

Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas

Isabele Bulhões Aranha

**PROGRAMA DE QUÍMICA ORGÂNICA
INSTITUTO DE QUÍMICA –UFRJ**

DOUTORADO EM CIÊNCIAS

Rio de Janeiro

Agosto 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas

Isabele Bulhões Aranha

TESE SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA.

APROVADA POR:

PROF.: _____
Rosane Aguiar da Silva San Gil (Presidente da banca, orientador)

DR.: _____
Arnaldo Alcover Neto (Co-orientador/ CETEM-MCT)

DR.: _____
Reiner Neumann (CETEM-MCT)

PROF.: _____
Helena Polivanov (IGEO-UFRJ)

PROF.: _____
Cheila Gonçalves Mothé (EQ-UFRJ)

PROF.: _____
Elizabeth Roditi Lachter (IQ-UFRJ)

Aranha, Isabele Bulhões

Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas./

Isabele Bulhões Aranha. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2007.
xxv, 157

Tese: Universidade Federal do Rio de Janeiro, IQ_DQO

1- Argila organofílica 2- caracterização de argilominerais 3- DRX
4- Ângulo de contato 5- Infravermelho 6- Análise térmica
7- Adsorção de óleo

Sumário

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO	2
----------------------	----------

CAPÍTULO 2 - ARGILAS NATURAIS

2. ARGILAS NATURAIS	7
2.1. Apresentação	7
2.2. Introdução	7
2.3. Revisão bibliográfica sobre métodos de caracterização de argilominerais	13
2.3.1. Difração de raios X	15
2.3.2. Espectrometria na região do infravermelho	19
2.3.3. Análise térmica	22
2.3.4. Espectroscopia Mössbauer	24
2.3.5. Ressonância magnética nuclear no estado sólido	27
2.3.6. Área Superficial	28
2.3.7. Capacidade de troca catiônica (CTC)	30
2.3.8. Análise Química	32
2.4. Materiais e Métodos	37
2.4.1. Materiais	37
2.4.2. Métodos	38
2.4.2.1. Preparo da amostra representativa	38
2.4.2.2. Fracionamento	39
2.4.2.3. Caracterização	41
2.4.2.3.1. Tamanho de partícula	41
2.4.2.3.2. Análise Química	41
2.4.2.3.3. Difração de Raios X	42
2.4.2.3.4. Área Superficial	42
2.4.2.3.5. Análise Termogravimétrica (ATG) e Termodiferencial (ATD)	43
2.4.2.3.6. Espectroscopia na região de Infravermelho (IV)	43

2.4.2.3.7. Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (RMN-MAS)	43
2.4.2.3.8. Espectroscopia Mössbauer (EM)	44
2.4.2.3.9. Capacidade de Troca de Cátions (CTC)	44
2.5. Resultados e Discussão	45
2.5.1. Caracterização das amostras brutas	45
2.5.1.1. Análise Química das amostras brutas	45
2.5.1.2. Difração de raios X das amostras brutas	47
2.5.1.3. Capacidade de troca de cátions (CTC) das amostras brutas	50
2.5.1.4. Fracionamento das amostras brutas	51
2.5.2. Caracterização das frações grossas (areia) por difração de raios X	52
2.5.3. Caracterização das frações intermediárias por difração de raios X	55
2.5.4. Caracterização Mineralógica das frações finas	57
2.5.4.1. Difração de raios X	57
2.5.4.2. Determinação da área superficial	60
2.5.4.3. Análise Termogravimétrica	61
2.5.4.4. Espectroscopia na região do infravermelho	65
2.5.4.5. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido	67
2.5.5. Caracterização Mineralógica detalhada das frações finas das argilas Chocolate e Wyoming	70
2.5.5.1. Determinação do tempo de Fracionamento	71
2.5.5.2. Análise Química	74
2.5.5.3. Difração de raios X	75
2.5.5.4. Determinação da área superficial	79
2.5.5.5. Análise termogravimétrica	79
2.5.5.6. Espectroscopia na região do infravermelho das amostras fracionadas após 24 horas	81
2.5.5.7. Espectroscopia Mössbauer das frações finas das argilas após 24 horas	83

