
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

***“Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas
partindo-se de argila esmectítica proveniente
do Estado da Paraíba”***

Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira

**Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-
se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba**

KLEBERSON RICARDO DE OLIVEIRA PEREIRA

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Campina Grande,
em cumprimento às exigências para
obtenção do grau de Mestre.

Área de Concentração: ***Operações e Processos***

Orientadores: ***Prof. Dr. Meiry Gláucia Freire Rodrigues***
Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Díaz

Campina Grande – PB
Março – 2003



P436a Pereira, Kleberon Ricardo de Oliveira
2003 Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba / Kleberon Ricardo de Oliveira Pereira - Campina Grande: UFCCG, 2003.
95p.: ilust.
Inclui bibliografia
Dissertação (mestrado em Engenharia Química)
CCT/DEQ
1 - Argila Esmectítica - Indústria 2 - Argila - Ativação Ácida 3 - Argila Organofílica 4 - Argila - Descoramento 5 - Argila - Adsorção

CDU.679.861


Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba

KLEBERSON RICARDO DE OLIVEIRA PEREIRA

Dissertação defendida e aprovada, em 20 / 03 / 2003, pela banca examinadora constituída dos seguintes professores:

BANCA EXAMINADORA







Prof.^a Dr.^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues
(orientadora)



Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Díaz
(orientador)



Prof.^a Dr.^a Lisiane Navarro de Lima Santana
(examinadora externa)



Prof. Dr. Hervé Michel Laborde
(examinador interno)

Campina Grande – PB

Março – 2003

Dedicatória

A meus pais

Meus irmãos e sobrinha

A minha esposa e nossa sementinha

Agradecimentos

A Deus, por caminhar sempre ao meu lado.

A Prof^ª Dr^ª Meiry Gláucia Freire Rodrigues, que confiou em mim, dando-me a oportunidade de ser seu orientando, como profissional soube ser orientadora e de forma especial uma grande amiga.

Ao Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Díaz, que aceitou o trabalho em conjunto, orientando-me, sem o qual, não teríamos caminhado com sucesso e pela grande amizade.

Aos meus pais, Ednaldo e Dalva, que nunca mediram esforços para realização dos meus sonhos e que são o alicerce da minha vida.

Aos meus irmãos, Paula e Tiago, que sempre me deram carinho.

A minha esposa Zedna, por compreender todos os momentos de ausência, dando o apoio necessário e compartilhando grandes momentos.

Aos meus familiares, avós, tios e primos e em especial a minha nova família, a Zélia que é muito mais que uma mãe.

Aos inesquecíveis amigos, Renato e Lucimar, que mesmo distantes souberam valorizar uma verdadeira amizade e nunca terem esquecido os grandes momentos juntos.

As amigas de sempre, Andréa, Alfredina, Marina e Milene, por estarem ao meu lado e compartilharem de grandes emoções.

Aos amigos que aqui conquistei, Shefora, Renata, Wildemberg, Cassandra e muitos outros.

A Prof.^a Eliane Rolim, que representa o início em pesquisa.

A Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na pessoa do Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos, e as secretárias, Maria José Bezerra e Maricé Pereira, pelo profissionalismo e dedicação aos alunos.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, que passaram seus conhecimentos durante as disciplinas.

A minha turma de pós-graduação, onde compartilhamos dificuldades e expectativas, a Rucilana, Ester, Adriana, Arleide, Sebastião e Helano, pelos grandes trabalhos em equipe.

A todos os companheiros do LABNOV, alunos de graduação e pós-graduação, pelo companheirismo.

A todos que fazem o LMPSol, por terem me recebido com muito carinho e sempre estarem dispostos a ajudar.

A Marilda, Valquíria, Wilson, Herney, Kelly e Denise, que foram peças fundamentais na realização deste projeto.

Ao Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (PMJ/EPUSP), nas pessoas do Prof. Dr. Antônio Carlos Vieira e Prof. Dr. Samuel Joffoli.

Ao Laboratório de Processos Cerâmicos (PMJ/EPUSP), nas pessoas do Prof. Dr. Douglas Gouvêa e Paulo Jorge Brazão.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (PMJ/EPUSP), nas pessoas do Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin e Clarice Terui Kunioshi.

Ao Laboratório de Fotoquímica (PQI/EPUSP), nas pessoas do Prof. Dr. Roberto Guardani e Denise Chiozzini.

A Bentonit União Nordeste (BUN), pelo fornecimento da amostra.

A CAPES e CNPq, pelo auxílio financeiro.

A todos que de certa forma contribuíram na realização desta pesquisa.

Mensagem

“Quanto mais alto subimos, maior será a visibilidade, quanto maior a responsabilidade, maior o impacto das ações. Comparativamente, quanto mais avançado for o estudo, mais difícil será o exame”

Inelde Fernandes

RESUMO

As esmectitas são as argilas de maior utilização industrial, sendo considerado o mais interessante dos argilominerais. Todavia faz-se necessário submetê-las a tratamentos químicos para desenvolver suas potencialidades. A ativação de argilas bentoníticas com o uso de ácidos inorgânicos fortes consiste em processos para incrementar a sua capacidade adsorvente, com a finalidade de clarificar óleos vegetais, animais e minerais. Áreas contaminadas por poluentes orgânicos constituem uma grande preocupação. Para remediar essas áreas vários tipos de sorventes vêm sendo estudados, entre eles, têm recebido destaque as argilas organofílicas obtidas à partir de argilas esmectíticas e de sais quaternários de amônio, possuindo ao menos uma cadeia com 12 ou mais carbonos. A amostra utilizada é de argila esmectítica, proveniente da cidade de Boa Vista/PB (Jazida Primavera). Este trabalho foi realizado em duas etapas, para a 1ª parte foi realizada um tratamento químico com os ácidos clorídrico e sulfúrico (6M) com objetivo de utilizá-la no descoramento de óleos. A 2ª parte teve a finalidade de se obter argilas organofílicas para testá-las como sorventes de hidrocarbonetos. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicam que a ativação ácida nas condições utilizadas demonstrou eficiência no descoramento de óleo de soja e as argilas organofílicas obtidas mostraram capacidade na adsorção de hidrocarbonetos derivados do petróleo.

Palavras-chave: argila esmectítica, ativação ácida, argila organofílica, descoramento, adsorção.

ABSTRACT

Worldwide, smectitic clays, industrially also known as bentonites, find several different industrial uses, being the largest group in terms of use and the most interesting group of clays minerals. However, it is necessary to submit them to chemical treatments to develop their real potentialities. The activation of bentonites with the use of strong inorganic acids consists of processes to increase its adsorbent capacity, with the purpose of clarifying vegetable, animal, and mineral oils. Polluted areas by organic pollutants are of great concern. To remedy those areas, several types of sorvent materials have been studied. Among them, organoclays obtained from smectitic clays and quaternary ammonium salts, containing at least a 12-carbon chain between their layers, represent a featured promising material. The tested smectitic clay occurs in the city of Boa Vista, Paraíba State, Northeastern Brazil. This work was carried out in two steps: in the first part, a chemical treatment was performed with hydrochloric and sulfuric acids (6M), targeting the use of the clay in oil decolorization. The purpose of the second part was to test them as hydrocarbon sorvents. The obtained materials were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The results indicate that the acid activation, under the tested conditions, demonstrated efficient in the decolorization of soy bean oil, and showed capability for the adsorption of petroleum derived hydrocarbons.

Key-word: smectitic clay, acid activation, organoclay, decolorization, adsorption.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos	2
CAPÍTULO II – REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Argilas	4
2.2. Argilominerais	6
2.2.1. Propriedades dos principais argilominerais	7
2.2.2. Estrutura dos argilominerais	8
2.3. Aplicações	10
2.4. Grupos	15
2.4.1. Esmectitas	16
2.5. Bentonita	19
2.5.1. Bentonitas que incham e que não incham em água	23
2.5.1.1. Bentonitas que incham	23
2.5.1.2. Bentonitas que não incham	24
2.5.2. Usos industriais das bentonitas	25
2.5.3. Ocorrências de bentonitas	27
2.6. Interação entre argilas e poluentes	30
2.6.1. Interação entre minerais argilosos e poluentes inorgânicos	31
2.6.2. Interação entre minerais argilosos e poluentes orgânicos	32
2.6.3. Propriedades dos complexos mineral argiloso-molécula orgânica	33
2.7. Ativação ácida	33
2.7.1. Terras fuller	37
2.8. Argilas organofílicas	38
2.9. Caracterização	41
2.9.1. Difração de Raios-X (DRX)	42
2.9.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	44

2.9.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
CAPÍTULO III – METODOLOGIA.....	46
3.1. Materiais	46
3.1.1. Amostra	46
3.2. 1ª parte: Ativação ácida	46
3.2.1. Metodologia	46
3.2.2. Teste de descolorimento	48
3.3. 2ª parte: Preparação de argilas organofílicas	49
3.3.1. Sal quaternário de amônio.....	50
3.3.2. Metodologia I – método convencional.....	50
3.3.3. Metodologia II – método direto.....	52
3.3.4. Teste de inchamento de Foster	54
3.3.5. Teste de adsorção	54
3.4. Caracterização das amostras: natural, ativadas e organofílicas	55
3.4.1. Difração de Raios-X.....	55
3.4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho	55
3.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	56
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1. 1ª parte: Ativação ácida	57
a) Ativação ácida com HCl.....	57
4.1.1. Difração de Raios-X.....	57
4.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho	58
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	60
4.1.4. Descolorimento.....	61
b) Ativação ácida com H ₂ SO ₄	63
4.1.5. Difração de Raios-X.....	63
4.1.6. Espectroscopia na Região do Infravermelho	64
4.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	65
4.1.8. Descolorimento.....	66
4.2. 2ª parte: Argila organofílica	68
a) Sal quaternário de amônio Genamin CTAC-50.....	68
4.2.1. Difração de Raios-X.....	68

4.2.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho	69
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	71
4.2.4. Inchamento de Foster	73
4.2.5. Adsorção	75
b) Sal quaternário de amônio Arquad-B50	77
4.2.6. Difração de Raios-X	77
4.2.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho	78
4.2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura	80
4.2.9. Inchamento de Foster	81
4.2.10. Adsorção	82
CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS	84
5.1. Conclusões	84
5.1.1. 1ª parte: Ativação ácida	84
5.1.2. 2ª parte: Argilas organofílicas	85
5.2. Sugestões para pesquisas futuras	86
5.2.1. 1ª parte: Ativação ácida	86
5.2.2. 2ª parte: Argilas organofílicas	87
CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Análise química de argilas típicas	7
Tabela II – Reservas brasileiras de bentonita em 2000	27
Tabela III – Reserva e produção mundial da bentonita	29
Tabela IV – Principais estatísticas das bentonitas brasileiras	30
Tabela V – Porcentagem de descoramento de óleo de soja com amostra natural e ativada com ácido clorídrico.....	61
Tabela VI – Porcentagem de descoramento de óleo de milho com amostra natural e ativada com ácido clorídrico.....	62
Tabela VII – Porcentagem de descoramento de óleo de soja com amostra natural e ativada com ácido sulfúrico.....	67
Tabela VIII – Porcentagem de descoramento de óleo de milho com amostra natural e ativada com ácido sulfúrico.....	67
Tabela IX – Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste de inchamento de Foster	73
Tabela X – Dados de sorção para as amostras AOMC e AOMD	75
Tabela XI – Dados de sorção para as amostras AOMC2 e AOMD2.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – a. Tetraedro de SiO_4 ; b. folhas de tetraedros (os tetraedros de SiO_4 associam-se em arranjos hexagonais); c. octaedro em que o átomo coordenado pode ser Al, Fe ou Mg; d. folha de octaedros	9
Figura 2 – Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e folha de octaedros	10
Figura 3 – Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.....	17
Figura 4 – Representação do espaço interlamelar e da distância basal das argilas esmectíticas	19
Figura 5 – Estrutura cristalina da bentonita.....	21
Figura 6 – Representação esquemática da estrutura de uma bentonita.....	22
Figura 7 – Representação do cátion do sal quaternário de amônio na estrutura da bentonita.....	39
Figura 8 – Difração de raios-X por um retículo cristalino.....	43
Figura 9 – Fluxograma da metodologia da ativação ácida.....	47
Figura 10 – Fluxograma de preparação de argilas organofílicas pelo método convencional.....	51
Figura 11 – Fluxograma de preparação de argilas organofílicas pelo método direto.....	53
Figura 12 - Difractogramas da amostra natural e após ativação com HCl (6M) por 1 hora e 7 dias.....	57
Figura 13 – Espectros na região do infravermelho da amostra natural e após ativação com HCl (6M) por 1 hora e 7 dias.....	59
Figura 14 – Micrografias eletrônicas de varredura da argila bentonítica natural (a), ativada com HCl (6M) por 1 hora (b) e 7 dias (c).....	60

Figura 15 – Difratoogramas da amostra natural e após ativação com H_2SO_4 (6M) por 1 hora e 7 dias	63
Figura 16 – Espectros na região do infravermelho da amostra natural e após ativação com H_2SO_4 (6M) por 1 hora e 7 dias	64
Figura 17 – Micrografias eletrônicas de varredura da argila bentonítica ativada com H_2SO_4 (6M) por 1 hora (a) e 7 dias (b).....	65
Figura 18 – Difratoogramas da amostra natural e após tratamento com sal quaternário de amônio Genamin CTAC-50 pelos métodos de preparação convencional e direto	68
Figura 19 – Espectros na região do infravermelho da amostra natural e após tratamento com sal quaternário de amônio Genamin CTAC-50 pelos métodos de preparação convencional e direto.....	70
Figura 20 – Micrografias eletrônicas de varredura (a) argila bentonítica natural, (b) tratada com sal quaternário Genamin CTAC-50 pelo método convencional e (c) pelo método direto.....	72
Figura 21 – Inchamento de Foster da amostra tratada com o sal quaternário de amônio Genamin CTAC-50 através dos métodos de preparação convencional e direto.....	74
Figura 22 – Adsorção da amostra tratada com o sal quaternário de amônio Genamin CTAC-50 através dos métodos de preparação convencional e direto.....	76
Figura 23 – Difratoogramas da amostra natural e após tratamento com sal quaternário de amônio Arquad - B50 pelos métodos de preparação convencional e direto.....	77
Figura 24 – Espectros na região do infravermelho da amostra natural e após tratamento com sal quaternário de amônio Arquad-B50 pelos métodos de preparação convencional e direto.....	79
Figura 25 – Micrografias eletrônicas de varredura da amostra tratada com sal quaternário Arquad B-50: (a) pelo método de preparação convencional e (b) pelo método direto.....	80
Figura 26 – Inchamento de Foster da amostra tratada com o sal quaternário de amônio Arquad-B50 através dos métodos de preparação convencional e direto.....	81
Figura 27 – Adsorção da amostra tratada com o sal quaternário de amônio Arquad -B50 através dos métodos de preparação convencional e direto.....	83

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A evolução humana tem sido limitada ao uso de materiais disponíveis. A argila é um destes materiais e vem sendo utilizada há milhares de anos, principalmente na produção de produtos estruturais como tijolos e telhas. Entretanto, apenas no decorrer dos últimos cinquenta anos, foi que meios adequados de pesquisa científica tornaram possível seu estudo mais aprofundado.

Argilominerais são os minerais constituintes característicos das argilas, geralmente cristalinos. Quimicamente são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, sendo a estrutura dos argilominerais relativamente complicada.

As bentonitas são argilas amplamente utilizadas na indústria, sendo que suas aplicações estão associadas a sua capacidade como adsorventes e espessantes. Estas propriedades podem ser incrementadas por tratamentos térmicos e químicos.

A importância das argilas esmectíticas está refletida no seu largo uso em aplicações industriais e ambientais. A produção de bentonitas em 2000, apenas no Brasil, foi pouco mais de 3 milhões de toneladas [1]. Souza Santos [2] e Valenzuela Díaz et. al. [3] apresentam uma ampla listagem de suas aplicações, alguns exemplos são: a) como agente tixotrópico para perfuração rotativa de poços; b) agente aglomerante de areia de moldagem para fundição; c) em engenharia civil; d) como agente descorante de óleos vegetais, animais e minerais; e) na obtenção de argilas organofílicas; entre diversas outras aplicações.

A ativação ácida altera a estrutura cristalina, a composição química e as propriedades físicas das argilas, e é caracterizada por uma substituição inicial

de cátions interlamelares por H^+ , seguido pela dissolução das folhas octaédricas e tetraédricas e subsequente eliminação de cátions estruturais.

Argilas organofílicas, as quais são utilizadas como componentes de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo e em várias indústrias como as de cosméticos, adesivos, tintas, lubrificantes, entre outros, são preparadas a partir de sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) a dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas.

A abundância e o baixo custo das argilas naturais, agregados ao potencial que elas representam com propriedades adsorventes e como descorante de óleo, principalmente quando modificadas, resultam em atração científica e industrial.

1.1. Objetivos

Mediante o exposto, este trabalho tem como objetivo as seguintes etapas:

- 1) Caracterizar argila bentonítica natural proveniente da cidade de Boa Vista – PB, denominada de Bentonita Primavera.
- 2) Realizar tratamento químico, através de ativação ácida com HCl (ácido clorídrico) e H_2SO_4 (ácido sulfúrico) com concentração 6M, tempo e temperatura de reação de 1 hora e 7 dias à 90°C.
- 3) Medir, com as amostras ativadas, tanto pelo ácido clorídrico quanto sulfúrico, o poder descorante em óleos de soja e milho.
- 4) Obter argilas organofílicas com dois sais quaternários de amônio (cloreto de hexadecil trimetil amônio e cloreto de alquil benzil dimetil amônio), a

partir de dois métodos de preparação; efetuar a reação de troca com o carbonato de sódio à temperatura de 95-97°C e realizar o teste de inchamento de Foster em diferentes líquidos orgânicos.

- 5) Adotar uma nova metodologia para obtenção de argilas organofílicas, com a proposta de diminuir o tempo de preparação (que atualmente é realizado em três dias) para um dia, sem comprometer a eficiência e qualidade da amostra preparada.
- 6) Testar o uso das argilas organofílicas preparadas como sorvente de hidrocarbonetos.
- 7) Caracterizar as amostras, tanto natural, ativada e organofílica por: Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

CAPÍTULO II
REVISÃO DE LITERATURA

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Argilas

As argilas são rochas sedimentares formadas pela alteração dos silicatos de alumínio componentes de rochas, quer de origem magmática, metamórficas ou sedimentares. Os silicatos de alumínio mais abundantes são os feldspatos e as micas. É principalmente da decomposição desses minerais que resultam as grandes massas de argila que cobrem a superfície do solo e enchem as depressões dos terrenos [4].

Embora não aparente, os minerais específicos das argilas (os argilominerálias) são constituídos por minúsculos cristais que, unidos uns aos outros, formam grãos menores que 0,01mm e que podem ser reduzidos a dimensões coloidais por adição de água. Na determinação de sua composição química aparecem como elementos essenciais a sílica (SiO_2), e a alumina (Al_2O_3), além de óxidos de ferro (Fe_2O_3), magnésio (MgO), cálcio (CaO), sódio (Na_2O), potássio (K_2O) e outros, assim como quantidades variáveis de água de constituição [5].

Desde os primeiros tempos da história do homem, a argila sob a forma de lama ou sob a forma de tijolos de lama, misturada com folhas e seca ao sol, tem sido usada na construção de habitações [6] e na manufatura de vasos, estatuetas e outros artefatos [7]. Atualmente, em praticamente todos os campos industriais as argilas são utilizadas nos processos de fabricação ou servem como matérias-primas fundamentais ou alternativas [8].

Segundo Gomes [6] o termo argila é usado atualmente com vários sentidos: para o ceramista, a argila é um material natural que quando misturado com água, em quantidade adequada, se converte numa pasta plástica e que após secagem e queima adquire dureza de aço; para o petrologista, é um agregado quase sempre friável de partículas minerais muito

finas e não identificáveis ao olho nu; para o mineralogista, a argila designa mineral ou mistura de minerais em que dominam os chamados argilominerais que são silicatos hidratados em que podem participar cátions como Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , K^+ entre outros; apresentam estrutura essencialmente filitosa e granulometria muito fina; para os engenheiros civis são a parte do solo com granulometria inferior à malha 200 (0,075mm); ou simplesmente para o leigo, que argila ou barro é um material natural, que estando úmido "a bota se enterra e agarra ou onde escorrega".

Segundo Souza Santos [9] a argila é um material natural, terroso, de granulometria fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade, e rigidez depois de submetido a aquecimento adequado.

Os minerais constituintes essenciais das argilas são denominadas de argilominerais. Assim, as argilas são geralmente constituintes de algumas argilas especiais (que recebem nomes específicos como caulim e bentonita), também chamadas "argilas industriais", são matérias-primas para alguns segmentos das Indústrias de Processamento Químico e também são objeto de estudo da Engenharia Química, da Química e da Ciência e Tecnologia dos Materiais [8].

Souza Santos [9] caracteriza as argilas por:

- Serem constituídas essencialmente por argilominerais, geralmente cristalinos; podendo conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, gipsita, quartzo, aluminita, pirita e outros), matéria orgânica e outras impurezas.
- Possuir elevado teor de partículas de diâmetro equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$;
- Quando pulverizadas e umedecidas, tornam-se plásticas e após secagem são duras e rígidas e após queima (superior a 1000°C) adquirem dureza de aço;

- Possuir capacidade de troca de cátions entre 3 e 150meq/100g de argila.
- Um ou mais argilominerais e de minerais presentes, em maior ou menos proporção, como impurezas.

2.2. Argilominerais

Argilominerais são os minerais constituintes das argilas, geralmente cristalinos; quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos. Após moagem, formam com água uma pasta mais ou menos plástica, que endurece após a secagem ou após a queima [2].

Num argilomineral, os elementos mais freqüentes: oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio, no estado iônico, assemelham-se a esferas que se arranjam em modelos estruturais tridimensionais. Essas esferas são as unidades construtoras dos minerais argilosos e o seu arranjo pode fazer-se segundo sete modelos diferentes, donde a consideração de sete grupos sistemáticos nos minerais argilosos cristalinos [6].

A definição mais recente de argilomineral como um filossilicato é a seguinte: argilominerais pertencem à família dos filossilicatos e contêm folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição T_2O_5 ($T = Si, Al, Be...$) com os tetraedros ligados por três vértices comuns e com o quarto vértice apontando para qualquer direção. As folhas tetraédricas estão ligadas, na unidade estrutural, às folhas octaédricas ou a grupos de cátions coordenados ou a cátions individuais [10].

Os diferentes minerais constituintes das argilas são caracterizados não só pela composição química, mas também pelas cargas iônicas [11]. A Tabela I apresenta as composições químicas de minerais argilosos mais representativos.

Tabela I – Análise química de argilas típicas.

	Caolinita E.U.A	Montmorilonita França	Saponita E.U.A	Clorita E.U.A	Vermiculita Kenia	Sepiolita E.U.A	Paligorsquita Rússia	Atalpigita E.U.A
SiO ₂	46,90	51,14	44,00	23,68	34,04	54,83	51,17	55,03
Al ₂ O ₃	37,04	19,76	10,60	25,20	15,37	0,28	13,73	10,24
FeO ₂	0,65	0,83	tr.	-	8,01	0,45	1,55	3,53
FeO	-	-	-	-	-	-	0,30	-
MgO	0,27	3,22	24,30	26,96	22,58	24,51	6,40	10,49
CaO	0,29	1,62	2,00	0,28	-	0,55	2,89	-
K ₂ O	0,84	0,11	-	-	-	0,03	-	0,47
Na ₂ O	0,14	0,04	-	-	-	0,35	-	-
TiO ₂	0,18	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	-	14,81	12,60	-	} 19,93	8,18	10,29	9,73
H ₂ O+	12,95	7,99	6,20	11,70		10,47	13,24	10,13
Total	99,92	99,52	99,70	99,52	99,93	99,92	99,58	99,62

Fonte: Grim [12].