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 -Visão superior da folha de unidades tetraédricas de SiO₄, evidenciando o aspecto hexagonal do arranjo (van der Marel e Beutelspacher, 1976). 08
- Figura 2- Esquemas estruturais de uma montmorilonita (filossilicato 2:1 dioctaédrico do grupo das esmectitas) (A: Dana, 1983, B: van der Marel & Beutelspacher 1976). 09
- Figura 3- Ilustração das interações hiperfinas para o núcleo ⁵⁷Fe mostrando o diagrama do nível de energia nuclear para (1) modelo de núcleo sem elétrons; (2) interação monopolar elétrica (deslocamento isomérico); (3) interação quadrupolar elétrica (desdobramento quadrupolar); e (4) interação dipolar magnética (desdobramento magnético hiperfino). Cada interação é mostrada individualmente, acompanhada pelo espectro Mössbauer resultante (McCammon, 1995). 25
- Figura 4- Fotografia da frente de lavra de bentonita (mina Bravo), evidenciando os horizontes de Chocolate (BCLB) e Bofe (BBFB). 38
- Figura 5- Fluxograma do procedimento experimental adotado para purificação e caracterização das argilas naturais 39
- Figura 6- Difrátogramas de raios X da amostra total das argilas Chocolate (BCLBTOT), Chocobofe (BCBBTOT) e Bofe (BBFBTOT). 48
- Figura 7- Difrátogramas de raios X da amostra total das argilas Vitória da Conquista A (BVCAOT), Vitória da Conquista B (BVCBTOT) e Vitória da Conquista C (BVCCTOT). 49
- Figura 8- Difrátogramas de raios X da amostra total das argilas Verde Lodo (BVLBTOT) e Wyoming (BGWYTOT). 49
- Figura 9- Rendimento (% peso) da recuperação da fração < 2,5 µm das bentonitas estudadas 52

Figura 10 - Difrátogramas de raios X das frações grossas das argilas Chocolate (BCLBGRO), Chocobofo (BCBBGRO) e Bofe (BBFBGRO).	53
Figura 11 - Difrátogramas de raios X das frações grossas das argilas Vitória da Conquista A (BVCAGRO), Vitória da Conquista B (BVCBGRO) e Vitória da Conquista C (BVCCGRO).	53
Figura 12 - Difrátogramas de raios X das frações grossas das argilas Verde Lodo (BVLBGRO) e Wyoming (BGWYGRO).	54
Figura 13 - Difrátogramas de raios X das frações intermediárias das argilas Chocolate (BCLBINT), Chocobofo (BCBBINT) e Bofe (BBFBINT).	55
Figura 14 - Difrátogramas de raios X das frações intermediárias das argilas Vitória da Conquista A (BVCAINT), Vitória da Conquista B (BVCBINT) e Vitória da Conquista C (BVCCINT).	56
Figura 15 - Difrátogramas de raios X das frações intermediárias das argilas Verde Lodo (BVLBINT) e Wyoming (BGWYINT).	56
Figura 16 - Difrátogramas de raios X das frações finas das argilas Chocolate (BCLBFIN), Chocobofo (BCBBFIN) e Bofe (BBFBFIN).	58
Figura 17 - Difrátogramas de raios X das frações finas das argilas Vitória da Conquista A (BVCAFIN), Vitória da Conquista B (BVCBFIN) e das frações Vitória da Conquista C (BVCCFIN).	59
Figura 18 - Difrátogramas de raios X das frações finas das argilas Verde Lodo (BVLBFIN) e do Wyoming (BGWYFIN).	59
Figura 19 - – Curvas de ATG (—), DTG (– –) e ATD (– • –) da fração fina da argila Chocolate (BCLBFIN).	62
Figura 20- – Curvas de ATG (—), DTG (– –) e ATD (– • –) da fração fina da argila Chocobofo (BCBBFIN).	62
Figura 21 - – Curvas de ATG (—), DTG (– –) e ATD (– • –) da fração fina da argila Bofe (BBFBFIN).	63

Figura 22 - – Curvas de ATG (—), DTG (– –) e ATD (– • –) da fração fina da argila VerdeLLodo (BVLBFIN).	63
Figura 23 - – Curvas de ATG (—), DTG (– –) e ATD (– • –) da fração fina da argila Vitória da Conquista A (BVCAFIN).	63
Figura 24 - – Curvas de ATG (—), DTG (– –) e ATD (– • –) da fração fina da argila Vitória da Conquista B (BVCBFIN).	64
Figura 25 - – Curvas de ATG (—), DTG (– –) e ATD (– • –) da fração fina da argila Vitória da Conquista C (BVCCFIN).	64
Figura 26 - – Curvas de ATG (—), DTG (– –) e ATD (– • –) da fração fina da argila Wyoming (BGWYFIN).	64
Figura 27 - Espectros de IV das amostras BCLBFIN, BCBBFIN e BBFBFIN.	66
Figura 28 - Espectros de IV das amostras BVCAFIN, BVCBFIN e BVCCFIN.	66
Figura 29 - Espectros de IV das amostras BVLBFIN, BGWYFIN.	66
Figura 30 - Espectros de RMN-MAS de ²⁷ Al das argilas Chocolate (BCLBFIN) e Wyoming (BGWYFIN)	68
Figura 31 - Espectros de RMN-MAS de ²⁹ Si das frações finas das argilas Chocolate (BCLBFIN) e Wyoming (BGWYFIN)	69
Figura 32 - Distribuição percentual (volumétrica) de tamanho de partícula da argila chocolate fracionada (BCLFRAC) com tempo de sedimentação de 24 horas	71
Figura 33- Distribuição percentual (volumétrica) de tamanho de partícula da argila chocolate fracionada (BCLFRAC) com tempo de sedimentação de 32 horas	72
Figura 34 - Distribuição percentual (volumétrica) de tamanho de partícula da argila chocolate fracionada (BCLFRAC) com tempo de sedimentação de 48 horas	72

Figura 35- Distribuição percentual (volumétrica) de tamanho de partícula da argila chocolate fracionada (BCLFRAC) com tempo de sedimentação de 56 horas	72
Figura 36- Distribuição percentual (volumétrica) de tamanho de partícula da argila chocolate fracionada (BCLFRAC) com tempo de sedimentação de 72 horas	73
Figura 37- Distribuição percentual (volumétrica) de tamanho de partícula da argila chocolate fracionada (BCLFRAC) com tempo de sedimentação de 96 horas	73
Figura 38- Distribuição percentual (volumétrica) de tamanho de partícula da argila chocolate fracionada (BCLFRAC) com tempo de sedimentação de 108 horas	73
Figura 39 - Distribuição percentual (volumétrica) de tamanho de partícula da argila chocolate fracionada (BCLFRAC) com tempo de sedimentação de 194 horas	73
Figura 40 - Difratoograma de raios X da argila Chocolate: 1- Após fracionamento (chocolate guia); 2- após troca com Mg ²⁺ e Glicolação (glicolada); e 3- Após troca com K ⁺ e aquecimento (550°C).	75
Figura 41- Difratoograma de raios X da argila Wyoming: 1- Após fracionamento (Wyoming guia); 2- após troca com Mg ²⁺ e Glicolação (glicolada); e 3- Após troca com K ⁺ e aquecimento (550°C).	76
Figura 42 - Difratoograma de raios X da argila Chocolate, pelo método do pó, após fracionamento.	77
Figura 43- Difratoograma de raios X da argila Wyoming, pelo método do pó, após fracionamento.	77
Figura 44- Difratoograma de raios X da argila Wyoming fracionada (WYFRAC), homoiônica com Lítio (WYLi), e Glicolada após aquecimento (WYLiGLIC).	78