2.2.1. Propriedades dos principais argilominerais

Segundo Abreu [4], as propriedades dos principais argilominerais são:

➤ **Caulinita:** mineral branco, de partículas cristalinas em placas hexagonais, corresponde a fórmula química $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Estruturalmente é composta de camadas de silicato formada de um andar de tetraedros de silício e oxigênio e outro de octaedros de alumínio e hidroxilas unidos por fracas ligações de hidrogênio.

➤ **Montmorilonita:** mineral hidratado, de partículas muito finas, de fórmula teórica $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O \cdot nH_2O$, entre as várias admitidas, mas apresentando composição muito variável pela facilidade de substituição na rede espacial, podendo conter também FeO, CaO, Na₂O e K₂O.

- **Vermiculita**: silicato altamente hidratado de alumínio e de magnésio (podendo conter cálcio e níquel), apresentando-se em placas paralelas hexagonais. A fórmula atribuída à vermiculita é $4\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

- **Clorita**: nome inicialmente usado para indicar um grupo de silicatos hidratados de cor verde.

- **Sepiolita**: argilomineral magnesiano, é um material terroso ou fibroso, formado de silicato de magnésio hidratado, fórmula química $2\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2$ ou $4\text{H}_2\text{O}$.

- **Paligorsquita**: representa uma família de hidrossilicatos de estrutura fibrosa, formando séries isomórficas entre dois membros-limites: um limite aluminoso e outro magnesiano.

2.2.2. Estrutura dos argilominerais

As camadas dos argilominerais são constituídos por folhas que estruturalmente são de dois tipos: tetraedros ou octaedros. Na folha de tetraedros, Figura 1b, o cátion dominante é o Si^{4+} , mas o Al^{3+} o substitui freqüentemente e o Fe^{3+} ocasionalmente. A folha de octaedros, Figura 1d, pode ser vista como dois planos de oxigênios estreitamente empacotados com cátions ocupando os sítios octaédricos resultantes entre dois planos. Esses cátions são usualmente: Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} [13].

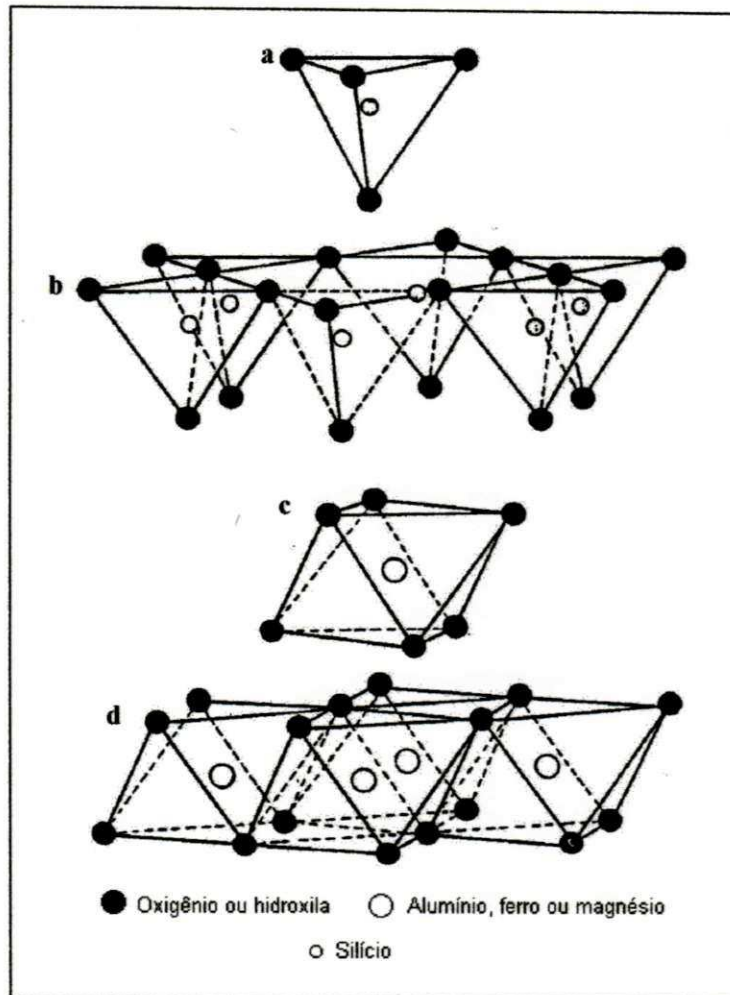


Figura 1 – a. Tetraedro de SiO_4 ; b. folha de tetraedros (os tetraedros de SiO_4 associam-se em arranjos hexagonais); c. octaedro em que o átomo coordenado pode ser Al, Fe ou Mg; d. folha de octaedros.

Fonte: Gomes [6].

O Comitê Internacional para o Estudo de Argilas [14] recomenda a seguinte subdivisão para os argilominerais cristalinos, em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelas e b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em dois grupos ou famílias: a) camadas 1:1 ou difórmicos e b) camadas 2:1 ou trifórmicos.

A nomenclatura 1:1 e 2:1 (Figura 2), se prende ao número de camadas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral [2].

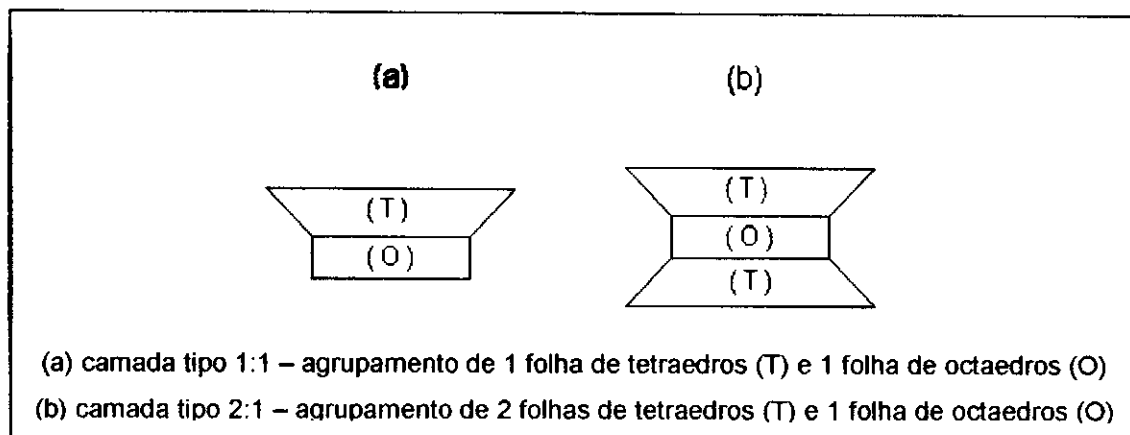


Figura 2 - Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros.

Fonte: Abreu [11].

2.3. Aplicações

A argila é uma das substâncias naturais de interesse industrial da maior importância e variados produtos se fazem com elas ou com a ajuda delas [15, 16]. Tem vasto campo de aplicação, desde o barro bruto impuro até as mais finas qualidades fornecidas pelas usinas de beneficiamento com pureza garantida por análises químicas, exames físicos e controles eletrônicos, e/ou com a sua superfície sendo quimicamente modificada, assim, a utilização das argilas na indústria é de grande valor econômico [4].

Algumas propriedades das argilas estão diretamente relacionadas com suas aplicações, e segundo Abreu [4], são elas:

- **Tamanho das partículas:** as argilas são constituídas por partículas diminutas fracamente agregadas, que se dispersam na água permitindo

a separação das partículas maiores (que sedimentam), das menores (que se mantêm em suspensão coloidal).

➤ **Plasticidade:** é a propriedade que têm as argilas, quando molhadas, de se deixarem moldar conservando as formas que lhe são dadas. A plasticidade aumenta com a fineza da argila e com a presença de matéria húmica.

➤ **Contração:** a argila contrai-se pela secagem em função da perda de água e conseqüentemente aproximação das partículas. O índice de contração varia com a natureza das argilas; as de partículas mais finas sofrem maior contração.

➤ **Refratariedade:** propriedade na qual a estrutura não é modificada. O ponto de fusão das argilas depende da sua constituição química. As argilas de alto ponto de fusão são chamadas refratárias e correspondem às de natureza caolínica; as montmorilonitas e as illitas têm mais baixo ponto de fusão.

➤ **Tixotropia:** as argilas coloidais dispersas na água, numa adequada concentração, adquirem o estado de gel, solidificando-se quando ficam em repouso; se sofrerem uma agitação, passam novamente ao estado de sol. Esse fenômeno está relacionado com as argilas de partículas extremamente finas do grupo das esmectitas e tem grande importância prática no preparo de lamas para uso em perfuração de poços de petróleo, destinadas a prevenir desabamentos das paredes do poço em perfuração e a conduzir os detritos de rochas para fora do poço e, ainda, para mantê-los em suspensão quando ocorrer uma paralisação da sondagem.

A utilização das argilas nas indústrias é de grande valor econômico, sendo as indústrias classificadas em:

- a) Extrativa mineral
- b) De transformação
- c) De construção civil
- d) De serviços de utilidade pública

Como matéria-prima, as argilas entram nas indústrias extrativas e nas indústrias de processamento químico (subdivisão da indústria de transformação) da seguinte forma:

➤ **Indústrias extrativas:** onde são extraídas como um minério comum, pelas técnicas usuais de mineração, e preparadas de modo adequado a produzir um produto acabado (argila beneficiada, lavada ou tratada) que servirá como matéria-prima às indústrias química de processo.

➤ **Indústrias de processamento químico:** utilizam as argilas como matéria-prima e as convertem em um produto acabado de propriedades específicas.

O grande número de usos industriais das argilas não é causa e sim a consequência de um conjunto de fatores que são específicos para as argilas e que outros minerais não os possuem simultaneamente [17], esses fatores são:

1. As argilas são constituídas por argilominerais, os quais compreendem vários grupos, que incluem diversas espécies mineralógicas.
2. As diversas espécies mineralógicas apresentam composições químicas diferentes, quer devido às estruturas cristalinas (silicatos de alumínio e/ou magnésio hidratados), quer devido às substituições isomórficas (Al^{3+} substituindo Si^{4+} e Fe^{2+} substituindo Mg^{2+}), quer devido aos cátions trocáveis (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , H_3O^+ , Fe^{3+} , Al^{3+}).
3. As diversas espécies mineralógicas apresentam propriedades físico-químicas variando numa faixa ampla de valores (capacidade de troca de

cátions entre 3meq/100g e 150meq/100g), baixa granulometria (peneira USS nº 325), de forma anisométrica das partículas (lamelar ou tubular-fibrilar) com a relação diâmetro/espessura ou comprimento/diâmetro variando numa faixa ampla de valores.

4. As argilas são rochas naturalmente divididas, sendo necessário para se obter a individualização das partículas apenas uma desagregação que é muito mais barata que a moagem.

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

6. São facilmente dispersáveis em água (e em outros solventes) podendo dar suspensões instáveis ou estáveis, com uma faixa ampla de propriedades reológicas.

Nenhum material extraído da terra tem tantas e tão variadas aplicações como as argilas. Na verdade, podem considerar-se como um dos minérios principais. Desde há mais de 10.000 anos o homem vem usando as argilas e para ela vai encontrando novas aplicações [6].

Os que usam a argila para fins comerciais reconhecem muitas espécies diferentes, tendo propriedades ligeiramente diferentes, cada uma delas sendo melhor apropriada para cada fim especial [15].

Grim [12], citado por Valenzuela Díaz et al. [8], baseado na definição de que argila é uma rocha constituída essencialmente por argilominerais, estabeleceu o seguinte princípio: *"o uso industrial de uma argila, em uma Indústria de Processamento Químico, é conseqüência da natureza e das propriedades do argilomineral que é componente essencial dessa argila, bem como dos cátions trocáveis da mesma"*.

Segundo Souza Santos [9], o Brasil possui atualmente indústrias que utilizam argilas de diversos tipos, suas grandes aplicações industriais são mencionadas a seguir:

➤ **Cerâmica:** *na fabricação de cerâmica vermelha, branca e material refratário.* A argila pode ser trabalhada facilmente e, após queima, a forma escolhida permanece e o objeto torna-se resistente, térmica e mecanicamente [6].

➤ **Borracha e plástico:** *utilizam as argilas como cargas e inertes.* Quando incorporadas a borracha conferem propriedades mecânicas superiores às da borracha vulcanizada sem carga [6].

➤ **Papel:** *utilizam as argilas como carga e cobertura.* Se na composição do papel entrasse só celulose, ele não permitiria boa impressão e reprodução devido à transparência e irregularidade da superfície e, estas deficiências são corrigidas pela incorporação de cargas ou enchimentos minerais e a adição de agentes ligantes. Num quilo de papel de revista entram cerca de 200g de caulim [6].

➤ **Metalúrgica:** *aglomerante de areias de moldagem.* Para a fundição de metais e para pelletização de minérios de ferro. A função do aglomerante é proporcionar ao molde resistência mecânica.

➤ **Inseticidas:** *diluyente primário e secundário.*

➤ **Óleos e derivados do petróleo:** *agente descorante de óleos.* Argilas especiais são usadas como componentes de catalisadores para craqueamento de petróleo para produção de gasolina e seu alto poder adsorvente é usado na clarificação de óleos minerais, vegetais e animais [6].

➤ **Sondagem de petróleo:** *agentes tixotrópicos*. Em fluidos para a perfuração de poços.

➤ **Agricultura:** *adsorvente*. Os minerais argilosos do solo adsorvem fácil e rapidamente minerais livres que estando debilmente fixados, podem ser facilmente trocados por outros com maior valor para as plantas [6].

➤ **Outros usos** [4]: tem ainda largo emprego na fabricação de pigmento e de sulfato de alumínio; como cargas em tintas e diversos produtos calcinados; em fundição; na arte.

Desde os tempos mais antigos, a argila é um dos materiais mais utilizados pelo homem [18]. Atualmente, várias áreas da Ciência têm as argilas como um dos seus objetivos de estudos [8].

2.4. Grupos

Segundo Valenzuela Díaz et al. [8] os argilominerais são classificados em grupos, em função quer da composição química, quer das características da estrutura cristalina, isto é, como se organizam as diferentes celas unitárias. Assim, têm-se os seguintes grupos, com alguns exemplos de argilominerais pertencentes aos mesmos:

a) Grupo da caulinita: caulinita e haloisita;

b) Grupo das serpentinas: amianto crisotila, antigorita;

c) Grupo do talco-pirofillita: talco e pirofillita;

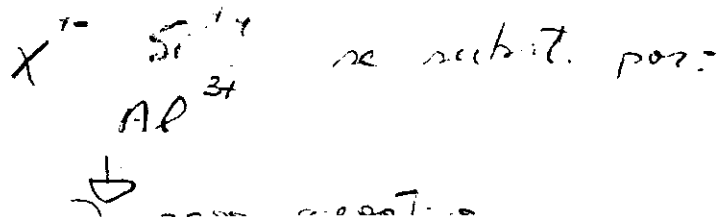
d) Grupo das micas: mica moscovita; sericita e illita; biotita; lepidolita;

- e) Grupo das esmectitas: montmorilonita propriamente dita; saponita; nontronita; hectorita; sauconita; beidelita e volconsoíta
- f) Grupo das vermiculitas: macro-vermiculitas;
- g) Grupo das cloritas: não tem uso industrial;
- h) Grupo da paligorsquita (ex-atapulgita)/sepiolita: ambos argilominerais-paligorsquita e sepiolita;
- i) Camadas mistas: illita-montmorilonita e montmorilonita-vermiculita.
- j) Mineralóides: não tem uso industrial.

2.4.1. Esmectitas

Esmectita é o nome de um grupo de alumino-silicatos de sódio, cálcio, magnésio, ferro, potássio e lítio, que inclui os argilominerais: montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, beidelita e volconsoíta. A rocha na qual esses argilominerais são dominantes é chamada de bentonita [19]. É comum encontrar-se esmectitas em mistura com outros argilominerais (illita, microvermiculita) ou em argilominerais interestratificados como illita/montmorilonita [20].

São minerais hidratados, de partículas muito finas, de fórmula teórica para a meia cela unitária $M^{x+y} (Al_{2-y}Mg_y) (Si_{4-x}Al_x)O_{10} \cdot (OH)_2$ (n-água interlamilar), onde M^+ é cátion monovalente e $(x-y)$ e $(x+y)$ variam entre 0,3 e 0,5. Apresentam composição muito variável pela facilidade de substituição na rede espacial, tendo-se substituições isomórficas tetraédricas, por exemplo os Si^{4+} sendo substituídos por Al^{3+} ou substituições octaédricas, com, por exemplo Al^{3+} sendo substituído por Mg^{2+} [2]. Essas substituições isomórficas provocam uma densidade de carga negativa na superfície dos argilominerais



esmectíticos, a qual é compensada pelos cátions interlamelares, situados entre os cristais (camadas) dos argilominerais esmectíticos (ver Figuras 3 a 6). Os tipos e porcentagens de cada um desses cátions que constituem a população catiônica interlamelar ditam, geralmente, as propriedades físico-químicas e tecnológicas das argilas esmectíticas.

Os argilominerais deste grupo são constituídos por duas folhas de tetraedros, com uma folha central de octaedros, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas [9]. A Figura 3 mostra o diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.

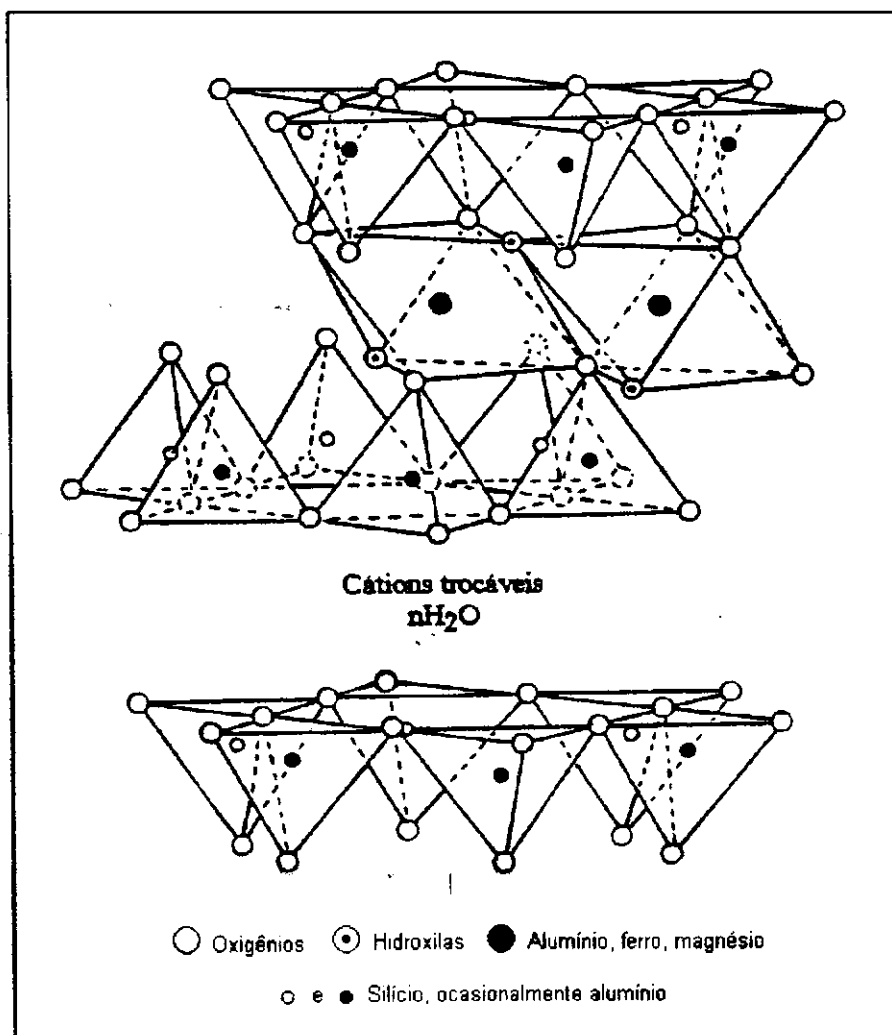


Figura 3 - Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.
Fonte: Valenzuela-Díaz [3].

As esmectitas sódicas, isto é, contendo o sódio como cátion interlamelar preponderante, são as de maior utilização industrial. Os usos industriais das argilas dependem dos cátions trocáveis existentes, sendo necessária para utilização de fluidos de perfuração em poços de petróleo, a presença do sódio como cátion predominante. Quando a argila não é, na sua forma natural predominantemente sódica (como as bentonitas norte-americanas de Wyoming) isso pode ser conseguido por meio de reação química de dupla troca, reversível, usando-se o carbonato de sódio [21].

Quando estes argilominerais são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, entra água e o espaçamento basal aumenta: nessas condições, os cátions interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica [9].

O grupo das esmectitas é considerado o mais interessante dos argilominerais. É um grupo de minerais dioctaédricos ou trioctaédricos (por cela unitária existem 6 posições octaédricas passíveis de serem ocupadas, quando todas são ocupadas temos os argilominerais octaédricos, quando 2/3 das posições são ocupadas os dioctaédricos), todos possuindo a capacidade de expandir a sua estrutura (camadas tipo 2:1), aumentando o espaço interlamelar e conseqüentemente a distância basal (d_{001}) (Figura 4). A expansão (ou inchamento) ocorre quando água ou algum composto orgânico como etilenoglicol, penetram no espaço interlamelar [11].

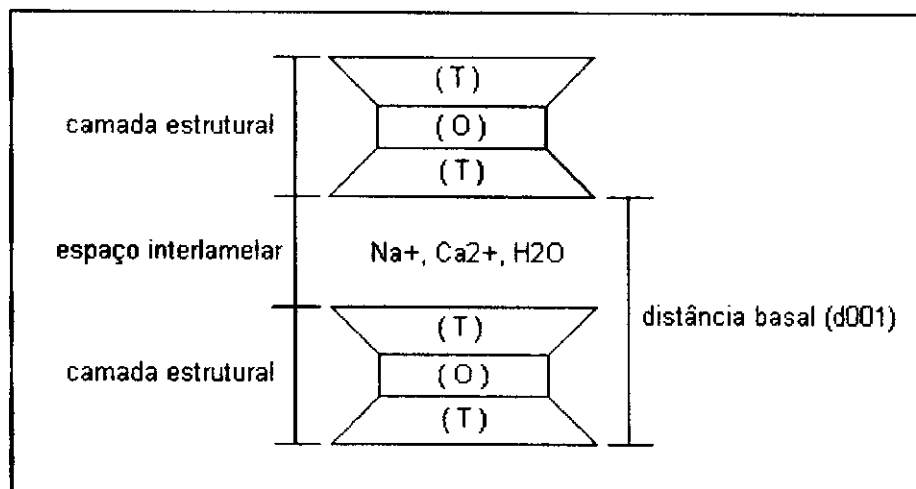


Figura 4 - Representação do espaço interlamelar e da distância basal das argilas esmectíticas.

Fonte: Abreu [11].