LISTA DE SÍMBOLOS

ATD - análise termodiferencial

ATG – análise termogravimétrica

BBFB – bentonita Bofe

BBFBGRO – fração grossa da bentonita Bofe

BBFBINT– fração intermediária da bentonita Bofe

BBFBTOT – bentonita Bofe total

BCBB – bentonita Chocobofe

BCBBGRO – fração grossa da bentonita Chocobofe

BCBBINT – fração intermediária da bentonita Chocobofe

BCBBTOT – bentonita Chocobofe total

BCLB – bentonita Chocolate

BCLBGRO – fração grossa da bentonita Chocolate

BCLBINT– fração intermediária da bentonita Chocolate

BCLBTOT – bentonita Chocolate total

BET- área superficial

BVLB – bentonita Verde Lodo

BVCA – bentonita Vitória da Conquista A

BVCB – bentonita Vitória da Conquista B

BVCC – bentonita Vitória da Conquista C

BGWY – bentonita do Wyoming

BGWYGRO – fração grossa da bentonita do Wyoming

BGWYINT – fração intermediária da bentonita do Wyoming

BGWYTOT– bentonita do Wyoming total

BTMA – Benziltrimetilamônio

BVCAGRO – fração grossa da bentonita Vitória da Conquista A

BVCBGRO – fração grossa da bentonita Vitória da Conquista B

BVCCGRO – fração grossa da bentonita Vitória da Conquista C

BVCAINT – fração intermediária da bentonita Vitória da Conquista A

BVCBINT – fração intermediária da bentonita Vitória da Conquista B

BVCCINT – fração intermediária da bentonita Vitória da Conquista C

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O nível de desenvolvimento de um país com disponibilidade de recursos minerais pode ser avaliado pela importância que a atividade extrativa mineral ocupa na sua economia. Nos séculos XIX e XX os minerais metálicos foram determinantes para o desenvolvimento industrial e no século XX, estendendo-se até os dias de hoje, os minerais energéticos vem consolidando a economia de vários países (Lins, 2005). Segundo Kuzvart (apud Perez, 2001), as rochas, na forma de insumos para a construção civil, e os minerais não metálicos ou minerais industriais serão as matérias primas do terceiro milênio, responsáveis pela segunda revolução industrial.

Segundo Perez (2001), diversos autores utilizam a produção de rochas e minerais industriais como uma alternativa para avaliar o amadurecimento industrial de um país. O Brasil já possui uma expressiva importância na produção de minerais industriais quando comparado à sua produção mineral total. Segundo Lins (2005), os minerais industriais atingiram em 2000 (últimos dados oficiais até 2005) 15% da produção mineral brasileira, contra 20% dos minerais metálicos. Nesse contexto, é importante avaliar não só o desenvolvimento sustentável na produção de minerais industriais, mas também avaliar a evolução tecnológica que possibilite o aumento do valor agregado desses bens minerais. Segundo Ciminelli (2005), a utilização de tecnologia para adequação do desempenho funcional dos minerais industriais é uma estratégia econômica consagrada entre produtores de bens minerais de países desenvolvidos.

A bentonita, matéria prima mineral não metálica utilizada nesse trabalho de doutoramento, tem características importantes que permitem sua modificação funcional. O principal mineral constituinte das bentonitas é a montmorilonita. Seus domínios de composição química e organização estrutural são de difícil definição, pois é comum a coexistência de diferentes termos esmectíticos interestratificados e, também, a coexistência em interestratificados ou impregnações com compostos como matéria orgânica, óxidos-hidróxidos de ferro e outros (Souza Santos, 1989).