O inchamento ou expansão das esmectitas é, quase que certo, devido à sua carga da camada relativamente baixa. Talvez a causa principal é que não exista uma atração grande o suficiente dos cátions interlamelares para manter as camadas juntas. Mas em contradição a essa sugestão está a observação de que pirofilita, sem nenhuma carga na camada, não apresenta nenhuma expansão. Talvez as camadas se expandam porque os cátions interlamelares são atraídos mais pela água do que pela carga relativamente pequena das camadas. Na presença de água, o comportamento de inchamento é uma função tanto do tamanho quanto da carga dos cátions interlamelares presentes [13].

2.5. Bentonita

Os povos antigos aprenderam muito cedo que materiais argilosos não só serviam para fins cerâmicos. Argilas do tipo montmorilonítico foram bastante usadas para confecção de tintas, cosméticos e desengordurantes de utensílios domésticos, lãs e roupas. Existem referências de vários povos, principalmente

egípcios, gregos e romanos que já mineravam argilas para atender a estas finalidades [5].

Atualmente, definiu-se bentonita como sendo uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas (montmorilonita propriamente dita; beidelita; nontronita; saponita; sauconita; volconscoita; hectorita), não importando qual seja a origem geológica; essa definição substituiu a antiga que vinculava à alteração de cinzas vulcânicas ácidas [22].

Uma definição mais restrita é fornecida por Souza Santos [23], uma argila esmectítica que tenha, ou que nela possam ser desenvolvidas propriedades, que as permitam ter usos tecnológicos análogos as bentonitas tradicionais estrangeiras (caso da bentonita de Wyoming, EUA) ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade, pode ser chamada bentonita, não importando se é ou não originária de cinzas vulcânicas ácidas.

São argilas de granulação muito fina, compostas por minerais do grupo das esmectitas [2], dotadas de alto teor de matéria coloidal. O nome abrange um grupo de argilas de propriedades semelhantes, de grande capacidade de adsorção, mas não uma espécie definida [4]. A Figura 5 mostra, assim como a Figura 3, a estrutura cristalina dos argilominerais esmectíticos, constituintes essenciais das bentonitas.

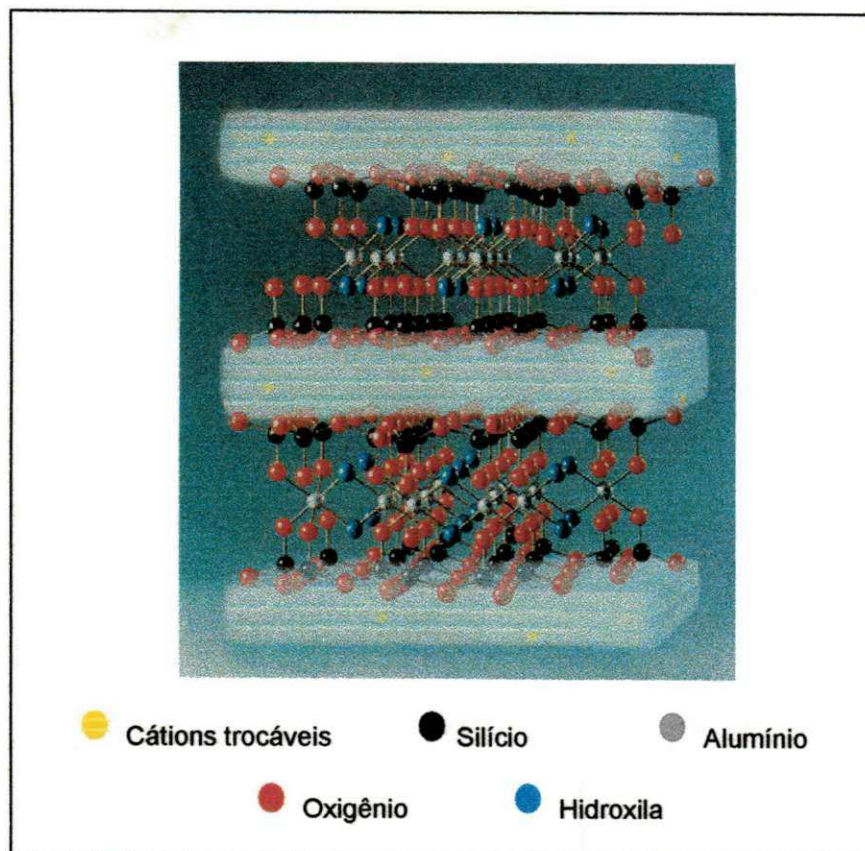


Figura 5 - Estrutura cristalina da bentonita.

Fonte: Rodrigues-Franco modificada por José [24].

Seu nome foi dado em função do depósito descoberto em folhelhos argilosos do Fort Benton, Wyoming (EUA), onde essa argila foi pela primeira vez caracterizada como um tipo especial [9]. Apresentam aspecto de cera, podem ser cortadas em finas fatias; molhadas adquirem uma untuosidade semelhante a do sabão molhado [4].

Segundo Abreu [4], as argilas bentoníticas possuem alta capacidade de adsorção e alto teor de matéria coloidal ou, ainda, grande possibilidade de ativação. Tem composição química muito variável e suas aplicações são numerosas. Todos os tipos de bentonita têm alguns ou vários argilominerais do grupo da esmectita, com, geralmente, montmorilonita como argilomineral predominante [2].

Os minerais do grupo das esmectitas são os componentes principais das chamadas bentonitas e as argilas que os contêm são comumente designadas por argilas esmectíticas ou bentoníticas [5].

Os tipos de bentonitas mais frequentes, segundo Valenzuela Díaz et al. [22] são:

- a) Homocatiônica em sódio (Wyoming, USA)
- b) Homocatiônica em cálcio (Mississippi, USA)
- c) Policatiônicas (a maioria das ocorrências, como é o caso Boa Vista/PB).

A estrutura dos argilominerais esmectíticos é formada por folhas de tetraedros de SiO_4 (onde o silício pode ser substituído geralmente por alumínio) intercaladas por uma folha de octaedros (onde o alumínio pode ser substituído por magnésio, ferro, zinco, lítio e outros). Estas variações na composição da célula unitária são responsáveis pela existência dos diferentes argilominerais deste grupo, formando, frequentemente, séries isomórficas contínuas como montmorilonita-nontronita-beidelita e saponita-hectorita [5]. A Figura 6 apresenta mais um esquema da estrutura dos argilominerais esmectíticos.

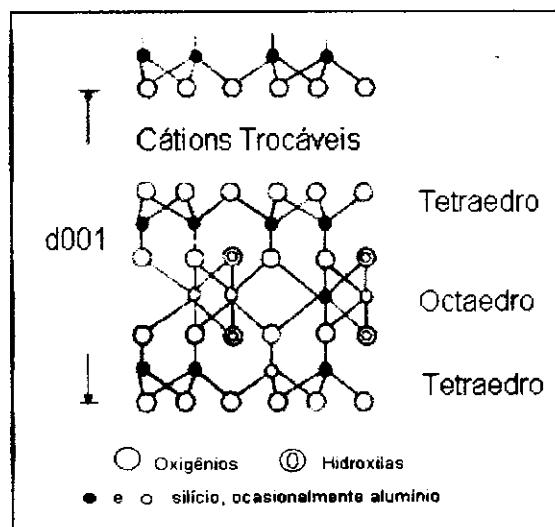


Figura 6 - Representação esquemática da estrutura de uma bentonita.

Fonte: José [24].

bentonita que incha apresenta como cátion de troca o sódio e revela grande tixotropia, tendo amplo uso industrial [6].

As argilas esmectíticas que incham em água, quando expostas à umidade atmosférica adsorvem água, apenas até a quantidade correspondente a uma camada monomolecular de água em torno de cada partícula. Em meio aquoso, a argila adsorve continuamente várias camadas de moléculas de água, inchando e aumentando de volume, essa adsorção contínua promove o desfolhamento das partículas proporcionando às argilas esmectíticas, que incham em água, os seus usos tecnológicos exclusivos típicos [25].

2.5.1.2. Bentonitas que não incham

Podem ter a composição mineralógica das bentonitas que incham, diferindo nos cátions trocáveis [2], predominantemente Ca^{2+} e Mg^{2+} , e ainda por não evidenciar tixotropia. Embora haja usos que são comuns a ambos os tipos de bentonita, existe um uso que é específico do tipo que não incha e que parece ser consequência do cálcio ou magnésio serem os cátions trocáveis [6]. Por tratamento com ácidos inorgânicos concentrados, estas bentonitas produzem argilas ativadas, que são utilizadas no descoramento ou branqueamento de óleos e gorduras minerais, vegetais e animais [2].

A troca do sódio por cálcio ou magnésio em uma bentonita sódica destrói a propriedade de inchar e dispersar espontaneamente em água, além da tixotropia. A argila, em dispersão aquosa, sedimenta e permanece precipitada ou floculada, não formando géis tixotrópicos (isto é, não mais defloculam espontaneamente em água).

As argilas esmectíticas que não incham em água não têm sódio (nem lítio) como cátion interlamelar preponderante. As argilas esmectíticas preponderantemente cálcicas (por exemplo), quando expostas à umidade atmosférica adsorvem água até uma quantidade correspondente a três

camadas moleculares; em meio aquoso, a adsorção de mais camadas de moléculas de água não ocorre; não se dá o desfolhamento acentuado das partículas e estas precipitam rapidamente em dispersões aquosas [25].

2.5.2. Usos industriais das bentonitas

Segundo Souza Santos [2], importantes e diversificadas são as aplicações tecnológicas e industriais das argilas bentoníticas. Entre os seus vários usos temos:

- 1) Agente tixotrópico de fluidos para perfuração rotativa de poços.
- 2) Agente aglomerante de areias de moldagem para fundição.
- 3) Como fase dispersa em suspensão aquosa para faceamento de moldes para fundição de metais.
- 4) Em engenharia civil:
 - a) Aditivo para cimentos, concretos e argamassas.
 - b) Agente compactante para cascalhos e solos.
 - c) Impermeabilizante para barragens e canais.
 - d) Trabalhos de fundação em estacas.
 - e) Emulsões asfálticas.
- 5) Após ativação, como agente descorante de óleos e gorduras vegetais, animais e minerais.
- 6) Em catálise, como constituinte de catalisadores para craqueamento de petróleo.
- 7) Como bentonitas organofílicas:
 - a) Na preparação de lacas termo-resistentes.
 - b) No espessamento de tintas.
 - c) No espessamento de diluentes e solventes de tintas.
 - d) Em massas de moldagem, em vernizes refratários, ceras, resinas e fluidos hidráulicos.
- 8) Em pesticidas, como veículo e diluente.
- 9) Em cerâmica e esmaltes, como agente plastificante ou suspensor.

- 10) Em pelotização de minérios, como aglomerante.
- 11) Em borrachas e polímeros, como agente estabilizador e espessador.
- 12) Em papel, para prevenir aglomeração de polpa, de ceras e resinas; prevenir o endurecimento de tecidos e fios, aumentar a retenção de pigmentos e homogeneizar sua distribuição.
- 13) Na clarificação industrial de água, vinho, cidra, cerveja, vinagre, caldo de cana, licores e mel, como adsorvente.
- 14) Nos fertilizantes, como agente estabilizador e suspensor.
- 15) Na alimentação animal, na aglomeração e extrusão de várias espécies de alimentos para obtenção de rações granuladas funcionando como lubrificante da extrusão.
- 16) Na cobertura de sementes vegetais, para proteção, melhor facilidade de plantio e melhor aderência dos fertilizantes.
- 17) Em campos de limpeza e polimento e em sabões, como agente ligante, detergente e gelificante.
- 18) Em extintores de incêndio de florestas, como elemento retentor de umidade.
- 19) Agente dessecante, por causa da grande adsorção de água.
- 20) Agente adsorvente de íons radioativos de águas refugadas.
- 21) Indústria de lápis, como ligante na fabricação de minas de diversas cores.
- 22) Indústria farmacêutica, como espessador e aglomerante de remédios.
- 23) Na proteção de contatos de eletrodos, como retentor de umidade, por exemplo, em eletroencefalogramas.
- 24) Em eletrodos de solda, como ligante.
- 25) Em adesivos, como espessador.
- 26) Na indústria de isolantes, como agente ligante.
- 27) Em cosméticos, pós e cremes de beleza, como aglomerantes, espessantes ou absorventes.
- 28) Em pomadas para proteção de partes do corpo de gases tóxicos e irritantes.

2.5.3. Ocorrências de bentonitas

O Brasil possui depósitos de bentonita policatiônica na Paraíba, no Paraná (Carmópolis e Ponta Grossa), São Paulo (Franca e Iguape), Minas Gerais (Sacramento), Piauí (Oeiras) e Bahia (Vitória da Conquista) [22]. A Tabela II apresenta as reservas brasileiras de bentonita registradas até o ano de 2000.

Tabela II - Reservas brasileiras de bentonita em 2000.

Unidades da Federação - Municípios -	Quantidade (t)		
	Medida	Indicada	Inferida
Bahia	3.704.192		
Vitória da conquista	3.704.192		
Minas gerais	83.837	102.049	66.750
Sacramento	83.837	102.049	66.750
Paraíba	18.762.749	4.481.263	463.977
Boa Vista	333.427		
Campina Grande	10.276.322	4.481.263	463.977
Cubati	8.153.000		
Piauí	8.561.528	3.425.022	2.098.397
Guadalupe	8.561.528	3.425.022	2.098.397
São Paulo	10.047.815	32.640.000	23.000.000
Pindamonhangaba	1.049.788	30.000.000	23.000.000
Taubaté	4.647.256	2.640.000	
Tremembé	4.350.771		
Total	41.160.121	40.648.334	25.629.124

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro [27].

No Nordeste brasileiro, na Província Estrutural Borborema, com uma superfície de aproximadamente 380.000Km², que se estende do Estado de

Sergipe ao Estado do Ceará, englobando várias ocorrências sedimentares, são registradas importantes ocorrências de argilas esmectíticas da Formação Campos Novos. Os depósitos sedimentares que contêm argilas esmectíticas nos sítios de Bravo, Lajes e Juá, distrito de Boa Vista, estão localizados a 60Km do município de Campina Grande no Estado da Paraíba [28].

Segundo o DNPM [1], estimativas feitas, ainda, no início da década de noventa, pelo Bureau of Mines dos Estados Unidos, avaliaram em cerca de 1,36 bilhões de toneladas as reservas de bentonita; com os EUA participando com mais da metade deste total, a ex-URSS com aproximadamente 17,0%, e a América do Sul com menos de 2,0%. Estatísticas em nível de reservas não são disponíveis, exceção dos Estados Unidos onde estimou-se uma reserva da ordem de 120 milhões de toneladas, a qual corresponde a parcela de recurso econômico explorável na época de sua determinação.

No Brasil, em 2000, as reservas de bentonita totalizaram cerca de 39 milhões de toneladas, das quais 80,0% são reservas medidas. No Estado da Paraíba, nos municípios de Boa Vista e Cubati, estão concentrados 62,0% das reservas nacionais e em São Paulo, municípios de Taubaté e Tremembé, 28,0%, ficando os 10,0% restantes nos Estados da Bahia, Minas Gerais e Paraná. No tocante à produção mundial, a única estatística disponível preliminar é referente aos Estados Unidos da América, com uma produção da ordem de 4,0 milhões de toneladas de bentonita/ano. Ficando o Brasil entre os dez principais produtores [1].

A Tabela III apresenta as reservas e a produção mundial de bentonitas dos principais países.

Tabela III - Reserva e produção mundial da bentonita.

Discriminação	Reservas (t)	Produção (10 ³ t)			
		2000 ^(p)	1999 ^(r)	(%)	2000 ^(p)
Países					
Brasil ^(r)	39.000.000	296,5	2,96	312,2	3,12
Estados Unidos	120.000.000	4.070,0	40,70	4.080,0	40,80
Rússia, Grécia, Itália, Alemanha, Japão	-	...	-
Turquia, Índia, Espanha, Reino Unido	-	...	-
Outros	-	...	-
Total	...	10.000	100,0	10.000 ^(e)	100,0

Fonte: DNPM [1].

Notas: (p) Preliminar, (e) Estimado, (r) Revisado, (...) Não disponível

Durante a década de 90, confirmando uma tendência que se declinava já no final dos anos 80, os níveis de produção caíram para cerca de 170 e 140 mil t de minério bruto e beneficiado, respectivamente. Entretanto, entre os anos de 1997 e 1998, o processo vinha se invertendo de forma que a produção beneficiada representava o dobro, praticamente, da produção bruta. A Paraíba tem sido o principal estado produtor desse bem mineral, tanto bruto quanto beneficiado, onde hoje atuam nove empresas operando cerca de quatorze minas [1].

Em 2000, a quantidade de bentonita bruta e beneficiada produzida no Estado da Paraíba representou 96,0% do total da produção brasileira, sendo a parcela restante, 4,0%, produzida no Estado de São Paulo. No segmento de processamento, além do beneficiamento simples de desintegração, homogeneização e secagem, é realizada a ativação, pela adição do carbonato de sódio (barrilha) transformando-se bentonita, naturalmente cálcica em sódica. A empresa paraibana BUN (Bentonit União Nordeste) responde por 74,0%, a BENTONISA com 9,1%, a DRESCON com 3,9%, e a DOLOMIL com 3,3%, da produção beneficiada nacional [1].

Em termos de consumo, segundo o DNPM [1], nos anos 80 variou de 200 mil t, no início do período, para cerca de 150 mil antes do meado da década, estabilizando-se, a partir de então, em torno de 180 mil toneladas até o

final deste período. Para a década de 90, as informações disponíveis indicam comportamento semelhante ao verificado nos anos 80, no entanto, estimativas feitas a partir do nível de crescimento da indústria brasileira, apontaram um consumo interno, para o final da década de 90, de cerca de 250.000 t. Em 2000, o consumo brasileiro de bentonita, reflete o nível de atividade da indústria, sendo que, nos últimos três anos, a fundição tem absorvido em torno de 45,0% do consumo total, enquanto que o segmento de pelletização de minério de ferro absorve aproximadamente 30,0%, e a atividade de perfuração de poços de petróleo e de captação de água, indústria química e farmacêutica e clarificantes, respondem cerca de 25,0% desse consumo.

A Tabela IV mostra um resumo das principais estatísticas sobre a produção, importação e exportação de bentonitas brasileiras.

Tabela IV - Principais estatística das bentonitas brasileiras.

Discriminação			1998^(r)	1999^(r)	2000^(p)
Produção:	In Natura	(t)	264.303	296.489	312.132
	Beneficiada	(t)	220.000	274.623	273.975
	Comercializada	(t)	154.855	195.006	273.878
Importação ⁽¹⁾ :	Bruta/Beneficiada	(t)	52.402	66.898	83.508
		(US\$-FOB)	8.150.017	8.364.402	9.042.000
Exportação ⁽²⁾ :	Bruta/Beneficiada	(t)	357	178	229
		(US\$-FOB)	53.883	49.691	51.000
Consumo Aparente ⁽³⁾ :	Beneficiada	(t)	272.047	314.343	357.156
Preços Médios:	In Natura	(R\$/t)	8,00	8,00	8,00
	Beneficiada	(R\$/t)	100,00	100,00	100,00

Fonte: DNPM [1].

Notas: (1) Anuário Min. Brasileiro, (2) Anuário Min. Brasileiro, (3) Produção beneficiada + importação - exportação, (p) Preliminar, (r) Revisado

2.6. Interação entre argilas e poluentes

O termo poluente é considerado como qualquer composto que num determinado ambiente possa ser deletério para os sistemas biológicos existentes. Entre os materiais considerados poluentes da água, ar e solo merecem referência os seguintes: pesticidas, metais pesados, hidrocarbonetos halogenados, isótopos radioativos e certos gases [6].

Nas duas últimas décadas a interação entre argilas e poluentes, intimamente ligada à química de superfície dos minerais argilosos tem vindo a interessar um número cada vez maior de investigadores, dada a sua reconhecida importância para os sistemas naturais [6].

A consequência da adsorção destes compostos pelas argilas, segundo Gomes [6], é muito importante para os sistemas naturais. Se os pesticidas, por exemplo, são adsorvidos, a sua bioatividade sofre uma redução, uma carga mais elevada de pesticida é necessária para satisfazer o controle biológico pretendido.

Gomes [6] faz uma relação entre os poluentes orgânicos e inorgânicos, destacando a seguir:

2.6.1. Interação entre minerais argilosos e poluentes inorgânicos

Dos poluentes inorgânicos, merecem destaque certos cátions metálicos (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}), certos isótopos radioativos (Pu, Cs, Sr), alguns ânions (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , NO_3^-) e gases (SO_2 , CO, NO, NO_2 , O_3).

A interação entre minerais argilosos – metais podem ser das seguintes formas:

- a) Adsorção de íons metálicos por simples processo de troca catiônica.
- b) Retenção de metais pesados e de transição na superfície dos minerais argilosos via precipitação de compostos insolúveis, particularmente sob a forma de hidróxidos.
- c) Incorporação de polímeros de hidróxidos de Al^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} ou de outros íons metálicos nos espaços interlamelares de minerais argilosos do tipo 2:1 com estrutura expansiva.

- d) Penetração nas posições octaédricas livres ou por substituição atômica isomórfica de determinados cátions (por ex.: Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) e conseqüente neutralização de cargas elétricas.

2.6.2. Interação entre minerais argilosos e poluentes orgânicos

Entre os compostos orgânicos que podem ser adsorvidos ou interagir com os minerais argilosos figuram os seguintes: pesticidas, espécies aromáticas provenientes de certas atividades industriais, compostos de flúor em aerossóis, etc. A adsorção ou interação depende da estrutura e propriedade do poluente assim como da natureza dos minerais argilosos e dos seus cátions de troca e pode processar-se de acordo com os seguintes mecanismos:

- a) Adsorção preferencial dos cátions orgânicos aos cátions inorgânicos, por motivo das maiores dimensões e dos elevados pesos moleculares dos cátions orgânicos.
- b) Protonação de compostos orgânicos, adsorvidos nas superfícies dos minerais argilosos, embora neutros ao pH ambiente.
- c) Coordenação ou íon-dipolo que se verifica em compostos com N, S e O que têm pares de elétrons que podem ser cedidos a cátions de troca eletrofílicos, formando complexos nas superfícies dos minerais argilosos.
- d) Ligação hidrogênio que pode atuar de três modos distintos: entre moléculas de água que solvatam cátions e grupos funcionais como o grupo carbonilo de certas moléculas orgânicas; entre grupos funcionais como o grupo amino e oxigênio situado em superfícies exteriores dos minerais argilosos ou entre duas moléculas de espécies orgânicas adsorvidas nos minerais argilosos.

2.6.3. Propriedades dos complexos mineral argiloso – molécula orgânica

Os poluentes orgânicos, no meio ambiente, são adsorvidos pelos minerais argilosos de solos e sedimentos. As respectivas moléculas orgânicas são hidrofóbicas e, portanto, sem afinidade para as superfícies hidrofílicas dos minerais argilosos. Mas o caráter hidrofílico dos minerais argilosos pode ser alterado para hidrofóbico e organofílico se os cátions inorgânicos trocáveis forem substituídos por cátions orgânicos. Tudo isto sugere que nos sistemas naturais, os complexos argila – moléculas orgânicas podem atuar como meios adsorventes para alguns compostos orgânicos poluentes.

2.7. Ativação ácida

O processo de ativação é o tratamento químico aplicado a certos tipos de argilas para desenvolver a capacidade para adsorver impurezas em óleos e gorduras vegetais, animais e minerais [28].

As argilas utilizadas como matéria-prima para a obtenção de argilas ativadas por ácidos são argilas que, no estado natural, têm, geralmente, um poder descorante muito baixo, mas que desenvolvem um elevado poder descorante pelo tratamento com ácido [20].

Algumas argilas após serem ativadas quimicamente com ácidos, adquirem propriedades catalíticas e adsorptivas, e são empregadas industrialmente como catalisadores, suportes catalíticos e adsorventes [30].

A ativação ácida serve para transformar a montmorilonita em montmorilonita ácida pela substituição do sódio, potássio, cálcio (e talvez magnésio) pelo cátion-hidrogênio ou hidroxônio e para reduzir o teor de magnésio, 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, isto é, a área externa total das

partículas de argila por unidade de massa e, também, a porosidade aparente das argilas [31].

A ativação ácida altera a estrutura cristalina, a composição química e as propriedades físicas das argilas, promove uma dissolução parcial da esmectita e é caracterizada por uma substituição inicial de cátions interlamelares por H^+ , seguido pela dissolução das folhas octaédricas e tetraédricas e subsequente eliminação de cátions estruturais [10, 32, 33].

Ativação das argilas esmectíticas pela ação de ácido é uma técnica muito utilizada na indústria para aumentar tanto a sua capacidade catalítica como adsorvente e descorante. Tendo sido observado, que a atividade catalítica dos produtos resultantes eleva-se ao aumentar-se a intensidade do tratamento até um certo limite, o que indica que estes materiais atingem uma transformação ótima em sua composição química e características estruturais, que lhe conferem a atividade máxima. Este estado ótimo depende de certas variáveis como, natureza e concentração do ácido, tempo de reação, temperatura de processo, relação argila/volume de líquido e tamanho de partícula. Sendo o ácido sulfúrico e o clorídrico os mais empregados na ativação das esmectitas [34].

Elas são largamente usadas em indústrias de papel, óleo mineral, na produção de ácido sulfúrico, indústria de alimentos, como também na área de materiais de limpeza [35]. Em termos de consumo, o uso mais importante de argilas ativadas é na purificação, branqueamento e estabilização de óleos vegetais [7].

As argilas tem sido usadas como materiais descorantes desde os tempos bíblicos [2] e dois tipos são usadas pela indústria para o descoramento de óleos, gorduras e graxas vegetais, animais e minerais: terras fuller e argilas esmectíticas atacadas com ácidos inorgânicos fortes.

O ataque ácido também abre as bordas das lamelas dos argilominerais e a área específica pode apresentar um aumento significativo com relação à da argila não tratada. Após filtragem, lavagem e desagregação ou moagem a argila tratada pode apresentar uma grande capacidade adsorvente [36, 37].

Dombrowsky e Henderson [38] mostraram a seguinte lista das mudanças que os cristais das argilas esmectíticas sofrem na ativação com ácidos fortes:

- a) As bordas dos cristais se abrem e os cátions Al^{3+} e Mg^{2+} das camadas octaédricas ficam expostos ao ácido e se tornam solúveis.
- b) A área de superfície, dos poros, aumenta.
- c) O grau de cristalinidade do argilomineral, tentativamente avaliado pela intensidade do pico (d_{001}), na análise por difração de raios-X, se reduz.
- d) A área específica da esmectítica aumenta até um máximo e depois diminui com a continuação do tratamento.

Os seguintes fatos estão experimentalmente bem definidos [38, 39, 40] para os produtos de esmectitas Ca/Mg atacadas com HCl ou H_2SO_4 :

- a) Ao aumentar a intensidade do ataque (isto é, aumentando-se a temperatura de reação e/ou o tempo de reação e/ou a relação ácido/argila), a habilidade de descorar um dado óleo ou uma dada gordura, aumenta até obter-se um valor ótimo; após atingir esse máximo, observa-se uma diminuição nessa habilidade.
- b) Aumentando-se a intensidade do tratamento, a área específica, medida por adsorção de N_2 (método de BET) aumenta até um máximo; após ter-se atingido esse máximo, a área específica tende a diminuir de valor.
- c) Com o aumento da intensidade do ataque, a intensidade do pico (d_{001}) diminui.

- d) A diminuição na área específica, após ter-se obtido o máximo pode vir acompanhada pelo aumento da intensidade do pico (d_{001}), indicando um possível rearranjo das camadas do argilomineral após a produção (e possível precipitação nas plaquetas) de sílica amorfa [40].

Vários autores têm estudado as mudanças físico-químicas que as argilas sofrem após serem submetidas a tratamentos com ácidos, alguns exemplos são citados a seguir:

Valenzuela-Díaz e Souza Santos [10], realizaram um estudo de ativação ácida de argilas esmectíticas provenientes de 20 depósitos situados em regiões brasileiras e seu poder descorante em diversos óleos e verificaram a eficiência no descoramento destas argilas nos cinco óleos estudados.

Valenzuela-Díaz e Souza Santos [37], estudaram as propriedades de diversas argilas industriais ativadas com ácido e na compreensão de como essas propriedades influem na sua capacidade de descoramento. Através de dois métodos (20mL e 200mL), chegaram à conclusão que todas as amostras apresentaram poder descorante, sendo que o método que utiliza 20mL de óleo é mais econômico e de mais fácil execução que o método de 200mL.

Rodrigues et al. [41], em trabalho desenvolvido com argila caulínica de Alhandra-PB, verificaram que após tratamento com solução aquosa de HCl (1:3) a 70°C e 30min, houve alteração na estrutura da argila e que a mesma apresentou melhor atividade catalítica após o tratamento.

Através da ativação ácida, Tavares et al. [42], trataram duas argilas comerciais, utilizadas como Terras Fuller, e outra de Taguá, da região de Jundiaí-SP, para comparar suas capacidades de descoramento de óleo de soja e de óleo de mamona e chegaram à conclusão que estas argilas tem eficiência no descoramento desses óleos.

Silva et al. [34, 43] com o objetivo de comparar o efeito do ataque ácido utilizando H_2SO_4 frente o uso de HCl, sobre a argila esmectítica chocolate, oriunda de Boa Vista-PB, verificaram que o ataque com ácido sulfúrico não provocou alterações significativas na estrutura do argilomineral esmectítico e que a intensidade desse ataque é bem menor que a provocada pelo ácido clorídrico.

Vicente Rodríguez et. al. [44], efetuaram um estudo dos cátions octaédricos e da modificação estrutural durante o tratamento ácido de diferentes argilas. Verificaram, por observações através de espectros de infravermelho, uma mudança estrutural das argilas estudadas e a formação de sílica amorfa.

2.7.1. Terras fuller

Terras fuller são argilas montmoriloníticas ou paligorsquíticas que, em estado natural, possuem um poder descorante apreciável para óleos orgânicos, especialmente óleos vegetais. Essas argilas foram durante muito tempo utilizadas como agentes descorantes na indústria de petróleo [2].

O termo Terras fuller é amplo e tem significado histórico, que geralmente denomina qualquer argila que no seu estado natural (submetida apenas a beneficiamentos que envolvam secagens, separações granulométricas e moagens), possua capacidade de adsorver materiais corantes de óleos vegetais, animais e minerais e que podiam ser utilizadas na limpeza [6, 37].

São argilas naturais ou processadas industrialmente por tratamento com ácido sulfúrico ou clorídrico, que possuem a propriedade de retirar substâncias corantes dissolvidas em óleos (minerais, vegetais ou animais) e outros produtos da Indústria Química como vinhos, cervejas e refrigerantes; têm os mesmos usos que os carvões ativos e os bauxitos ativados [22].

Essas argilas são interessantes porque seu uso data dos romanos antigos, os quais as usaram como absorventes naturais de gorduras em tecidos e como veículo para remédios [2].

Por vezes, as terras fuller montmorilonítica não se distingue mineralogicamente e geologicamente da bentonita que não incha. No entanto, em geral, uma bentonita que não incha não produz qualquer efeito clarificante de óleos, a não ser depois de tratamento ácido, enquanto que quase todas as terras fuller montmoriloníticas são bons agentes descorantes mesmo no estado natural [6].

Segundo Souza Santos [2], as terras fuller são normalmente utilizadas em:

- Na clarificação de óleos vegetais (especialmente óleos de caroço de algodão) e animais.
- Em diluentes para inseticidas e pesticidas.
- Em agentes absorventes para limpeza de assoalhos.
- Para absorção de rejeitos fisiológicos de animais de estimação.
- Material auxiliar de filtração.

As argilas bentoníticas ativadas por ácido são, geralmente, muito superiores em poder descorante e são atualmente utilizadas como agentes clarificantes de óleos lubrificantes [2].

2.8. Argilas organofílicas

A quase totalidade dos compostos argilas + substâncias orgânicas foi sintetizada com bentonitas. Dessas argilas, as que continham montmorilonita propriamente foram as mais usadas, estando em primeiro lugar a bentonita de Wyoming [23].

Souza Santos [23] afirma que a preferência quanto ao uso de esmectitas nessas sínteses deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais: isso faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e que as trocas sejam 100% completas. De outro lado, a expansão que ocorre na distância interplanar basal permite seu estudo preciso por difração de raios-X e por espectroscopia no infravermelho. A Figura 7 apresenta um diagrama esquemático de uma argila organofílica, onde uma molécula de sal quaternário foi introduzida nas camadas interlamelares de uma argila bentonítica.

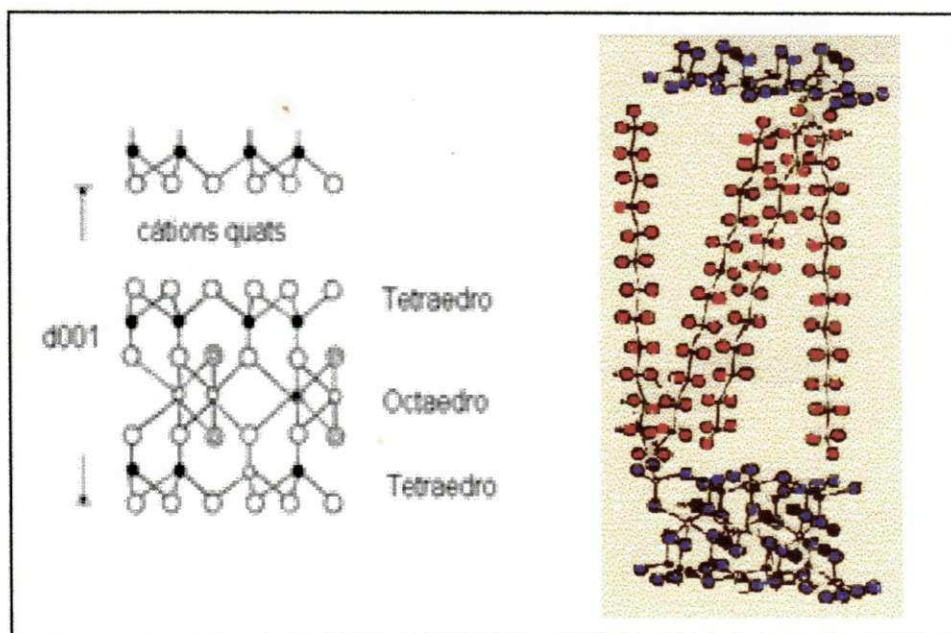


Figura 7 - Representação do cátion do sal quaternário de amônio na estrutura da bentonita.

Fonte: Adaptada de José [24].

As argilas organofílicas têm sido sintetizadas a partir de bentonita sódica, que é altamente hidrofílica [45] e pela adição de sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) a dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nestas dispersões aquosas as partículas da argila devem encontrar-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e

não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que as irão tornar organofílicas [3, 25, 46]. Nestas dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio da bentonita sódica, passando de hidrofílica para organofílica [47].

Devido a afinidade que possuem por compostos orgânicos, as argilas organofílicas estão sendo largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos perigosos, industriais e contaminantes sólidos [47, 48]. Podendo ser usadas no tratamento de águas contaminadas, sendo ainda indicadas para revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos [49], tratamento de efluentes, derramamento controlado, em tanques de óleos ou gasolina e em revestimentos de aterros [50].

Estas argilas organofílicas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos específicos [25] e o comportamento das argilas nesses sistemas é descrito por Laba [51]: a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions sódio e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral.

Desfrutam de um grande número de aplicações nas diversas áreas tecnológicas [52]. Tem grande utilidade como componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo; nas indústrias de fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos, e no controle do meio-ambiente [3, 24, 51, 53, 54].

No Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LMPSol/PMT/EPUSP) tem sido sintetizadas e caracterizadas diversas argilas organofílicas, usando-se várias argilas esmectíticas brasileiras [3, 46, 55]. Outros exemplos de estudos na obtenção e uso de argilas organofílicas são citados a seguir:

Valenzuela-Díaz [25, 46], em estudo tratado sobre a obtenção de argila organofílica usando argila esmectítica policatiônica e sal quaternário Arquad 2HT-75, verificou com êxito a intercalação das moléculas do sal quaternário entre as lâminas do argilomineral, após apresentar distância basal superior a 0,3nm.

Silva et al. [56], após preparação de argilas organofílicas, a partir de bentonitas de Campina Grande-PB e do sal quaternário cloreto de cetil trimetil amônio e estudo de inchamento em etanol, tolueno e diesel, observou, através de DRX's a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio entre os espaços interlamelares dos argilominerais. A autora conclui ainda, que para os solventes utilizados nesse estudo, o inchamento é inferior aos obtidos anteriormente com outras argilas do Estado da Paraíba.

Valenzuela-Díaz et. al. [55], realizaram estudo sobre a influência da concentração de argila (de 0,5 a 6,0%), nas dispersões aquosas de partida, para obtenção de argilas organofílicas e estudo de inchamento em três solventes e verificaram que o material obtido desta preparação apresentou distâncias interlamelares superiores a 3nm, e os materiais que apresentaram maiores valores de inchamento, foram das concentrações entre 1,0 e 3,0%.

Atualmente as argilas organofílicas vêm ganhando notoriedade, dado estarem sendo utilizadas na obtenção de nanocompósitos bentonitas/polímeros, um novo tipo de materiais com amplo potencial de uso, principalmente, nas indústrias automotivas e de embalagens [57]

2.9. Caracterização

Caracterizar uma argila, especialmente visando seu uso tecnológico, é conhecer a variabilidade de suas propriedades, o que não é tão simples, pois, é necessário o emprego de técnicas não apenas comuns (medir as propriedades

físico-mecânicas), como também as mais trabalhosas e as mais sofisticadas (análise química, troca de cátions, fotometria de chama) [2].

Os materiais argilosos, devido à dimensão extraordinariamente pequena dos seus cristais, aliada à variabilidade das suas formas e ordem/desordem estrutural, requerem para a respectiva identificação, caracterização e quantificação o emprego de várias técnicas e métodos analíticos e modos particulares de preparação dos espécimes a analisar [6].

A caracterização de uma argila pode ser feita nos seguintes estados: a) bruto, natural ou original; b) após desagregação, cominuição ou moagem; c) após separação em meio líquido através de peneiras, floculação e secagem; d) após separação fluidodinâmica [2].

Todas as técnicas fornecem informações que se completam. Dentre os diversos métodos empregados na caracterização, a seguir serão apresentados os que foram utilizados nesta pesquisa.

2.9.1. Difração de Raios-X (DRX)

A Difração de Raios-X (DRX) é a técnica que fornece informações mais amplas, precisas e detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos constituintes presentes numa argila, além disso, é uma técnica de análise não destrutiva, rápida e muito versátil, tendo apenas o obstáculo de não se poder aplicar a minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente, porém, nas argilas o número destes minerais é pouco significativo [6].

Se um feixe de raios-X atingir um plano de átomos, estes difratam raios-X principalmente em duas direções. Estas direções correspondem à do prolongamento do feixe incidente e à da reflexão do plano. Se dois (ou mais) planos são considerados, as condições para difração em fase vão depender da

diferença de caminho percorrido pelo feixe de raios-X (Figura 8). Assim, a condição de difração em fase é $n\lambda = 2d\sin\theta$, que é a lei de Bragg [58].

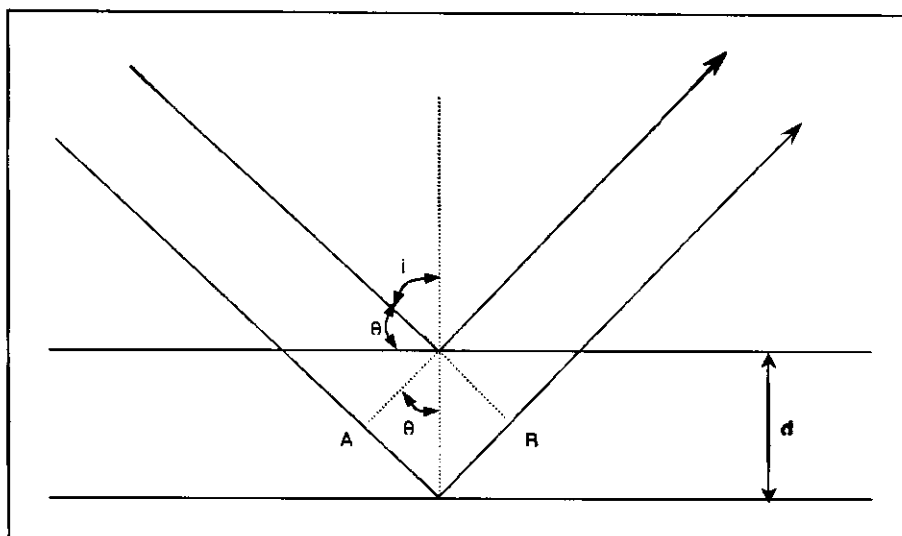


Figura 8 - Difração de raios-X por um reticulado cristalino.

Fonte: Arroyo [58].

Na equação de Bragg, λ é conhecido porque, em difração de raios-X, usa-se radiação monocromática; θ pode ser medido no difratograma; n é o número de ordem da difração. Logo, d passa a ser o único valor não determinado. As distâncias interplanares de um cristal são suas características, de maneira que os diversos valores de d poderão identificar o cristal [58].

Na difração de raios-X, o feixe difratado é uma consequência tanto dos tipos de átomos presentes, quanto das suas posições dentro da célula unitária. O valor da intensidade do feixe difratado depende da forma como os átomos estão arranjados dentro da célula unitária e da composição química do mineral. Quanto mais espesso o cristal, mais agudo é o pico na curva de difração dos raios-X. A característica de todos os minerais é a imperfeição na ordem do cristal, especialmente para os argilominerais, por causa do seu pequeno tamanho de partícula, o que causa um notável alargamento do pico (quanto menor o cristal, maior é a largura do pico). A distância basal, medida através da posição do pico na curva de difração de raios-X, é utilizada para identificar o argilomineral, porém pode ocorrer que diversos argilominerais com diferentes

tamanhos da distância basal se originem juntos e a posição do pico difratado resultante, represente uma média dos diferentes espaçamentos [13].

2.9.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

As bandas de absorção que surgem nos espectros na região do infravermelhos de argilas, minerais argilosos ou outros minerais devem-se à excitação das vibrações atômicas sempre que a radiação infravermelha tem a mesma energia ou frequência das vibrações atômicas que correspondem quer a movimentos de translação, quer a movimentos de rotação dos átomos ou moléculas [19].

Os espectros de absorção de infravermelho podem proporcionar muitas informações sobre identificação, quantificação e aspectos estruturais dos minerais argilosos, cristalinos ou amorfos. As frequências das bandas de absorção dependem da natureza dos átomos (massa e cargas elétricas) envolvidos nas vibrações, dos seus arranjos geométricos (influência ou interação com átomos vizinhos) e energia das ligações entre eles [19].

Embora o espectro na região do infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite ao analista a obtenção, através de simples exame do espectro e consulta de tabelas, informações estruturais úteis [59].

As posições das bandas nos espectros na região do infravermelho são apresentadas em comprimento de onda, ou número de onda. O micrão ($1\mu = 10^{-6}\text{m}$) costumava ser a unidade habitual para descrever as bandas de absorção na espectrometria na região do infravermelho. Atualmente prefere-se utilizar a unidade número de onda (cm^{-1} , centímetro recíproco, centímetro inverso) que é diretamente proporcional à energia. Muitos dos instrumentos

mais novos e sofisticados são lineares em cm^{-1} . A relação entre as unidades é: $\text{cm}^{-1} = 1/\mu\text{m} \times 10^4$ [59].

2.9.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nos últimos 15 anos, tem havido um grande desenvolvimento e aperfeiçoamento dos métodos e equipamentos ópticos-eletrônicos usados na caracterização de materiais sólidos, em especial os argilominerais em argilas e solos [20].

O progresso dos conhecimentos em biologia, física, química e tecnologia depende, em grande parte, da observação direta da microestrutura de materiais. O poder de resolução do olho humano é de 0,2mm ou $2 \times 10^6 \text{Å}$, enquanto que os detalhes na microestrutura se estendem abaixo dos 1000 Å [2].

A microscopia eletrônica é a técnica indicada para o estudo das formas dos cristais individuais dos minerais argilosos. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite o exame de superfícies, sendo adequada para o estudo de texturas [6].

O microscópio eletrônico de varredura, desde 1965, quando tornou-se comercial, tinha a principal vantagem de que se podiam obter micrografias diretamente de espécimes sólidos, com um poder de resolução e uma profundidade de foco consideravelmente melhores do que aquelas obtidas com o microscópio óptico de luz [20].

CAPÍTULO III
METODOLOGIA

3. METODOLOGIA

Este capítulo refere-se ao desenvolvimento da parte experimental. Mencionaremos a metodologia aplicada, que será dividida em duas partes distintas: ativação ácida e preparação de argilas organofílicas.

3.1. Materiais

3.1.1. Amostra

Foi utilizada uma amostra de bentonita de cor chocolate, proveniente da jazida Primavera - Boa Vista/PB; fornecida, na forma de aglomerados, pela Bentonit União Nordeste (BUN), empresa situada no distrito industrial da cidade de Campina Grande/PB.

As atividades experimentais envolveram duas etapas. A primeira é o estudo da ativação ácida e a segunda parte é da preparação de argila organofílica, que estarão descritas a seguir:

3.2. 1ª parte: Ativação ácida

3.2.1. Metodologia

Esta é a primeira parte desta pesquisa e é dedicada ao estudo de ativação ácida da argila bentonítica.

Dado a amostra ter sido fornecida na forma de aglomerados, ela foi desagregada utilizando-se ralador de metal. Em seguida a amostra foi moída em moinho de bola vibratória marca MLW, modelo KM1, até passagem completa em peneira malha 80 (abertura 0,177mm).

A Figura 9 apresenta o fluxograma da metodologia aplicada na ativação ácida.

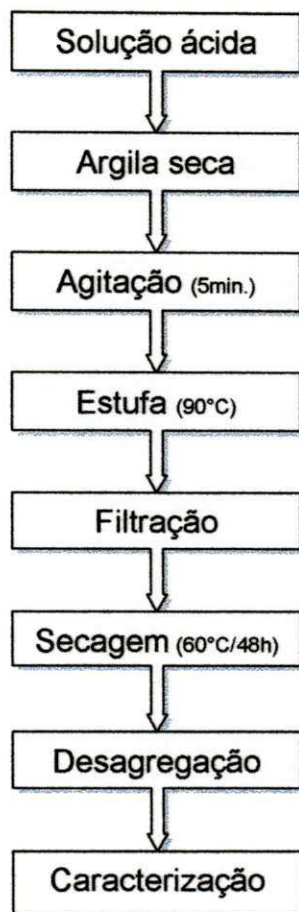


Figura 9 – Fluxograma da metodologia da ativação ácida.