Especificamente na região de Campina Grande (PB), de onde foram obtidas as amostras desse trabalho, algumas composições químicas de montmorilonitas já foram descritas (Gopinath, 1988; Amorim, 2006). A descrição exata da origem e/ou da sua cristalquímica é importante, porque em uma mesma região podemos encontrar argilas com características distintas. Isto pode ser observado na região de Campina Grande, que apresenta pequenos depósitos, com extensão máxima de 500 m e profundidade máxima de 10 m, irregularmente distribuídos numa faixa de 10 km. A região oeste de Campina Grande, onde está localizada a mina Bravo, apresenta teor de esmectita na faixa de 73-85%, enquanto a região leste, onde se localiza a mina de Lages, possui teor de esmectita na faixa de 93-96 % (Gopinath, 1988; Amorim, 2006). A região do Wyoming, nos Estados Unidos, também possui variação de composição, apresentando seis leitões de onde são extraídas as bentonitas A a F, constituídas por beidelitas e montmorilonitas (Uno, 1991).

Segundo Luz e Oliveira (2005), as principais utilizações das bentonitas são como agentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de petróleo, como aglutinantes de areias na indústria de fundição, como aglomerantes na pelotização de minério de ferro e como *pet litter* (absorvente de dejetos de animais domésticos). Apesar da produção brasileira de bentonitas ser de 0,23 milhões de toneladas/ano, suas aplicações tem sido paulatinamente substituídas por polímeros orgânicos e seu único aumento de demanda tem sido na aplicação como *pet litter*.

As propriedades cristalquímicas únicas das bentonitas, particularmente a possibilidade de modificação de sua estrutura química, a tornou um concorrido objeto para a obtenção de novos materiais, de maior valor agregado, desenvolvidos para soluções de problemas específicos tais como catalisadores (Carriazo, 2007), materiais para remoção de poluentes de água (Zadaka, 2007), remoção de ácido húmico de água (Anirudhan, 2007), recuperação de mercúrio (Dias Filho, 2006), obtenção de peneiras moleculares (Jiang, 2007), nanocompósitos para aumentar resistência mecânica e térmica de polímeros (Delozier, 2002) e na área farmacêutica, na produção de drogas de liberação controlada (Zheng, 2007).

Durante a perfuração de poços de petróleo ocorre, simultaneamente, a produção de óleo, gás e água. Esta mistura, numa primeira etapa de tratamento de resíduos, vai para um separador trifásico, onde a água resultante contém óleo como principal contaminante. Esse óleo pode estar presente na água como gotas de óleo

livre com diâmetros maiores que 150 μm , as quais são facilmente separadas por gravidade, ou ainda como óleo disperso, formando emulsões estabilizadas, denominadas águas oleosas, com diâmetros de gota menores do que 50 μm , que apresentam uma grande dificuldade na separação da água. O tratamento das emulsões estabilizadas exige a utilização de aditivos químicos, que atuam como agentes floculantes, aumentando o tamanho de gotas e permitindo o emprego de processos de separação física, como, por exemplo, a flotação, que é um método muito usado, mas que não pode ser aplicado a grandes volumes de água, além de apresentar elevados custos.

O aumento do rigor da legislação ambiental referente à qualidade da água descartada nos rios e no mar desencadeou um grande interesse nos processos de separação de sistemas óleo/água e nos métodos químicos para aumentar a eficiência destes processos (Aranha, 2000).

Uma amostra de água contendo 20 ppm de óleo, índice permitido pela legislação brasileira (Artigo 21 da Resolução CONAMA N°20, de 18/07/86 e posteriormente confirmado no capítulo IV art 34 Parágrafo 4 inciso V da Resolução N°. 357, de 17 de março de 2005), pode ser descartada, porém não pode ser reinjetada. Hoje o maior empecilho para a utilização desta água para a reinjeção é a presença do óleo e, portanto, o desenvolvimento de métodos mais eficientes de separação de sistemas óleo/água levaria à possibilidade de utilização da água em sistema fechado, com impacto ambiental zero. Além disso, se considerarmos uma plataforma que produz 2.000.000 Bbl de água com teor de óleos e graxas (TOG) de 250 mg/L, aproximadamente 7,5 toneladas de óleo serão descartadas por dia. Quando a TOG é reduzida para 20 mg/L, isto representa um descarte de 0,6 toneladas (Maldonado, 1998). Estes valores mostram, claramente, que os níveis de óleo presentes nas águas descartadas ainda são bastante elevados, justificando o desenvolvimento de técnicas e/ou aditivos para melhorar a eficiência de separação água /óleo (Pereira Junior, 2000).