A amostra foi caracterizada na sua forma natural (seca e moída) e após submetida a ataques ácidos.

A ativação foi efetuada com ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), e as condições de ataque foram:

- Temperatura = 90°C
- Tempos = 1h e 7 dias
- Concentração do ácido = 6M
- Relação massa argila / volume solução = 1g/10mL

Inicialmente foram preparadas soluções aquosas 6M com os ácidos HCl e H₂SO₄, as quais foram adicionada sobre a amostra (seca e moída), que estava contida em recipientes de vidro. Em seguida as misturas foram agitadas manualmente, tampou-se os recipientes com tampa de polipropileno e as dispersões foram levadas a estufa, à temperatura de 90°C ± 5°C, para aquecimento. Após o tempo de reação (1 hora ou 7 dias), as misturas obtidas foram filtradas à vácuo (Funil de Büchner e Kitassato) e lavadas com água destilada até que o pH dos filtrados ficasse em torno de 7 (pH neutro). Os bolos obtidos foram secos em estufa à temperatura de 60°C ± 5°C. Após 48 horas, os materiais obtidos foram desagregados em almofariz manual e caracterizados.

As condições de realização da ativação ácida foram baseadas em estudo efetuado com uma amostra de argila Braskel sódica e uma amostra de bentonita de cor verde-lodo, policatiônica, de Boa Vista, Paraíba, no qual se constatou ser mais conveniente adicionar a solução ácida sobre a amostra seca e na forma de pó do que sobre dispersão aquosa, dado que neste último caso os tempos de filtração foram muito longos [3].

3.2.2. Teste de descoramento

Realizou-se com a amostra ativada o teste de descoramento em óleo de soja e milho, que foi realizado de acordo com o procedimento de 20mL descrito por Valenzuela-Díaz [37], e consiste das seguintes etapas: a) 20mL do óleo são colocados em frasco de vidro e acrescenta-se 0,75g de argila, homogeneizando-se com bastão de vidro; b) coloca-se em estufa a 90°C por 48 horas e c) após resfriamento, procede-se a leitura de absorvância. Caso a amostra se apresente turva a mesma é centrifugada.

A eficiência do descoramento é dada por: $[(A_{440} \text{ óleo impuro} - A_{440} \text{ óleo puro}) / A_{440} \text{ óleo impuro}] \cdot 100$, onde:

- $A_{440} \text{ óleo impuro}$ – absorvância do óleo impuro à 440nm.
- $A_{440} \text{ óleo puro}$ – absorvância do óleo puro à 440nm.

As amostras de óleo antes e após o descoramento foram analisadas em espectrofotômetro de absorção marca Varian, modelo CARY-50-PROBE, varrendo os comprimentos de onda na faixa de 440 nanômetros. O equipamento pertence ao Laboratório de Fotoquímica do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PQI/EPUSP).

As amostras de óleo para este teste foram recolhidas de processos industriais de refino no estágio anterior ao descoramento.

3.3. 2ª parte: *Preparação de argilas organofílicas*

Esta segunda parte do estudo é designada à preparação de argila organofílica. A amostra como recebida foi desagregada e moída de forma similar à descrita no item 3.2.1. Em seguida a amostra foi submetida a procedimento de troca catiônica por sódio, utilizando-se carbonato de sódio. Partindo-se da amostra sódica, as argilas organofílicas foram obtidas a partir de dois sais quaternários de amônio, utilizando-se 2 métodos de preparação:

- O primeiro é o ***método convencional*** que está ilustrado no Fluxograma da Figura 10, adotado por Valenzuela-Díaz [3].

- A segunda metodologia é proposta a partir da convencional, diminuindo-se o tempo de preparação para 1 dia, eliminando-se os repousos por 24 horas após a adição do carbonato de sódio e após a adição do sal quaternário de amônio e foi designado como ***método direto*** (Figura 11).

3.3.1. Sal quaternário de amônio

Os sais quaternários de amônio utilizados foram:

1 – cloreto de hexadecil trimetil amônio (usualmente tratado com o nome de GENAMIN CTAC-50 e comercializado pela Clariant)

2 – cloreto de alquil benzil dimetil amônio (comercializado pela Akzo com o nome de ARQUAD B50).

3.3.2. Metodologia I – método convencional

A Figura 10 apresenta o fluxograma de preparação de argilas organofílicas pelo método convencional.

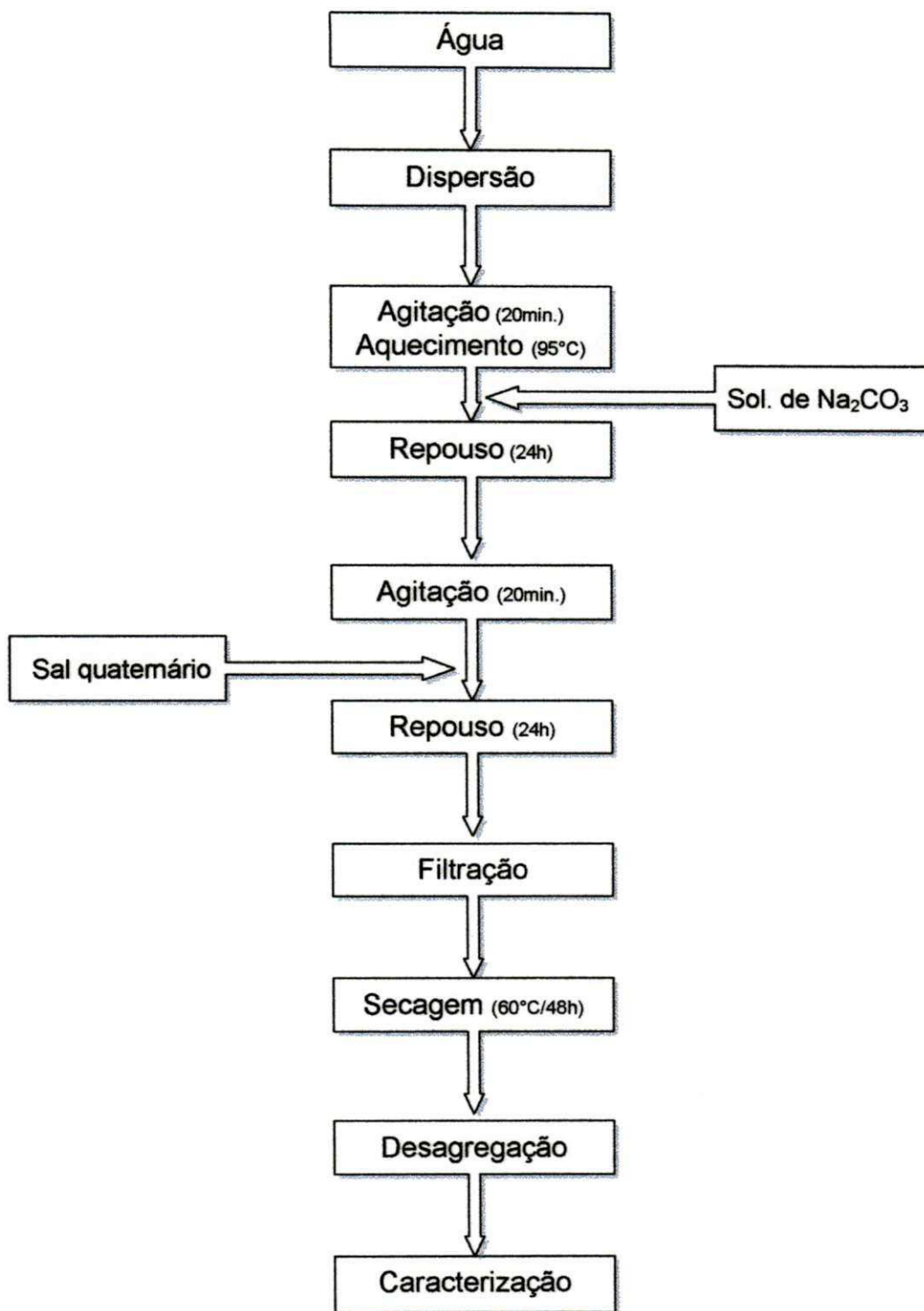


Figura 10 – Fluxograma de preparação de argilas organofílicas pelo método convencional.

Inicialmente foi preparada uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila desagregada e moída [3]. A dispersão foi preparada

adicionando-se a argila, aos poucos e com agitação mecânica constante, em recipiente de vidro contendo água destilada e após adição da amostra a agitação foi continuada por 20 minutos. Acrescentou-se à dispersão aquosa, solução de carbonato de sódio concentrado, na proporção de 100meq/100g de argila seca, sob agitação constante e aquecimento até 95-97°C [3], deixou-se em repouso a temperatura ambiente por 24 horas.

Após o primeiro período de repouso, agitou-se mecanicamente a mistura e acrescentou-se solução de sal quaternário de amônio a 25% na proporção de 110meq/100g de argila seca, aos poucos, após adição completa do sal quaternário, continuou-se a agitação por 20 minutos. Esta mistura permaneceu em repouso, a temperatura ambiente, por 24 horas.

Depois do segundo período de repouso, a dispersão foi filtrada em funil de Büchner acoplado a bomba à vácuo, usando-se papel de filtro comum. O material foi lavado sucessivamente com água destilada. Ao término da filtração, o material obtido foi seco em estufa a 60°C ± 5°C por 48 horas e caracterizado.

A amostra obtida desta preparação foi denominada AOMC (para o sal quaternário 1) e AOMC2 (para o sal quaternário 2).

3.3.3. Metodologia II – método direto

A metodologia de obtenção de argilas organofílicas pelo método direto está apresentado na Figura 11.

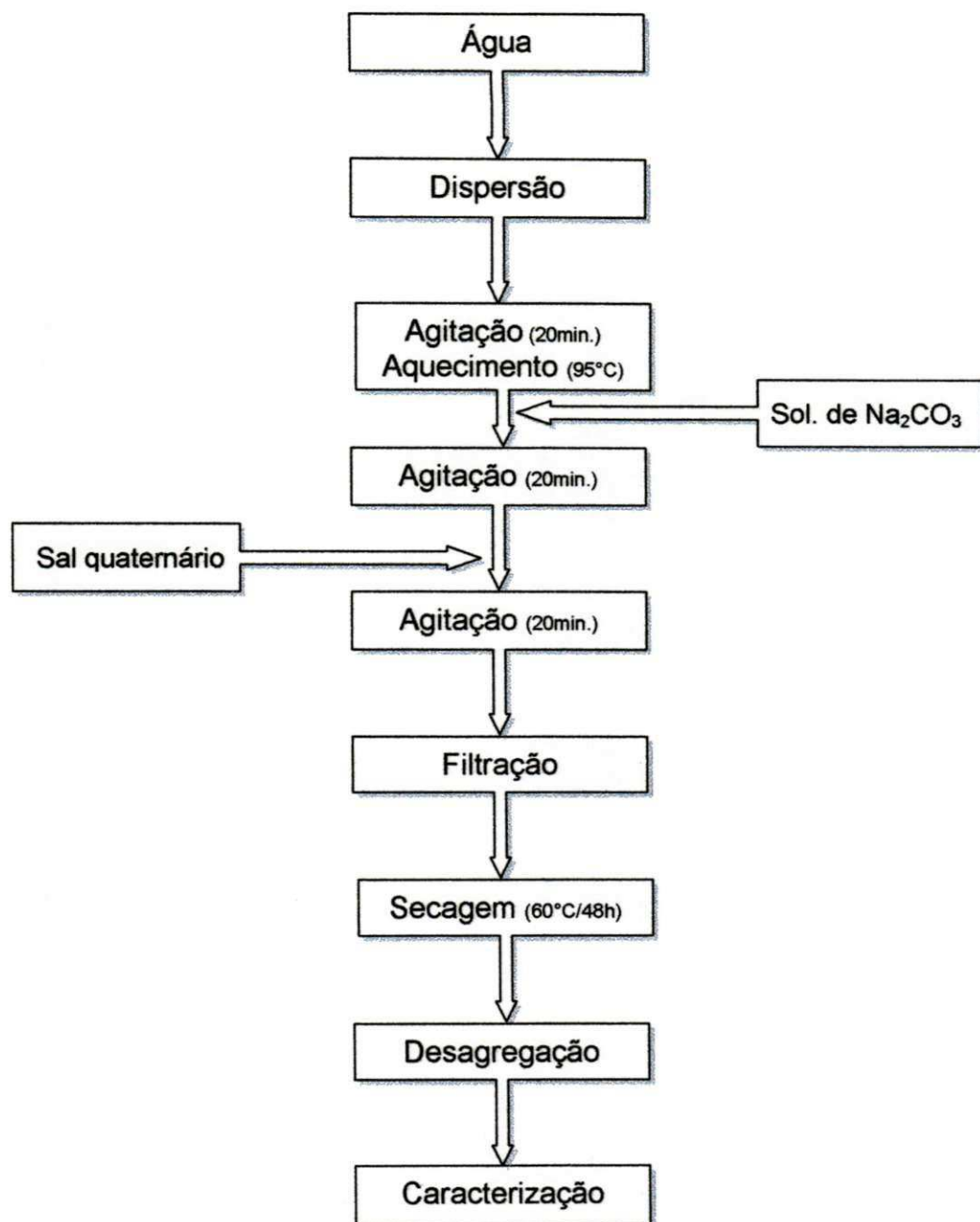


Figura 11 – Fluxograma de preparação de argilas organofílicas pelo método direto.

A obtenção de argilas organofílicas pelo método direto segue a mesma metodologia do item 3.3.2, exceto no tempo de preparação, que nesta parte foi diminuído de 3 dias para 1 dia.

A amostra obtida desta preparação foi denominada AOMD (para o sal quaternário 1) e AOMD2 (para o sal quaternário 2).

Com as amostras de argilas organofílicas foram realizados ensaios de Inchamento de Foster e de adsorção.

3.3.4. Teste de inchamento de Foster

O teste de inchamento de Foster é utilizado para verificar a afinidade do sal quaternário com as moléculas orgânicas dos solventes e foi realizado segundo Valenzuela-Díaz [3].

O ensaio consistiu em adicionar, lentamente e sem agitar, 1,00g de argila a 50mL do solvente contido em proveta graduada. Após 24 horas de repouso mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação) e agitou-se o conteúdo da proveta, com bastão de vidro, por 5 minutos. Após 24 horas de repouso, mediu-se novamente o volume ocupado pela argila (inchamento com agitação).

3.3.5. Teste de adsorção

O teste de adsorção foi baseado nas normas ASTM F716-82 [60] e ASTM F726-99 [61], sendo realizado em hidrocarbonetos derivados do petróleo. Os solventes testados tanto no teste de inchamento de Foster quanto no teste de adsorção foram: gasolina, querosene, diesel (não aditivados, fornecidos pela Petrobrás), etanol (hidratado comercial, 93,8° INPM), metanol PA, tolueno PA, acetona PA e VARSOL (solvente comercial para limpeza, constituído de hidrocarbonetos leves).

3.4. Caracterização das amostras: natural, ativadas e organofílicas

As amostras no estado natural e obtidas da ativação ácida e do tratamento com os sais quaternários de amônio foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

3.4.1. Difração de Raios-X (DRX)

A Difração de Raios-X (DRX) é empregada para identificar as principais fases presentes nas amostras. A técnica que responde à cristalinidade da substância permite identificar os materiais quanto às suas características cristalinas e a quantificação de elementos de constituição desde que em faixa adequada de concentração. Aplicável a substâncias orgânicas e principalmente minerais [6, 58].

Foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios-X sobre uma amostra em forma de pó, compactado sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Philips X'PERT MPD com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 40mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s, pertencente ao Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LMPSol/PMT/EPUSP).

3.4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma poderosa técnica para o estudo de grupos funcionais. As amostras foram prensadas em pastilhas de KBr e analisadas em comprimentos de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , através de analisador Espectrômetro FTIR MAGNA 560 ESPS Nicolet, do Laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia

Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LMPSol/PMT/EPUSP).

3.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da morfologia das amostras foi realizada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura. A amostra na forma de pó foi recoberta com uma fina camada de ouro (por ser bom condutor de elétrons) por um metalizador, fixada ao porta amostra por uma fita adesiva de carbono. As micrografias foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 EDAX do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo (IPEN-SP) e do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LMPSol/PMT/EPUSP).

CAPÍTULO IV
RESULTADOS E DISCUSSÕES

DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da parte experimental na ativação ácida e obtenção de argilas organofílicas a partir de argila bentonítica. Da mesma forma que na metodologia, este capítulo também será dividido em duas partes.

4.1. 1ª parte: Ativação ácida

a) Ativação ácida com HCl

4.1.1. Difração de Raios-X

A Figura 12 apresenta os Difratomogramas de Raios-X das amostras natural e ativada com ácido clorídrico (6M), por 1 hora e 7 dias.

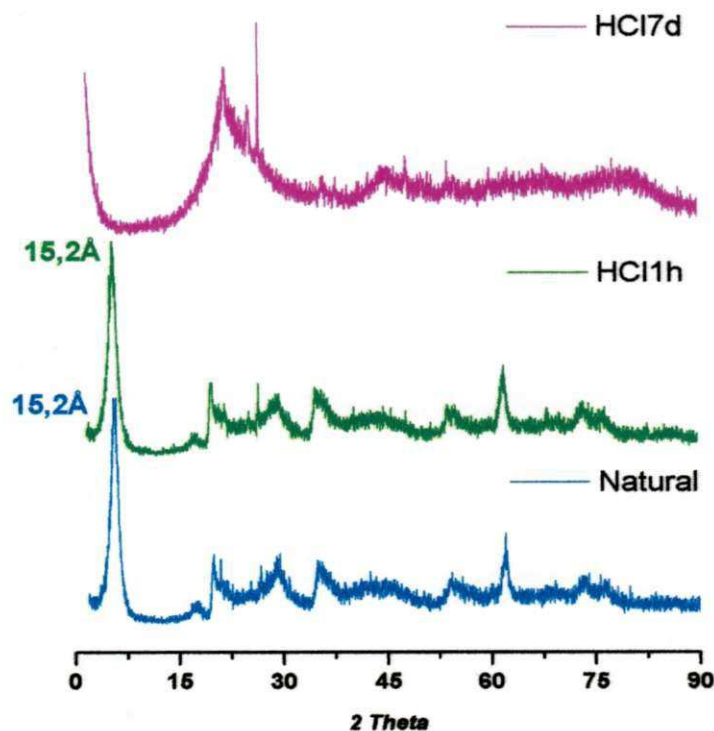


Figura 12 – Difratomogramas da amostra natural e após ativação com HCl (6M) por 1 hora e 7 dias.

Os difratogramas apresentados na Figura 12 evidenciam a intensidade mais alta dos picos característicos dessa argila, que apresenta predominantemente a montmorilonita como argilomineral. A distância interplanar (d_{001}) da amostra natural ficou em 15,2Å; para a amostra ativada com HCl (6M) e tempo de reação de 1 hora, a d_{001} ficou em 15,2Å e para o tempo de reação de 7 dias o pico característico desapareceu.

A distância interplanar (pico d_{001}) da amostra natural se encontra dentro da faixa apresentada pelos argilominerais esmectíticos [6]. A manutenção desse valor para a amostra atacada por 1 hora com a manutenção dos outros picos característicos das argilas esmectíticas indica que o ataque ácido não provocou uma destruição total das camadas octaédricas do argilomineral. O desaparecimento do pico d_{001} e o desaparecimento ou alongamento dos outros picos característicos dos argilominerais esmectíticos, na amostra atacada por 7 dias, indicam que o ataque prolongado provocou a destruição acentuada das camadas octaédricas do argilomineral. A largura das bandas evidencia que o material atacado por 7 dias é basicamente amorfo, com pouca cristalinidade.

4.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 13 apresenta os espectros na região do infravermelho da amostra natural e após ativação com ácido clorídrico (6M) por 1 hora e 7 dias.

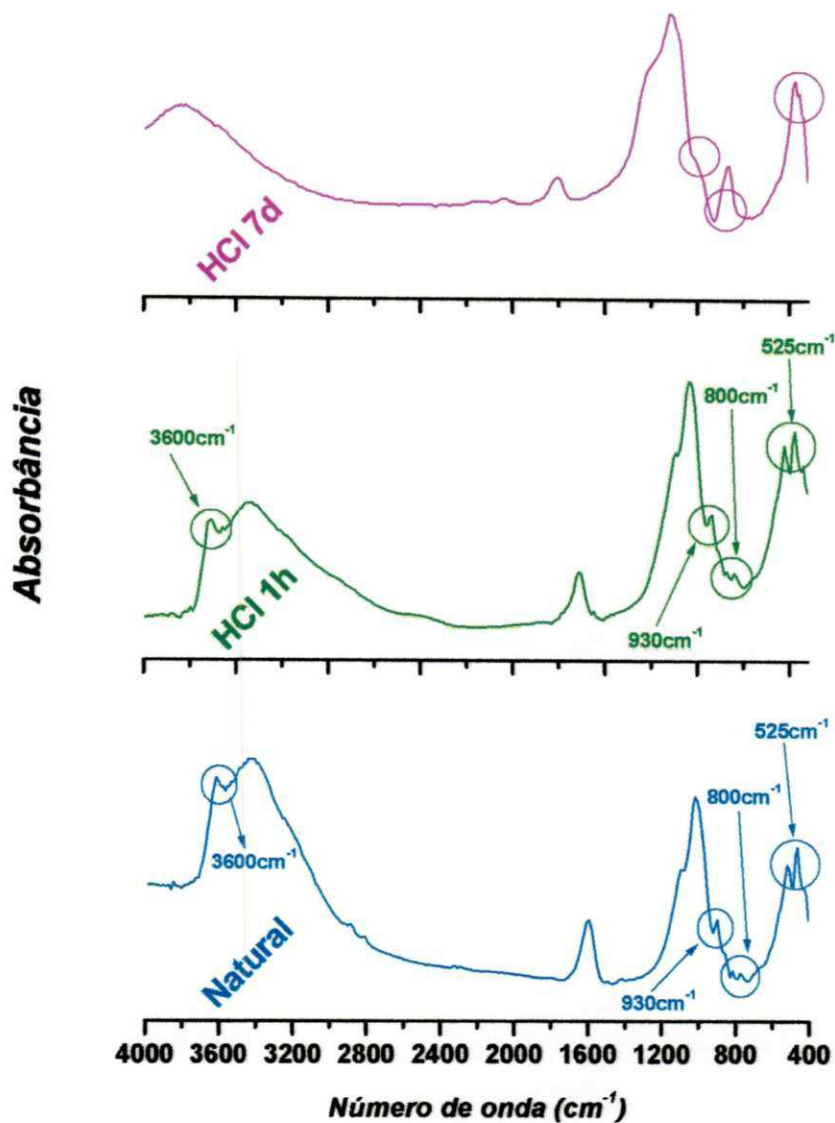


Figura 13 – Espectros na região do infravermelho da amostra natural e após ativação com HCl (6M) por 1 hora e 7 dias.

Os picos característicos das camadas octaédricas são frequentes nas faixas de 920cm^{-1} , 800cm^{-1} e 525cm^{-1} [62] e o pico evidente à 3600cm^{-1} é referente à absorção de água [59]. Verifica-se a presença destes picos na amostra natural e na amostra ativada com o ácido clorídrico (6M) para o tempo de reação de 1 hora (Figura 13). Observa-se ainda que a amostra ativada para o tempo de reação de 7 dias, não apresenta os picos característicos das camadas octaédricas, sendo este tratamento severo, promovendo uma

destruição acentuada das camadas do argilomineral esmectítico, estando em conformidade com os difratogramas de raios-X.