Os argilominerais têm sido muito empregados para a remoção de poluentes em sistemas aquosos, devido às suas propriedades de elevada área superficial. Nesta tese foram avaliadas as características das argilas brasileiras da região de Boa Vista na Paraíba e da Bahia como matéria prima para obtenção de argilas organofílicas. A região de Boa vista apresenta diversos tipos de argilas que são comercialmente

classificadas pela cor. O conhecimento de suas características é fundamental para a classificação mineralógica, o planejamento da exploração e a escolha da matéria prima para obtenção de argilas organofílicas.

O objetivo desta Tese foi efetuar um amplo e aprofundado estudo sobre a caracterização de argilas brasileiras da região de Campina Grande (Paraíba, Brasil), assim como de uma amostra de argila oriunda da região do Wyoming (EUA), em amostras brutas e fracionadas, de forma a contribuir para o entendimento das propriedades estruturais desses materiais. Em uma segunda etapa, a partir de uma argila brasileira selecionada, foi avaliada a viabilidade de emprego desse material para preparação de argilas organofílicas nacionais, com emprego de dois agentes de lipofilização com polaridades distintas. Finalmente na última etapa desse trabalho foi avaliada a viabilidade da utilização das argilas organofílicas preparadas na remoção de óleo residual de água de produção de petróleo.

CAPÍTULO 2 - ARGILAS NATURAIS

2 ARGILAS NATURAIS

2.1. Apresentação

O Brasil tem grandes reservas de argila do tipo bentonita, 10.350.046 t medidas, 4.443.876 t indicada, 357.348 t inferida e um consumo de 345.499 t/ano bruta, o que representa uma disponibilidade de abastecimento para mais 30 anos. Atualmente suas principais utilizações são pelletização de minério, cimento, construção civil e lamas para perfuração de poços de petróleo. (Oliveira, 2006).

A região de Boa Vista é a maior produtora de bentonitas brasileiras, onde se encontra a maior jazida de esmectitas do Brasil. Na região são encontrados diferentes tipos de bentonitas com diferentes mineralogias que determinam suas composições químicas. A análise do basalto alterado associado com a bentonita mostra que a esmectita foi formada pela alteração de vidro vulcânico e de minerais ferromagnesianos durante a diagênese. A fim de entender suas principais diferenças e escolher uma para caracterização mais detalhada e, posteriormente, a realização da modificação de superfície e testes de eficiência em remoção de óleos, as bentonitas atualmente comercializadas na região foram analisadas.

2.2. Introdução

A primeira preocupação desse trabalho foi caracterizar química e fisicamente várias bentonitas comercializadas na região de Boa Vista, geralmente diferenciadas pela cor natural, e verificar se suas características estruturais e de composição apresentavam diferenças que justificassem e/ou propiciassem, diferentes habilidades na capacidade de adsorção de reagentes habilitados à sua organofiliação.

Argilominerais são, em geral, silicatos de alumínio hidratados, pertencentes à família dos filossilicatos, que constituem a fração predominantemente coloidal dos solos, sedimentos e rochas. Estes minerais possuem uma estrutura cristalina bem

definida, mas apresentam freqüentemente substituições isomórficas na rede, não permitindo uma definição única de sua fórmula química. Encontram-se na natureza sob a forma de argilas, rocha mineral simples ou agregado de vários minerais. Normalmente as argilas possuem outros constituintes, como materiais não argilosos, substâncias orgânicas e inorgânicas, cátions adsorvidos, restos de matéria orgânica e sais solúveis. Esta mistura estratificada, juntamente com as substituições isomórficas, provocam uma grande variação na composição mineralógica (Moore & Reynolds, 1989).