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 14 apresenta as micrografias da argila bentonítica natural e após tratamento químico com ácido clorídrico (6M), por 1 hora e 7 dias.

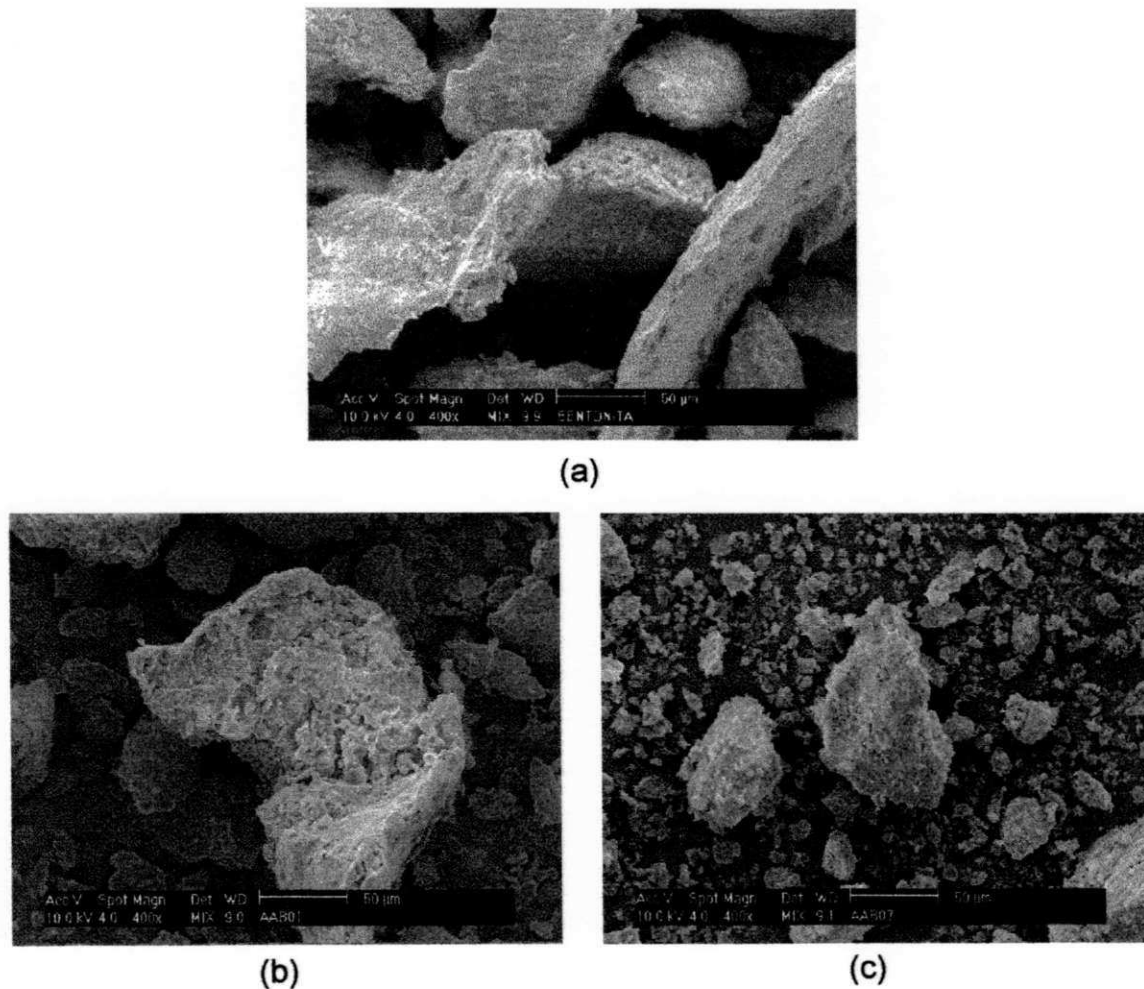


Figura 14 – Micrografias eletrônicas de varredura da argila bentonítica natural (a), ativada com HCl (6M) por 1 hora (b) e 7 dias (c).

Na micrografia da argila natural (Figura 14a) é possível observar que as partículas lamelares elementares se encontram empilhadas e aglomeradas, apresentando morfologia irregular e com dimensões variáveis e geralmente

maiores a 50 micrometros, concordando com o comportamento apresentado por Souza Santos [2] e Gomes [6] para argilas deste grupo.

As Figuras 14b e 14c apresentam as micrografias eletrônicas da argila ativada com HCl (6M), para tempo de reação de 1 hora e 7 dias, respectivamente. Pode-se observar que o material ainda se apresenta na forma de aglomerados de morfologia irregular, com uma tendência à diminuição das dimensões dos mesmos com o aumento do tempo do ataque ácido.

4.1.4. Descoramento

Na Tabela V são apresentados os resultados do poder de descoramento, de óleo de soja, pela amostra natural e ativada com ácido clorídrico (6M), por 1 hora e 7 dias.

Tabela V – Porcentagem de descoramento de óleo de soja com amostra natural e ativada com ácido clorídrico.

Amostra	Óleo de soja	
	Absorbância	Eficiência (%)
Natural	0,42	88
HCl 1h	0,34	90
HCl 7d	2,91	17

*A absorbância medida do óleo de soja foi de 3,48

Os resultados de porcentagem de descoramento foram obtidos de acordo com procedimento descrito por Valenzuela-Díaz [37].

Observa-se através da Tabela V os resultados de descoramento de óleo de soja para a amostra natural e ativada com ácido clorídrico, por 1 hora e 7 dias, onde se obteve eficiência de descoramento de 88% para amostra natural; 90% para amostra ativada com HCl (6M) por 1 hora e 17% para amostra ativada com HCl (6M) por 7 dias.

A amostra natural, para o óleo de soja, se comporta como Terra Fuller, isto é, ela tem poder de descorar mesmo sem ataque ácido. A melhor condição para o descoramento neste óleo foi obtida com argila ativada com ácido clorídrico por 1 hora, sendo esta eficiência de 90%, comportamento similar em estudo realizado por Tavares et al [42] com argila comercial nacional em descoramento com o mesmo óleo. Este descoramento foi superior aos obtidos com argilas comerciais estrangeiras Tonsil México e Fulmont RP [37].

O poder de descoramento de óleo de milho pela amostra natural e ativada com ácido clorídrico (6M), por 1 hora e 7 dias está apresentado na Tabela VI.

Tabela VI – Porcentagem de descoramento de óleo de milho com amostra natural e ativada com ácido clorídrico.

Amostra	Óleo de milho	
	Absorbância	Eficiência (%)
Natural	0,33	64
HCl 1h	0,32	66
HCl 7d	0,36	57

*A absorbância medida do óleo de milho foi de 0,93

Através da Tabela VI é possível verificar que a eficiência no descoramento de óleo de milho para amostra ativada com HCl (6M) por 1 hora ficou em 66% e para amostra ativada com o mesmo ácido e tempo de reação de 7 dias apresentou eficiência de 57%.

A eficiência no descoramento deste óleo ficou para a amostra ativada com tempo de reação de 1 hora, sendo superior a ativação por 7 dias e também acima do obtido pela amostra natural. Atacando por 1 hora esse poder é um pouco incrementado e, após 7 dias o poder não diminui muito (a sílica formada deve ser porosa, com alta área específica e descora).

b) Ativação ácida com H_2SO_4

4.1.5. Difração de Raios-X

Na Figura 15, estão apresentados os Difratomogramas de Raios-X da amostra de argila bentonítica natural e após ativação ácida com ácido sulfúrico (6M), por 1 hora e 7 dias.

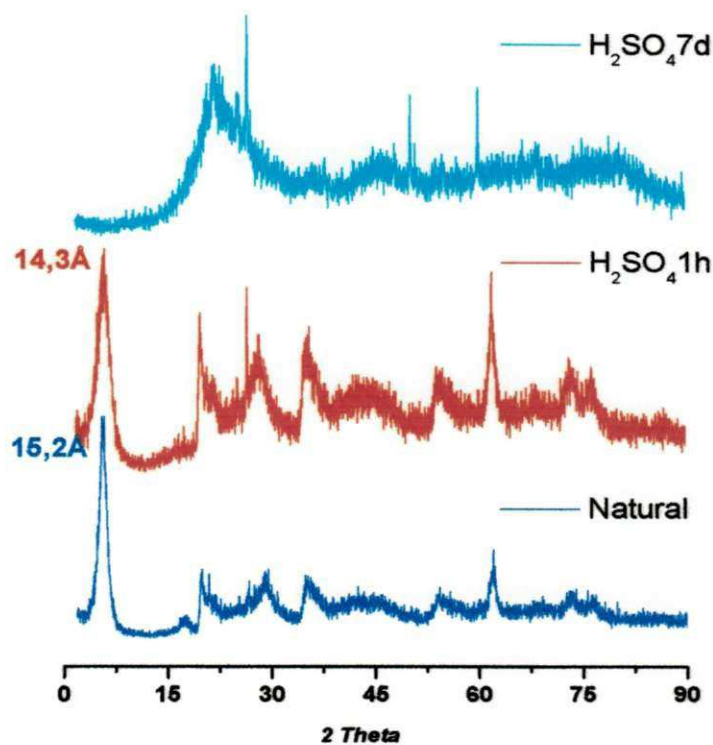


Figura 15 – Difratomogramas da amostra natural e após ativação com H_2SO_4 (6M) por 1 hora e 7 dias.

A amostra ativada com ácido sulfúrico pelo tempo de reação de 1 hora, apresenta distância interlamelar d_{001} de 14,3Å, para o tempo de reação de 7 dias esse pico desaparece (Figura 15). Os comentários sobre a amostra atacada com ácido sulfúrico são análogos à amostra atacada com ácido clorídrico. Porém, o ataque com 1 hora (H_2SO_4) provocou uma pequena diminuição no valor da distância interplanar d_{001} , de 15,2Å para 14,3Å, devido, possivelmente, a um comportamento diferente na secagem, isto é, a amostra atacada com ácido sulfúrico por 1 hora provavelmente teve menos água

interlamelar do que a atacada com ácido clorídrico, tendo, assim, uma menor distância interplanar.

4.1.6. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 16 mostra os espectros na região do infravermelho da amostra ativada com ácido sulfúrico (6M) por 1 hora e 7 dias.

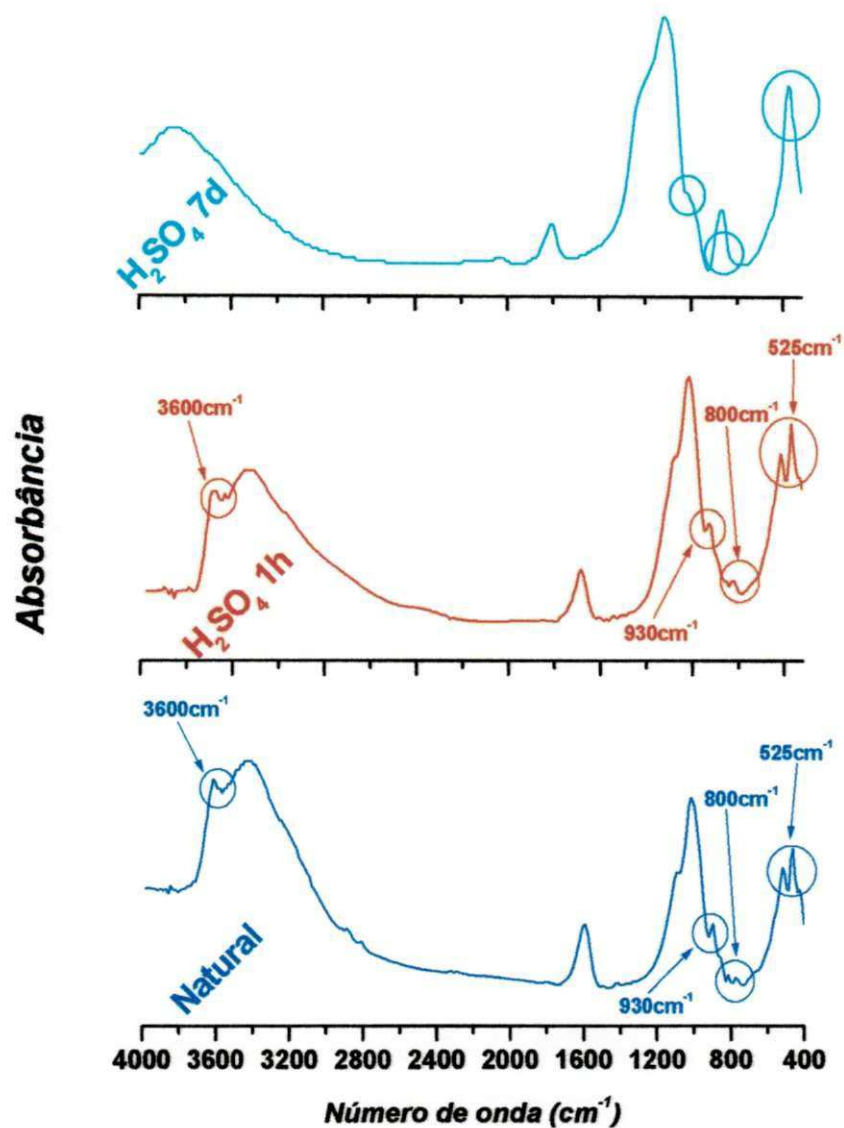


Figura 16 – Espectros na região do infravermelho da amostra natural e após ativação com H_2SO_4 (6M) por 1 hora e 7 dias.

As observações feitas na Figura 13 também são discutidas para Figura 16, que apresenta os espectros na região do infravermelho da amostra ativada com ácido sulfúrico (6M) para o tempo de reação de 1 hora e 7 dias, onde observa-se a presença de picos característicos das camadas octaédricas e presença de água na amostra ativada para o tempo de reação de 1 hora, e a inexistência destes picos no tratamento com tempo de reação de 7 dias. Variações de intensidade entre os picos característicos podem ser devidas a pequenas diferenças de concentração de argila nas pastilhas de KBr.

4.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias da amostra ativada com ácido sulfúrico (6M), por 1 hora e 7 dias, estão apresentadas na Figura 17.

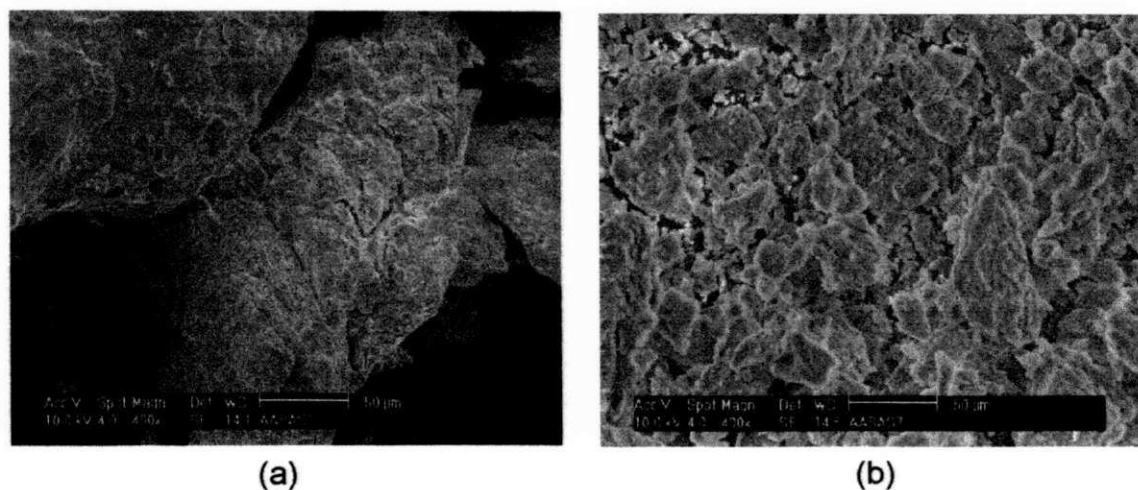


Figura 17 – Micrografias eletrônicas de varredura da argila bentonítica ativada com H_2SO_4 (6M) por 1 hora (a) e 7 dias (b).

Observa-se na Figura 17a, que apresenta a amostra ativada com H_2SO_4 (6M) para um tempo de reação de 1 hora, que as partículas também se apresentam na forma de aglomerados de morfologia irregular com dimensões geralmente maiores aos 50 micrometros, não havendo diferença significativa em relação a amostra natural (Figura 14a). Quando as micrografias 14a

(amostra não atacada) e 17a (atacada com H_2SO_4 por 1 hora) são comparadas com a micrografia 17b (atacada com H_2SO_4 por 7 dias), nota-se que os aglomerados de partículas elementares, que na forma natural ou após ataque por 1 hora, se apresentaram geralmente maiores a 50 micrometros, apresentam, após ataque por 7 dias, dimensões menores a 50 micrometros.

Assim, os ataques por 7 dias, tanto com ácido clorídrico como com ácido sulfúrico, provocaram a diminuição das dimensões dos aglomerados. Isso poderia ser explicado pela diluição parcial ou total das partículas elementares com o longo tempo de ataque. A diluição poderia propiciar, também, a fragmentação dos aglomerados com a conseguinte diminuição no tamanho das partículas. O fato de que nas amostras atacadas por 7 dias ainda se observa a morfologia lamelar das partículas elementares, aliado ao desaparecimento do pico característico $d_{(001)}$, leva a supor que a diluição atinge principalmente a folha de octaedros (ao ponto de não aparecer o pico característico) mas não a ponto de separar completamente todas as folhas de tetraedros (ao ponto de manter-se a morfologia lamelar das partículas elementares).

4.1.8. Descoramento

A Tabela VII apresenta os resultados do poder de descoramento de óleo de soja através da amostra natural e ativada com ácido sulfúrico (6M) por 1 hora e 7 dias.

Tabela VII – Porcentagem de descoloramento de óleo de soja com amostra natural e ativada com ácido sulfúrico.

Amostra	Óleo de soja	
	Absorbância	Eficiência (%)
Natural	0,42	88
H ₂ SO ₄ 1h	1,46	58
H ₂ SO ₄ 7d	1,36	61

*A absorbância medida do óleo de soja foi de 3,48

Para as amostras ativadas com H₂SO₄ (6M) para os tempos de reação de 1 hora e 7 dias observou-se eficiência de descoloramento de 58% e 61%, respectivamente (Tabela VII).

Verifica-se que o poder de descoloramento das amostras ativadas para os dois tempos de reação utilizados apresentou descoloramento muito inferior ao obtido pela amostra natural.

Os resultados de descoloramento em óleo de milho da amostra ativada com ácido sulfúrico estão na Tabela VIII.

Tabela VIII – Porcentagem de descoloramento de óleo de milho com amostra natural e ativada com ácido sulfúrico.

Amostra	Óleo de milho	
	Absorbância	Eficiência (%)
Natural	0,33	64
H ₂ SO ₄ 1h	0,20	79
H ₂ SO ₄ 7d	0,26	72

*A absorbância medida do óleo de milho foi de 0,93

Através da Tabela VIII, observa-se que a amostra natural apresentou poder de descoloramento em óleo de milho de 64%; 79% para amostra ativada com H₂SO₄ (6M) por 1 hora e 72% de eficiência para amostra ativada com este mesmo ácido por 7 dias.

Para o óleo de milho, a argila também se comporta como Terra fuller (descora na sua forma natural), porém a eficiência não é tão alta (64%). O poder de descoramento neste óleo é favorecido (em relação à argila natural), para o ataque com 1 hora, mas não tanto com 7 dias (72%), assim o material obtido (sílica amorfa) tem poder de descorar o óleo de milho.

4.2. 2ª parte: Argila organofílica

a) Sal quaternário Genamin CTAC-50

4.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura 18 apresentam-se os difratogramas das amostras natural e tratada com sal quaternário de amônio Genamin CTAC-50.

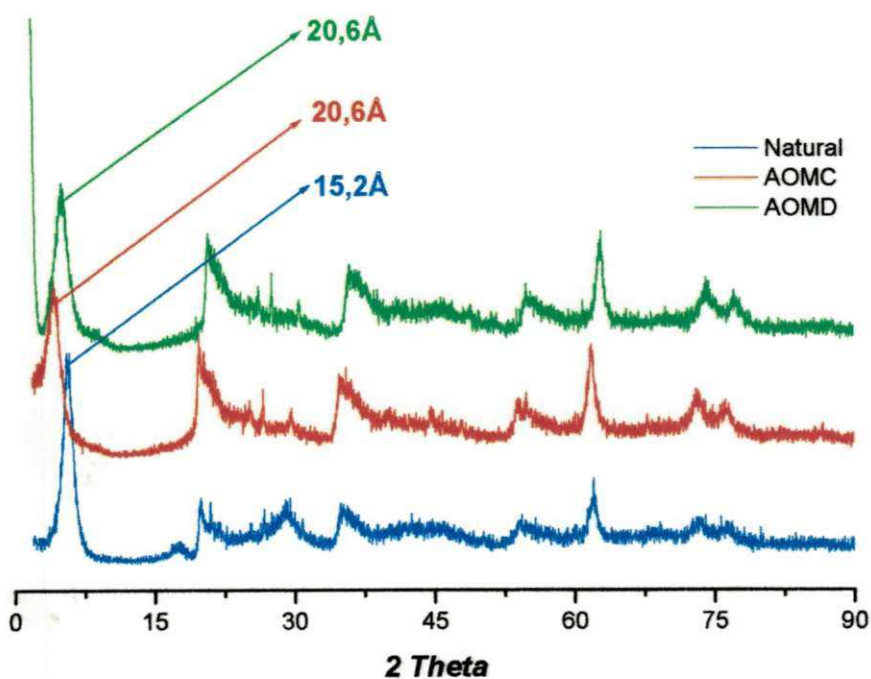


Figura 18 – Difratogramas da amostra natural e após tratamento com sal quaternário de amônio Genamin CTAC-50 pelos métodos de preparação convencional e direto.

Nos difratogramas de raios-X da argila bentonítica natural e tratada com sal quaternário de amônio Genamin CTAC-50 (Figura 18), observam-se picos característicos desta argila, que tem como argilomineral predominante esmectitas [2]. Os resultados de espaçamento basal (d_{001}) são de 15,2Å para amostra natural, 20,6Å para amostra obtida da preparação pelo método convencional e 20,6Å para amostra obtida da preparação pelo método direto.

O aumento expressivo na d_{001} da argila obtido após tratamento com o sal quaternário de amônio Genamin CTAC-50 pelos dois métodos, evidencia a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila, comportamento este também verificado por Valenzuela-Díaz [25, 46] e Silva et al. [56].

Em relação ao método utilizado, verifica-se que a amostra tratada pelo método convencional apresenta distância interplanar idêntica à amostra tratada pelo método direto, evidenciando a mesma forma de posicionamento do cátion quaternário de amônio, com relação à superfície do argilomineral (deitada ou a um determinado ângulo).

4.2.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 19 apresenta os espectros na região do infravermelho da amostra natural e das amostras tratadas com o sal quaternário Genamin CTAC-50.

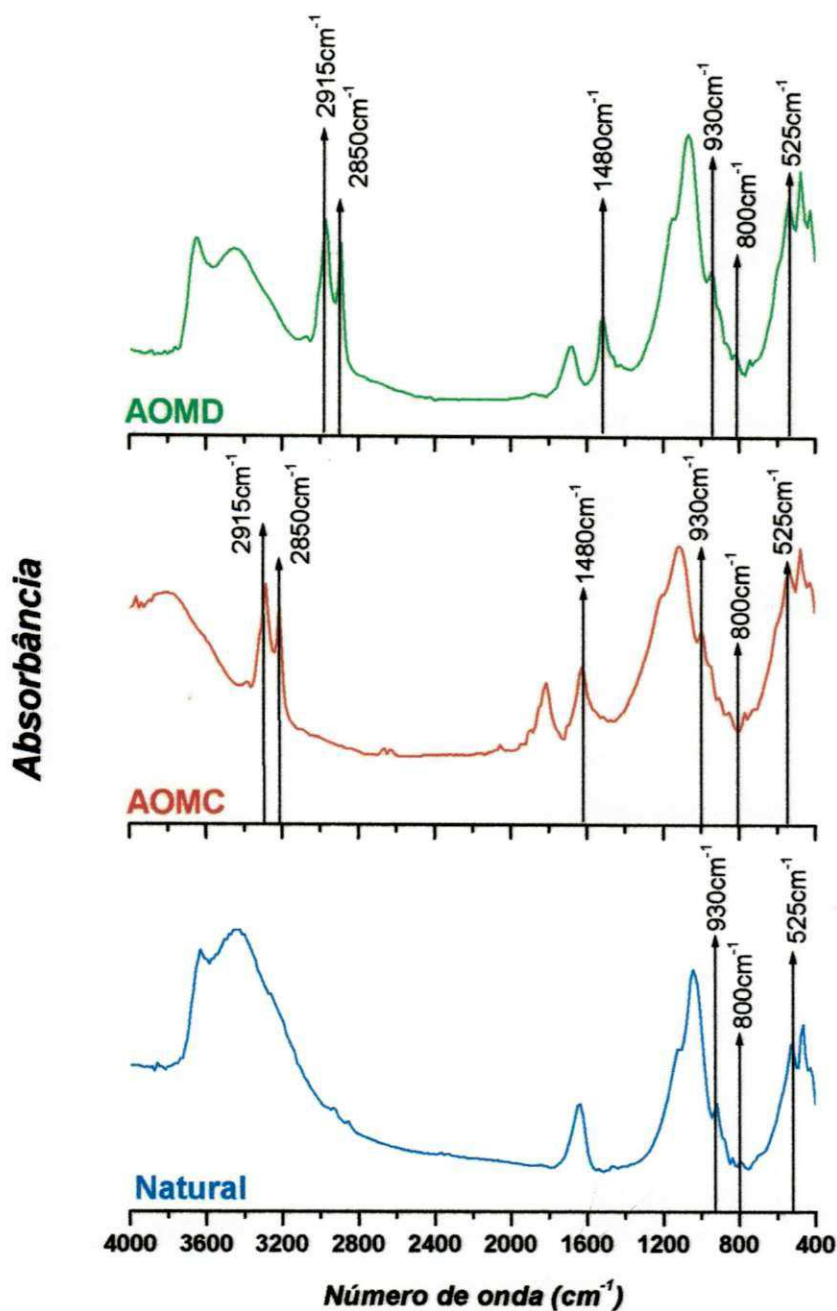


Figura 19 – Espectros na região do infravermelho da amostra natural e após tratamento com sal quaternário de amônio Genamin CTAC-50 pelos métodos de preparação convencional e direto.

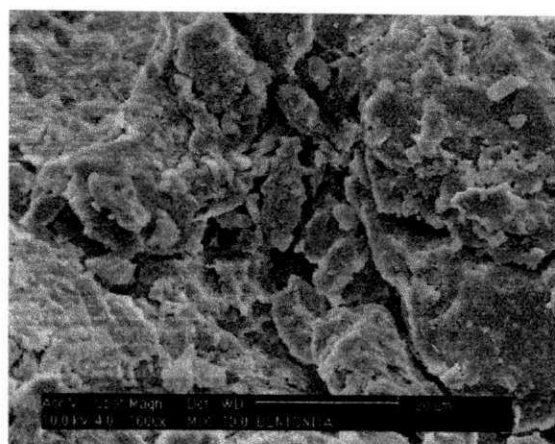
A Figura 19 apresenta os espectros na região do infravermelho das amostras tratadas, tanto pelo método convencional como direto, e mostram um par de bandas na faixa compreendida entre 2850 – 2930 cm^{-1} , indica a presença do grupo CH_2 [48]. A deformação angular assimétrica de grupos CH_3

ocorre na faixa de 1480cm^{-1} . As bandas nas faixas de 930cm^{-1} , 800cm^{-1} e 525cm^{-1} , são características das camadas octaédricas [62] e estão presentes em todas as amostras, ou seja, a estrutura da amostra foi mantida mesmo depois do tratamento.

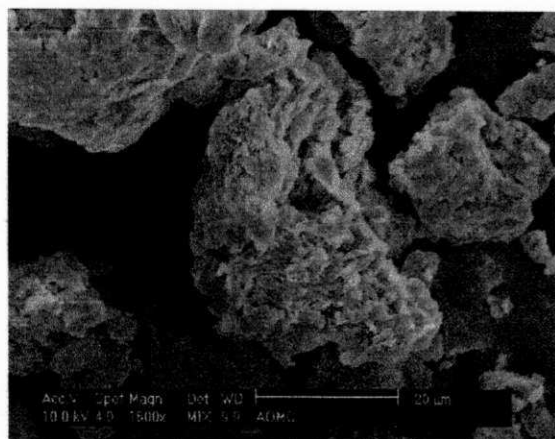
A presença das bandas de transmissão devida aos grupos CH_3 e CH_2 nos espectros na região do infravermelho das amostras tratadas, evidenciam a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila (a argila foi lavada com água e caso não tivesse ocorrido a intercalação o composto orgânico teria sido retirado junto com a mesma e os picos, possivelmente, não apareceriam).

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

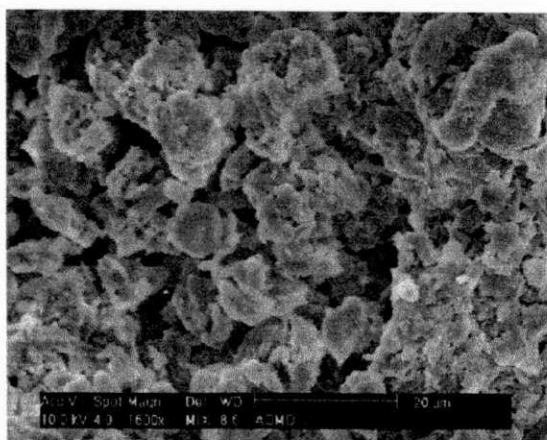
As micrografias apresentadas na Figura 20 são referentes à amostra de argila bentonítica natural e às amostras obtidas após adição do sal quaternário Genamin CTAC-50.



(a)



(b)



(c)

Figura 20 – Micrografias eletrônicas de varredura (a) argila bentonítica natural, (b) tratada com sal quaternário Genamin CTAC-50 pelo método convencional e (c) pelo método direto

A Figura 20a apresenta a micrografia da amostra de argila bentonítica natural, onde nota-se aglomerados de diversos tamanhos com estrutura “fechada” (partículas elementares lamelares empilhadas sem separação aparente). Ao observar a micrografia apresentada na Figura 20b, observa-se aglomerados que possuem partículas com dimensões similares, porém, apresenta espaços vazios, isto é, estrutura mais “aberta”, possivelmente deve-se ao fato da intercalação do sal quaternário com um aumento na d_{001} . A Figura 20c também apresenta as mesmas características não se diferenciando da amostra tratada pelo método convencional.

4.2.4. Inchamento de Foster

No Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), foram adotadas as seguintes avaliações (Tabela IX) para o teste de inchamento de Foster:

Tabela IX – Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste de inchamento de Foster.

<i>Inchamento</i>	<i>Faixa</i>
Não-inchamento	Igual ou inferior a 2mL/g
Baixo	3 a 5mL/g
Médio	6 a 8mL/g
Alto	Acima de 8mL/g

Fonte: Vianna et al. [48].

Os resultados do teste de inchamento de Foster para amostra tratada pelo sal quaternário Genamin CTAC-50, estão apresentados na Figura 21.

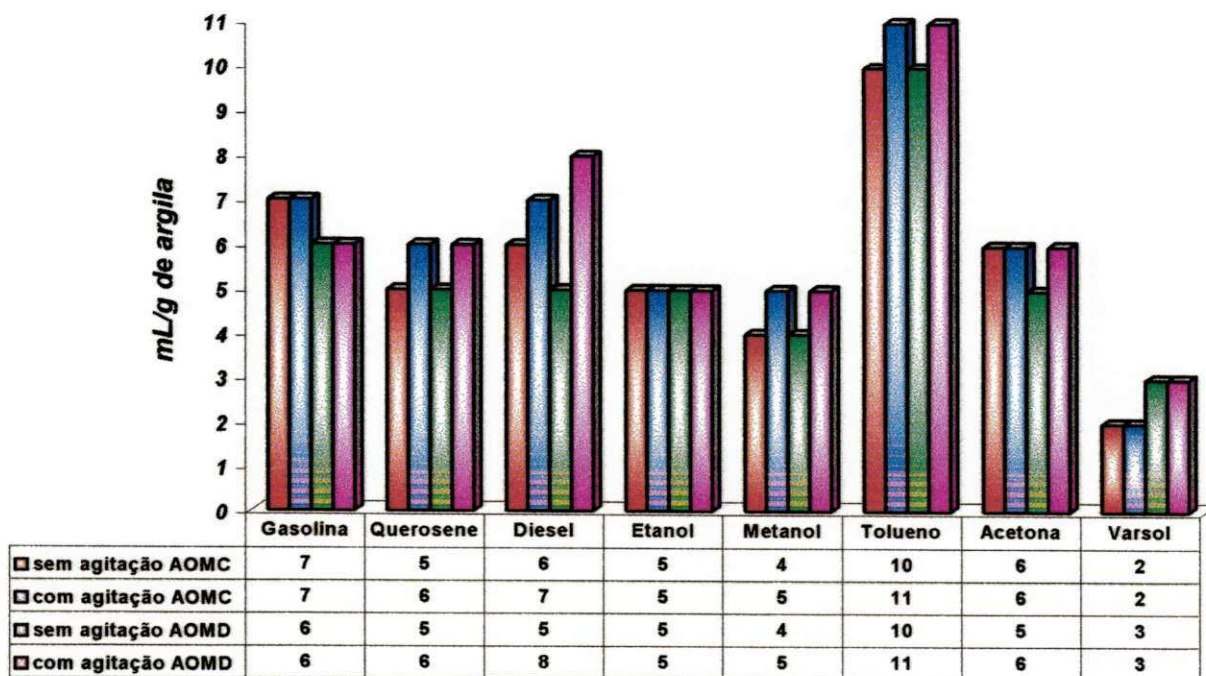


Figura 21 – Inchamento de Foster da amostra tratada com o sal quaternário de amônio Genamin CTAC-50 através dos métodos de preparação convencional e direto.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 21, em relação à Tabela IX, observa-se que a amostra AOMC não apresentou inchamento (sem e com agitação) no solvente varsol; apresentou baixo inchamento (sem e com agitação) nos solventes etanol, metanol e querosene (sem agitação); médio inchamento em gasolina, diesel, acetona e querosene (com agitação) e alto inchamento em tolueno (sem e com agitação).

A amostra AOMD apresentou baixo inchamento nos solventes varsol, etanol, metanol, querosene (sem agitação), diesel (sem agitação) e acetona (sem agitação); médio inchamento em gasolina, querosene (com agitação), diesel (com agitação) e acetona (com agitação) e alto inchamento em tolueno.

Verifica-se a maior afinidade do sal quaternário Genamin CTAC-50 no solvente tolueno. Ao se relacionar o método de preparação, observa-se que as amostras preparadas, tanto pelo método convencional como direto, apresentaram o mesmo comportamento nos solventes estudados.

4.2.5. Adsorção

Os dados de adsorção das amostras AOMC e AOMD estão na Tabela X e apresentados na Figura 22.

Tabela X – Dados de sorção para as amostras AOMC e AOMD.

Solvente	Amostra		
	Natural	AOMC	AOMD
	g de material adsorvido/ g de material sorvente	g de material adsorvido/ g de material sorvente	g de material adsorvido/ g de material sorvente
Gasolina	2,12	8,90	9,05
Querosene	2,22	3,20	3,13
Diesel	2,16	3,57	3,93
Etanol	2,17	4,51	4,72
Metanol	2,01	3,71	3,75
Tolueno	1,72	9,24	9,05
Acetona	1,98	4,38	4,63
Varsol	1,93	1,98	1,98

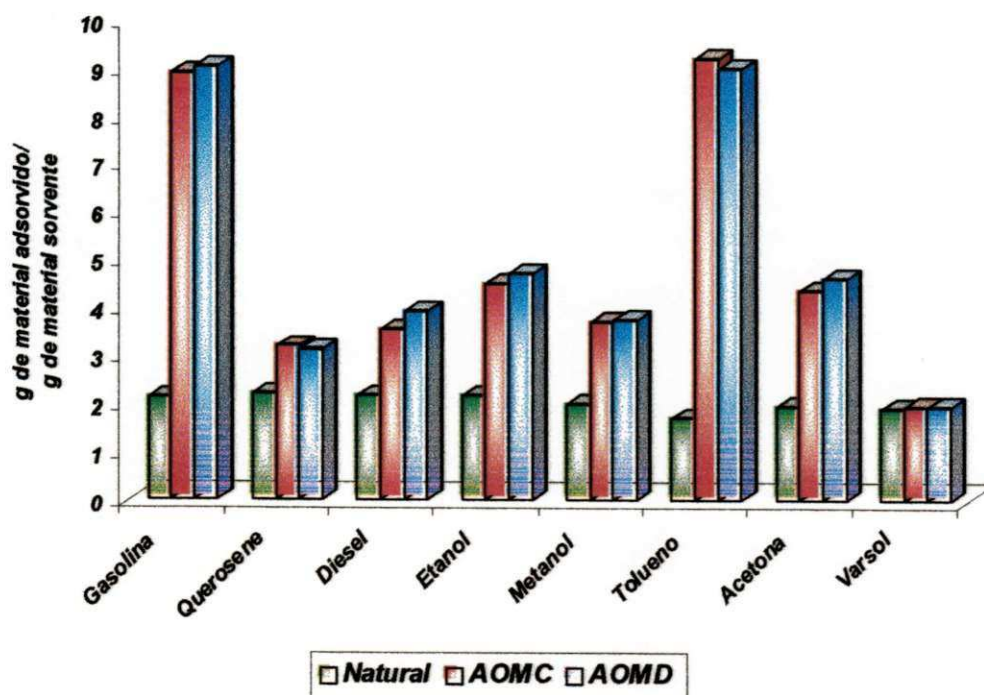


Figura 22 – Adsorção da amostra tratada com o sal quaternário de amônio Genamin CTAC-50 através dos métodos de preparação convencional e direto.

Observa-se através da Tabela X e da Figura 22 que a amostra obtida do sal quaternário Genamin CTAC-50 pelo método de preparação convencional sorveu: tolueno > gasolina > etanol > acetona > metanol > diesel > querosene > varsol, apresentando sorção superior em relação a amostra natural e estando em conformidade com o teste de inchamento de Foster.

No caso da amostra obtida com o mesmo sal, diferindo apenas no método de preparação, verifica-se que a mesma sorveu: tolueno > gasolina > etanol > acetona > metanol > diesel > querosene > varsol, ou seja, a mesma ordem de sorção da amostra obtida pelo método convencional, apresentando pouca diferença.

Os melhores resultados de adsorção obtidos por esta amostra ficaram para o solvente gasolina e tolueno, tanto para o método convencional como para o método direto, observa-se que a amostra sorveu quase que 10% de seu peso original, apresentando potencial como sorvente destes hidrocarbonetos.

b) Sal quaternário Arquad-B50

4.2.6. Difração de Raios-X

A Figura 23 apresenta os difratogramas da amostra natural e das amostras tratadas com sal quaternário de amônio Arquad-B50.

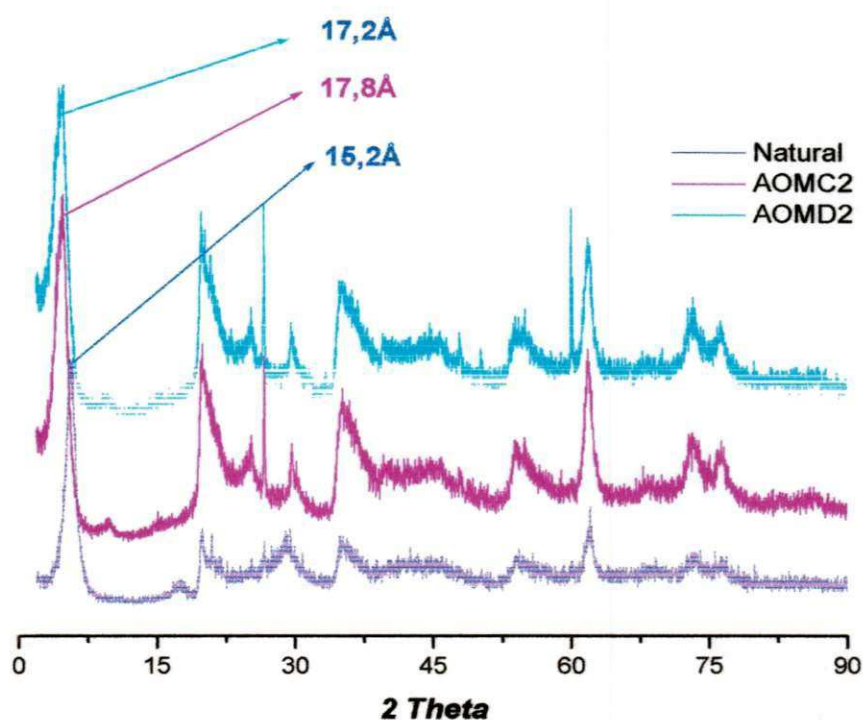


Figura 23 – Difratogramas da amostra natural e após tratamento com sal quaternário de amônio Arquad - B50 pelos métodos de preparação convencional e direto.

A partir dos difratogramas apresentados na Figura 23, tem-se o resultado da d_{001} de 17,8Å e 17,2Å para a amostra obtida da preparação pelo método convencional e para a obtida da preparação pelo método direto, respectivamente. A introdução dos cátions quaternários de amônio pode ser verificada pelo aumento na d_{001} das amostras tratadas em relação à amostra natural, tanto no método convencional como direto.

Ao verificar o método utilizado, observa-se que o método direto apresentou pouca diferença na d_{001} em relação ao método convencional, possivelmente por este material ter permanecido, em estufa, por maior período de tempo.

4.2.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Na Figura 24 estão apresentados os espectros na região do infravermelho da amostra natural e tratada com sal quaternário de amônio Arquad-B50.

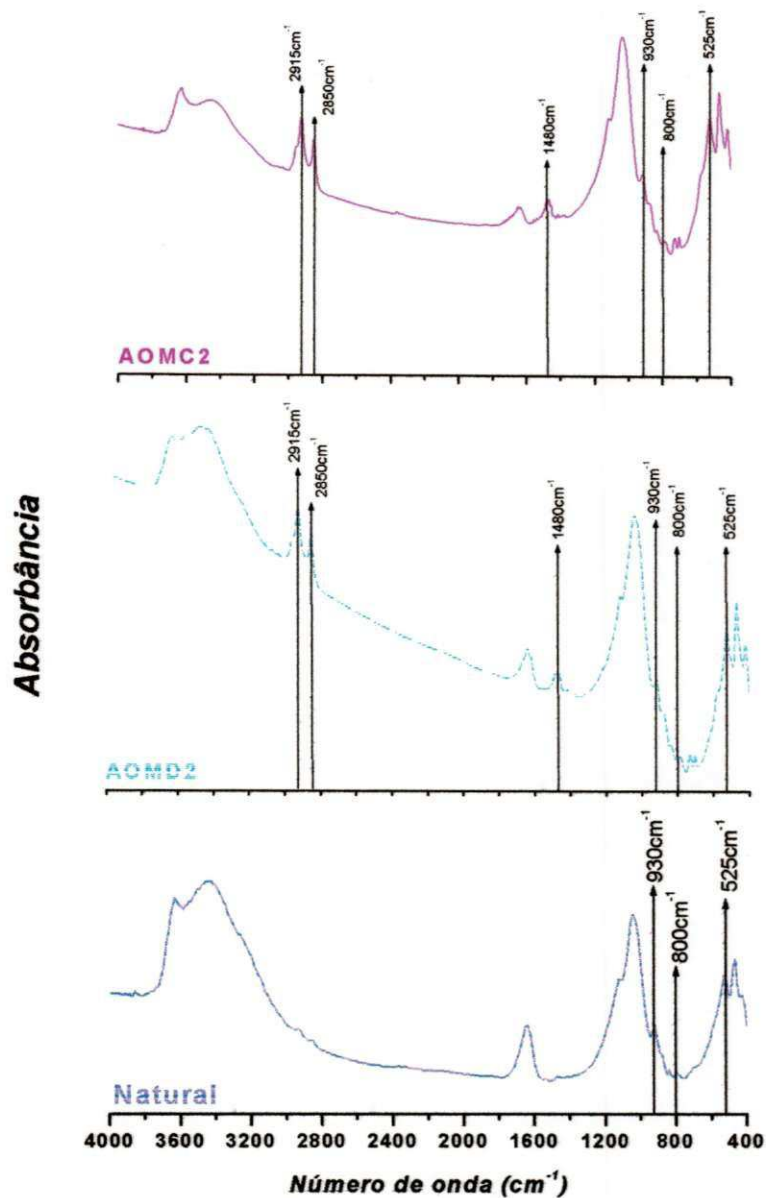


Figura 24 – Espectros na região do infravermelho da amostra natural e após tratamento com sal quaternário de amônio Arquad-B50 pelos métodos de preparação convencional e direto.

As discussões feitas para amostra tratada pelo sal quaternário Genamin CTAC-50 também serão discutidas para amostra tratada pelo sal quaternário Arquad-B50, onde observa-se, através do espectros na região do infravermelho (Figura 24), as mesmas características da Figura 19, ou seja, as bandas

características dos grupos CH_3 e CH_2 , evidenciam a intercalação do cátion quaternário de amônio, verifica-se também que o método utilizado não diferiu significativamente.

4.2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 25 apresenta as micrografias da amostra natural e tratada com sal quaternário Arquad B-50.

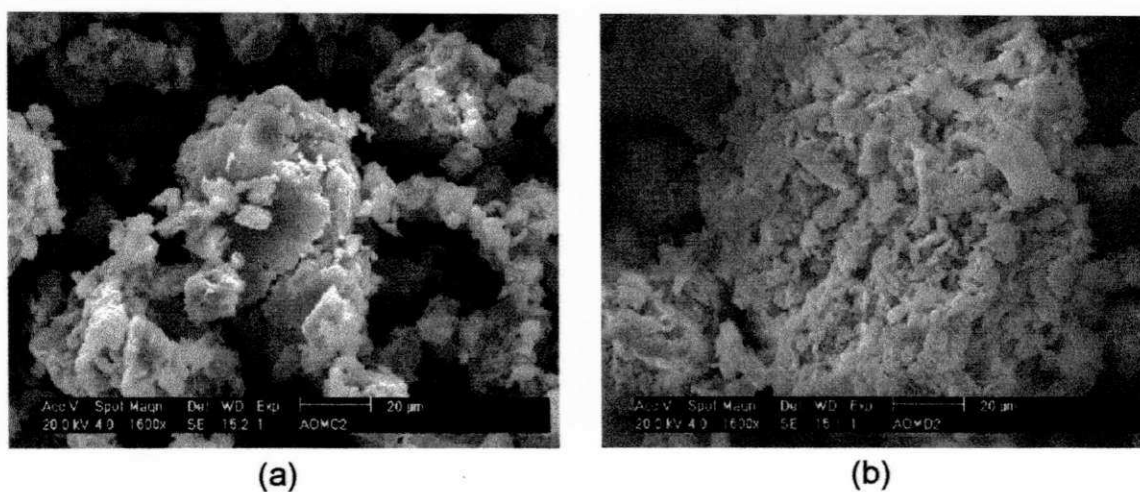


Figura 25 – Micrografias eletrônicas de varredura da amostra tratada com sal quaternário Arquad B-50: (a) pelo método de preparação convencional e (b) pelo método direto.

Ao analisarmos a Figura 25a, verificamos que a mesma apresenta os aglomerados, com a estrutura “aberta” o que, como mencionado anteriormente, pode ser atribuído à intercalação do sal quaternário. A micrografia apresentada na Figura 25b apresenta as mesmas características da micrografia apresentada na Figura 25a.

4.2.5. Inchamento de Foster

A Figura 26 mostra os resultados de inchamento de Foster da amostra tratada pelo sal quaternário Arquad-B50.

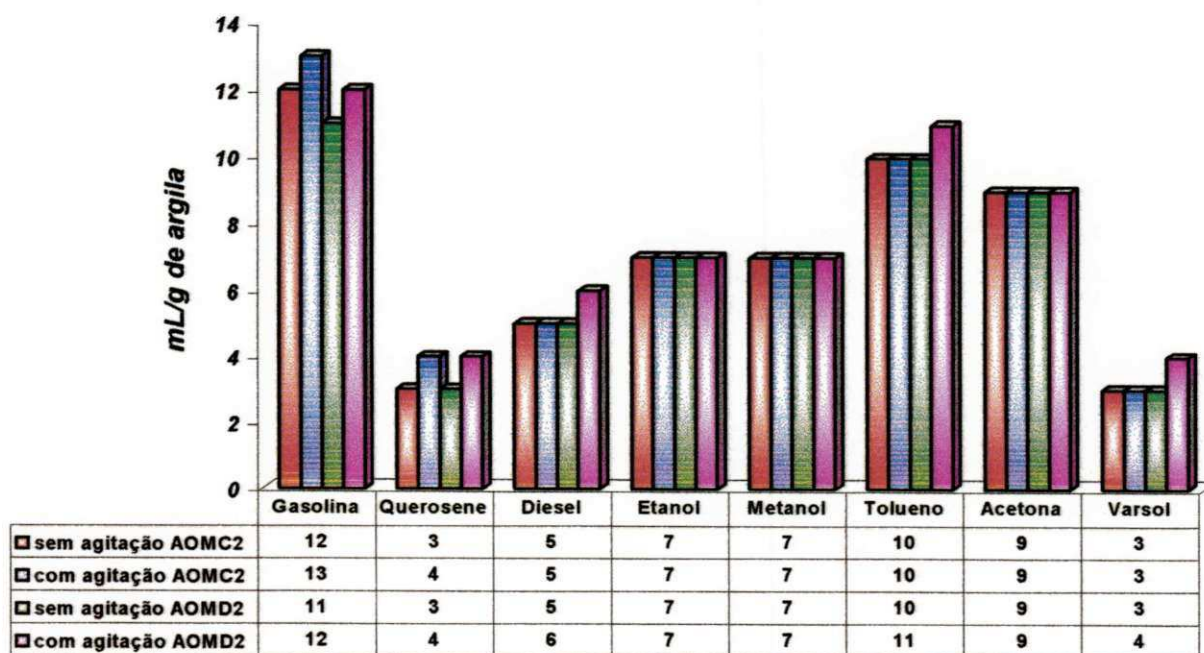


Figura 26 – Inchamento de Foster da amostra tratada com o sal quaternário de amônio Arquad-B50 através dos métodos de preparação convencional e direto.

Os resultados apresentados na Figura 26 mostram que a amostra obtida a partir do sal quaternário Arquad-B50 pelo método convencional (AOMC2) apresenta baixo inchamento nos solventes querosene, varsol e diesel; médio em metanol e etanol e alto inchamento em gasolina, tolueno e acetona.

No caso da amostra obtida pelo mesmo sal e pelo método direto, apresenta baixo inchamento nos solventes querosene, varsol e diesel (sem agitação); médio inchamento em metanol, etanol e diesel (com agitação) e alto nos solventes gasolina, tolueno e acetona.

Ao relacionarmos o método utilizado, verifica-se que não houve diferença significativa nos inchamentos obtidos, apresentando, a amostra tratada pelo método direto, praticamente os mesmos inchamentos que a amostra tratada pelo método convencional.

4.2.6. Adsorção

Os dados de adsorção das amostras obtidas pelo sal quaternário Arquad-B50 a partir dos 2 métodos de preparação estão apresentados na Tabela XI e na Figura 27.

Tabela XI – Dados de sorção para as amostras AOMC2 e AOMD2.

<i>Solvente</i>	<i>Amostra</i>		
	<i>Natural</i>	<i>AOMC2</i>	<i>AOMD2</i>
	<i>g de material adsorvido/ g de material sorvente</i>	<i>g de material adsorvido/ g de material sorvente</i>	<i>g de material adsorvido/ g de material sorvente</i>
Gasolina	2,12	7,67	7,75
Querosene	2,22	3,01	3,64
Diesel	2,16	3,45	5,73
Etanol	2,17	3,99	6,49
Metanol	2,01	4,23	4,12
Tolueno	1,72	6,24	6,57
Acetona	1,98	5,24	5,41
Varsol	1,93	2,06	2,28

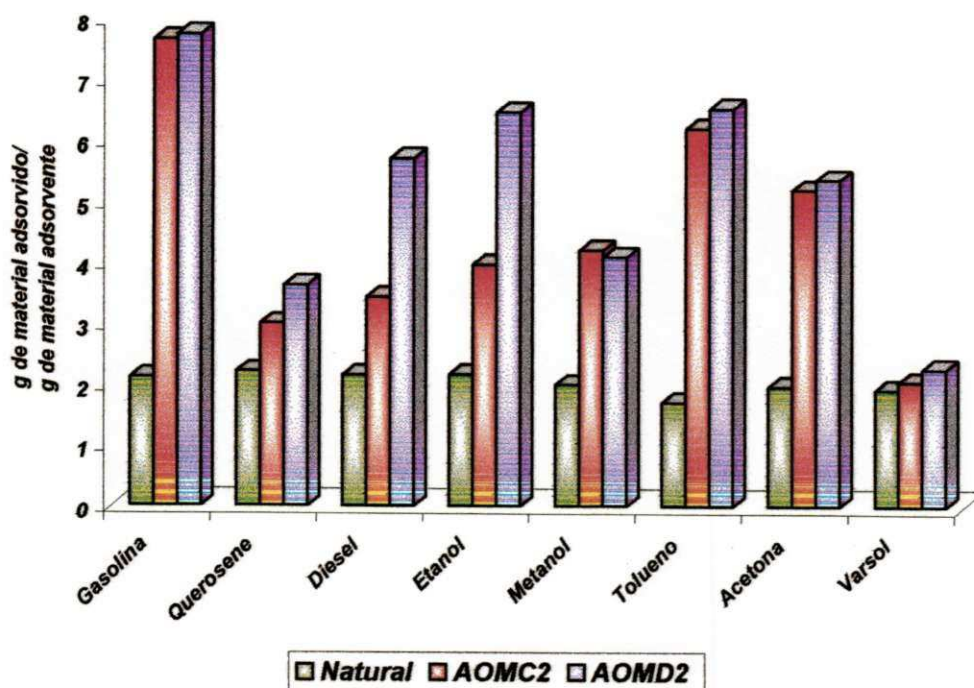


Figura 27 – Adsorção da amostra tratada com o sal quaternário de amônio Arquad -B50 através dos métodos de preparação convencional e direto.

Os dados apresentados na Tabela XI e ilustrados na Figura 27, apresentam os resultados do teste de adsorção das amostras natural e obtidas a partir do sal quaternário de amônio Arquad-B50 pelos 2 métodos de preparação. Verifica-se que a amostra obtida da preparação pelo método convencional sorveu: gasolina > tolueno > acetona > metanol > etanol > diesel > querosene > varsol, sendo esta sorção superior a da amostra natural. Estes dados estão em conformidade como teste de inchamento de Foster, que apresentou os melhores inchamentos nos mesmos solventes que também apresentaram os mais altos inchamentos.

Em relação a amostra obtida pelo método direto, esta sorveu: gasolina > tolueno > etanol > diesel > acetona > metanol > querosene > varsol, apresentando algumas diferenças em relação a obtida pelo método convencional.

CAPÍTULO V
CONSIDERAÇÕES FINAIS

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1. Conclusões

O estudo desenvolvido nesta pesquisa, relativo a ativação ácida com aplicação no descoramento de óleos e obtenção de argilas organofílicas através de uma nova metodologia e com aplicação na adsorção de hidrocarbonetos, a partir de argila bentonítica proveniente do Estado da Paraíba (Jazida Primavera), e após as caracterizações realizadas, nos permite concluir que:

5.1.1. 1ª parte: Ativação ácida:

1. De acordo com os difratogramas de raios-X e espectros na região do infravermelho, verificou-se que para o tempo de reação de 1 hora, que é menor aos usualmente empregados pela indústria, usando-se tanto HCl (ácido clorídrico) como H_2SO_4 (ácido sulfúrico), não causou danos acentuados à estrutura do argilomineral esmectítico da amostra.
2. A partir dos difratogramas de raios-X e dos espectros na região do infravermelho, observou-se que para o tempo de reação de 7 dias, significativamente maior aos tempos de ataque empregados pela indústria, tanto com HCl (ácido clorídrico) como H_2SO_4 (ácido sulfúrico), causou danos acentuados à estrutura do argilomineral esmectítico da amostra proporcionando um material basicamente amorfo com pequeno grau de cristalinidade.
3. No teste de descoramento, observou-se que a amostra natural apresentou comportamento semelhante às Terras Fuller, ou seja, a amostra descora mesmo sem ataque, sendo que esta eficiência foi maior para o óleo de soja.

4. Verificou-se para descoramento de óleo de soja, que o tratamento foi eficiente para o tempo de reação de 1 hora utilizando ácido clorídrico, ficando esta eficiência em 90%. Foi possível observar que para o tempo de reação de 7 dias, utilizando este mesmo ácido, a eficiência do descoramento foi baixa.
5. No descoramento de óleo de milho a amostra ativada com HCl e tempo de reação de 1 hora apresentou maior eficiência em relação a amostra natural e ativada com tempo de reação de 7 dias.
6. Em relação ao tratamento com ácido sulfúrico, para descoramento de óleo de soja, observa-se que não houve diferença significativa na eficiência do descoramento em relação aos tempos de reação.

5.1.2. 2ª parte: Argilas organofílicas

1. Através das técnicas de Difração de Raios-X e Espectroscopia na região do infravermelho foi possível verificar a efetiva intercalação do cátion do sal quaternário de amônio na estrutura da amostra estudada, tanto para o sal quaternário Genamin CTAC-50 quanto Arquad-B50.
2. Observou-se que a distância interplanar d_{001} dos materiais organofílicos obtidos foi a mesma, independentemente do tratamento utilizado, indicando que a forma na qual os cátions quaternários de amônio se posicionam (paralelas à superfície do argilomineral ou a um determinado ângulo da mesma) entre as lamelas do argilomineral são iguais.
3. Não se observaram diferenças significativas entre as micrografias das amostras preparadas pelo método convencional e o direto.

4. Verificou-se que as amostras obtidas apresentam eficiência na sorção de gasolina e tolueno, mostrando potencial para ser utilizada como sorvente desses hidrocarbonetos.
5. Em relação ao método utilizado, verificou-se que a proposta de uma metodologia que diminua o tempo de preparação foi efetuado com sucesso no sentido de obter-se materiais estruturalmente similares.

5.2. Sugestões para pesquisas futuras

Com o objetivo de dar continuidade ao trabalho realizado, segue-se as seguintes sugestões:

5.2.1. 1ª parte: Ativação ácida

1. Realizar estudo com diferentes tempos de reação, verificando o comportamento da estrutura da argila e estudar o efeito do descoramento nos mesmos óleos.
2. Verificar o poder de descoramento, da argila ativada com estas mesmas condições, em outros óleos, como o óleo de mamona.
3. Unindo-se as duas partes deste estudo: utilizar as argilas ativadas obtidas como matérias-primas na obtenção de argilas organofílicas. Este estudo é importante dado que diversos usos das argilas organofílicas são nas indústrias de tintas e cosméticos, as quais requerem produtos brancos, que possuem altos valores agregados.

5.2.2. 2ª parte: Argilas organofílicas

1. Utilizar a amostra deste estudo na obtenção de argilas organofílicas a partir de outros sais quaternário de amônio, realizando o teste de adsorção nos mesmos solventes.
2. Verificar a intercalação destes sais quaternários em outras amostras de argila bentonítica.
3. Realizar estudos sobre a adsorção de outros derivados do petróleo que não tenham sido utilizados na presente pesquisa.
4. Realizar estudo dos constituintes da amostra através da técnica de Fluorescência de Raios-X.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Bentonita**. Sumário Mineral Brasileiro, 2001.
- [2] SOUZA SANTOS, P. de. **Ciência e tecnologia de argilas**. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 1, 2ª ed., 408p., 1989.
- [3] VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. Tese (Doutorado), Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 256p., 1994.
- [4] ABREU, S. F. **Recursos minerais do Brasil**, Ed. Edgard Blücher, 2ª ed., V. 1, São Paulo-SP, 324p., 1973.
- [5] LIRA FILHO, D. P. de. **Perfil analítico da bentonita**. Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), boletim n. 4, 33p., 1973.
- [6] GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. 1ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 457p., 1988.
- [7] CHRISTIDIS, G. E.; SCOTT, P. W.; DUNHAM, A. C. **Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the island of Milos and Chios**, Aegean, Greece. Applied Clay Science, v. 12, p. 329-347, 1997.
- [8] VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. de; SOUZA SANTOS, H. **A importância das argilas industriais brasileiras**. Química Industrial, v. 42, p. 33-37, 1992.
- [9] SOUZA SANTOS, P. de. **Tecnologia de argilas, aplicada às argilas**

brasileiras, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 1, 340p., 1975.

- [10] VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. de. **Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays**. Química Nova, v. 24, n.º 3, p. 345-353, 2001.
- [11] ABREU, L. D. V. de. **Estudo da pilarização, com alumina, de argilas esmectíticas brasileiras**. Dissertação (Mestrado), Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 135p., 1997.
- [12] GRIM, R. E. **Clay mineralogy**. McGraw-Hill Book Co., New York, 1953.
- [13] MOORE, D. M.; REYNOLDS Jr., R. C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. Oxford University Press, 332p., 1989.
- [14] MACKENZIE, R. C. **The classification and nomenclature of clay minerals**. Clays Min. Bull. v. 4, p. 52, 1959.
- [15] DANA, J. D. **Manual de mineralogia**. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 642p., 1969.
- [16] TATUM, J. P. **Industrial application of surfactants**. Edited by O. R. Karsa, Royal Society of Chemistry, London, 1987.
- [17] SOUZA SANTOS, P. de. **Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras**, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 3, 1975.
- [18] SILVA SANTOS, R. J. da; MARINHO, R. M. M.; PONTES, L. R. A.; SUDÉRIO, V. M. **Caracterização da cerâmica vermelha do Triângulo Crajubar**, Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), Florianópolis-SC, 2001.

- [19] ULLMANN'S. *Encyclopedia of industrial chemistry*. v. A7, 5th ed., 1986.
- [20] SOUZA SANTOS, P. de. *Ciência e tecnologia de argilas*. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 2, 2^a ed., 408p., 1992.
- [21] RAMOS, R. R. *Estudo de algumas propriedades reológicas e teores de carbonato e bicarbonato após cura em câmara úmida e autoclave de três argilas esmectíticas tratadas com carbonato de sódio da localidade de bravo, distrito de Boa Vista, município de Campina Grande, Paraíba*. Dissertação (Mestrado), Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande-PB, 237p. 1985.
- [22] VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. de; SOUZA SANTOS, H. *A importância das argilas industriais brasileiras*. Química Industrial, v. 44, p. 31-37, 1992.
- [23] SOUZA SANTOS, P. de. *Ciência e tecnologia de argilas*. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 3, 2^a ed., 1992.
- [24] JOSÉ, C. L. V. *Characterization and adsorption of phenol by organophilic clays*. International Latin-American Conference on Powder Technology, v. 3, 2001.
- [25] VALENZUELA-DÍAZ, F. R. *Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica e do sal quaternário de amônio "ARQUAD 2HT-75"*, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), Florianópolis-SC, p. 43201-43213, 1999.
- [26] SOUZA SANTOS, P. de. *Tecnologia de argilas*. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 2, 1975.

- [27] Anuário Mineral Brasileiro. **Bentonita e argilas descorantes**. Departamento Nacional de Produção Mineral, p. 190-191, 2001.
- [28] BARAÚNA, O. S. **Argilas esmectíticas do nordeste brasileiro**. Anais do II Congresso Brasileiro de Engenharia de Minas, 2, 667-698, 1993.
- [29] ALBUQUERQUE, G. C. de. **Estudo da ativação, pilarização da argila bentonita de Cubati e desativação do catalisador HZSM-5/EVT**. Dissertação (Mestrado), Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande-PB, 56p., 2002.
- [30] PRAKASH, K.; JASRA, R. V.; BHAT, T. S. G. **Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation**. Ind. Eng. Chem., v. 34, p. 1440-1448, 1995.
- [31] GRIM, R. E. **Applied clay mineralogy**. New York, McGraw-Hill Book Co., 1962.
- [32] TKAC, P.; KOMADEL, D. M. **Acid treated montmorillonites: a study ^{28}Si and ^{27}Al MAS-NMR**. Clay Minerals, v. 29, p. 11-19, 1994.
- [33] VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. **Efeito do ataque ácido, da ordem de adição dos reagentes e do tipo de cátion interlamelar em esmectitas I. Distribuição de poros por porosimetria de mercúrio**. Cerâmica, 37, p. 70-75, anexo 29, 1991.
- [34] SILVA, A. A.; MENEZES, R. R.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. de O.; OLIVEIRA, A. M. V. **Efeito da natureza do ácido HCl e H₂SO₄ na argila esmectítica chocolate, Boa Vista, PB, Brasil**, Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo-SP, 2002.
- [35] CLARKE, G. M. **Special Clays**. Ind. Miner., v. 216, p. 25-51, 1985.

- [36] BEKKUN, H. V.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. **Studies in surface science and catalysis**, Delmon, B. and Gates, J. T. (eds), v. 58, 1991.
- [37] VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. de. **Caracterização de amostras comerciais de argilas ativadas com ácidos. Parte 1. DRX e descoramento de óleo de soja**. Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Pedro-SP, p. 04501-04510, 2000.
- [38] DOMBROWSKY, T.; HENDERSON, J. **Acid activation of montmorillonite: methods, mechanisms and applications**. Abstracts of the 11th International Clay Conference, Carleton University, Ottawa, p. A23, 1997.
- [39] GRIM, R. E. **Clay mineralogy**. McGraw-Hill Book Co., New York, 2nd ed., 1968.
- [40] TAYLOR, D. R.; JENKINS, D. B. **Acid activated clay**. Paper n. 86-365, SME Fall Meeting, St. Louis.
- [41] RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, A. A.; MENEZES, R. R. **Caracterização de argila caulínica de Alhandra-PB tratada quimicamente e termicamente**. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo-SP, p. 1023-1031, 2002.
- [42] TAVARES, D. T.; JOSÉ, C. L. V.; SOUZA SANTOS, P. de; TOFFOLI, S. M.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Caracterização e ativação de argilas visando seu uso no descoramento de óleos de soja e mamona**. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo-SP, p. 819-830, 2002.
- [43] SILVA, A. A.; RODRIGUES, M. G. F. **Efeito da concentração do ácido clorídrico na estrutura da argila chocolate**, Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), Florianópolis-SC, 2001.

- [44] VICENTE-RODRÍGUEZ, M. A.; SUAREZ, M. BAÑARES-MUÑOZ, M. A.; LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. **Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates**. Spectrochimica Acta Part A, v. 52, p. 1685-1694, 1996.
- [45] SHARMASARKAR, S.; JAYNES, W. F.; VANCE, G. F. **BTEX sorption by montmorillonite organo-clays: TMPA, ADAM, HDTMA**. Water air and soil pollution, v. 119, n. 1-4, p. 257-273, 2000.
- [46] VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay**. Key Engineering Materials, v. 189-191, p. 203-207, 2001.
- [47] JOSÉ, C. L. V.; PINTO, C. A.; VALENZUELA DÍAZ, F. R.; BÜCHLER, P. M. **Sintetização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol**. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo-SP, p. 1685-1695, 2002.
- [48] VIANNA, M. M. G. R.; JOSÉ, C. L. V.; PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos**. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo-SP, p. 1860-1871, 2002.
- [49] SHENG, G. Y.; BOYD, S. A. **Relation of water and neutral organic compounds in the interlayers of mixed Ca/trimethylphenylammonium-smectites**. Clays and Clay Minerals, v. 46, p. 10-17, 1998.
- [50] ZHANG, Z. Z.; SPARKS, D. L.; SCRIVNER, N. C. **Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays**. Environmental Science & Technology, v. 27, n. 8, p. 1625-1631, 1993.

- [51] LABA, D. *Rheological properties of cosmetics and toiletries*. New York: Editora Marcel Dekker, 1993.
- [52] FRANCA, V. V.; BÜCHLER, P. M. *Organoclays as adsorbents of organic compounds in residues*. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Química (CD-Rom), Porto Alegre-RS, 1998.
- [53] PINTO, C. A. *Estabilização por solidificação em cimento do resíduo do curtimento do couro contendo cromo*. Dissertação (Mestrado), Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 90p., 2001.
- [54] VIANNA, M. M. G. R. *Estudo em escala de laboratório da adsorção de componentes orgânicos do vinhoto em argila organofílica*. Dissertação (Mestrado), Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 89p., 2001.
- [55] VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; MOURÃO, W. S. B.; VIEIRA COELHO, A. C.; SOUZA SANTOS, P. de. *Obtenção de algumas argilas organofílicas; influência da concentração das dispersões aquosas de partida*. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Química (CD-Rom), Porto Alegre-RS, 1998.
- [56] SILVA, A. A.; KOZIEVITCH, V. F. J.; JOSÉ, C. L. V.; TOFFOLI, S. M.; RODRIGUES, M. G. F.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. *Preparação de argilas organofílicas partindo-se de bentonitas de Campina Grande, Paraíba*. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo-SP, 2002.
- [57] PINNAVAIA, T. J. *Polymer-Clay Nanocomposites*. John Wiley, New York, 2001.

- [58] ARROYO, P. A. **Caracterização e avaliação de zeólitas Y ultraestáveis contendo zinco**. Dissertação (Mestrado), Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 158p., 1992.
- [59] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Guanabara Koogan S. A., Rio de Janeiro-RJ, 299p., 1989.
- [60] Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Absorbents – Designation: F716-82 (Reapproved 1993).
- [61] Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents – Designation: F726-99.
- [62] MENDIORIZ, S.; PAJARES, J. A.; BENITO, I.; PESQUERA, C.; GONZÁLEZ, F.; BLANCO, C. **Texture evolution of montmorillonite under progressive acid treatment: change from H3 to H2 type of hysteresis**. Langmuir. v. 3, p. 676-681, 1987.