Nas redes atômicas da maioria dos argilominerais estão presentes dois tipos de unidades estruturais: uma folha de tetraedros de silício ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base e uma folha de octaedros de alumínio ligados pelas faces laterais. Nas folhas de tetraedros, o cátion predominante (T) é o silício (Si^{4+}) podendo ser substituído por alumínio (Al^{3+}) e, ocasionalmente, por ferro (Fe^{3+}). A razão T/O para folha tetraédrica é T_2O_5 . O átomo de silício (ou alumínio) de cada tetraedro está equidistante dos quatro átomos de oxigênio ou hidroxilas, necessárias para balancear a estrutura. Estas folhas podem ser visualizadas como se estendendo infinitamente em duas dimensões, onde os tetraedros de silício são unidos de modo que cada tetraedro fique ligado a três outros tetraedros, formando uma figura hexagonal no espaço entre os tetraedros (Figura 1).

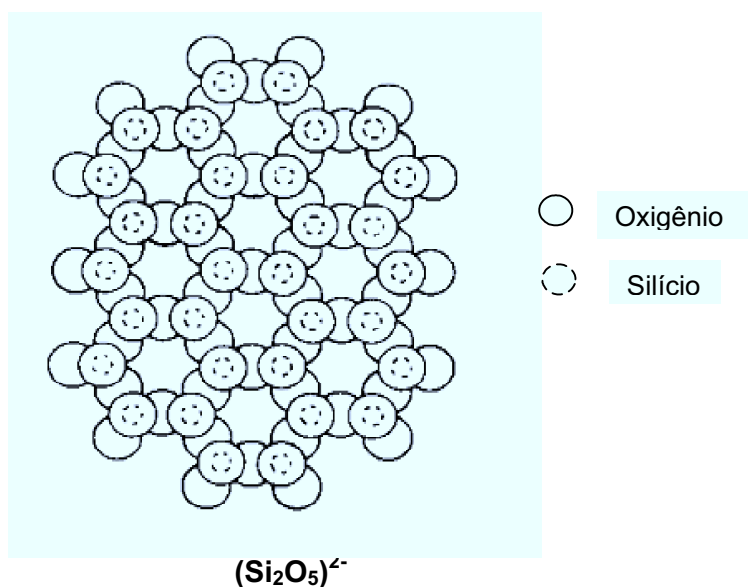


Figura 1 -Visão superior da folha de unidades tetraédricas de SiO_4 , evidenciando o aspecto hexagonal do arranjo (van der Marel & Beutelspacher, 1976).

O alumínio pode substituir até metade do silício, levando a um aumento destas dimensões, pois a distância Al-O ($1,77\text{Å}$) é maior do que Si-O ($1,62\text{Å}$) (Moore &

Reynolds, 1989). As dimensões e simetrias dos tetraedros e octaedros são tais que permitem o compartilhamento de átomos de oxigênio entre as folhas, podendo uma folha octaédrica compartilhar átomos de oxigênio com uma ou duas folhas tetraédricas. A combinação de uma folha octaédrica com uma ou duas tetraédricas é denominada lamela (ou camada unitária). As lamelas são empilhadas para formar a rede cristalina. A distância entre o plano de uma lamela e o plano correspondente da lamela seguinte é denominado espaçamento basal (Figura 2B). Na lamela, as folhas estão ligadas por ligações covalentes e, portanto, são estáveis. As lamelas da rede cristalina são mantidas unidas por forças de Van der Waals, o que favorece a clivagem no plano basal resultando em fragmentos com hábito micáceo (Figura 2).

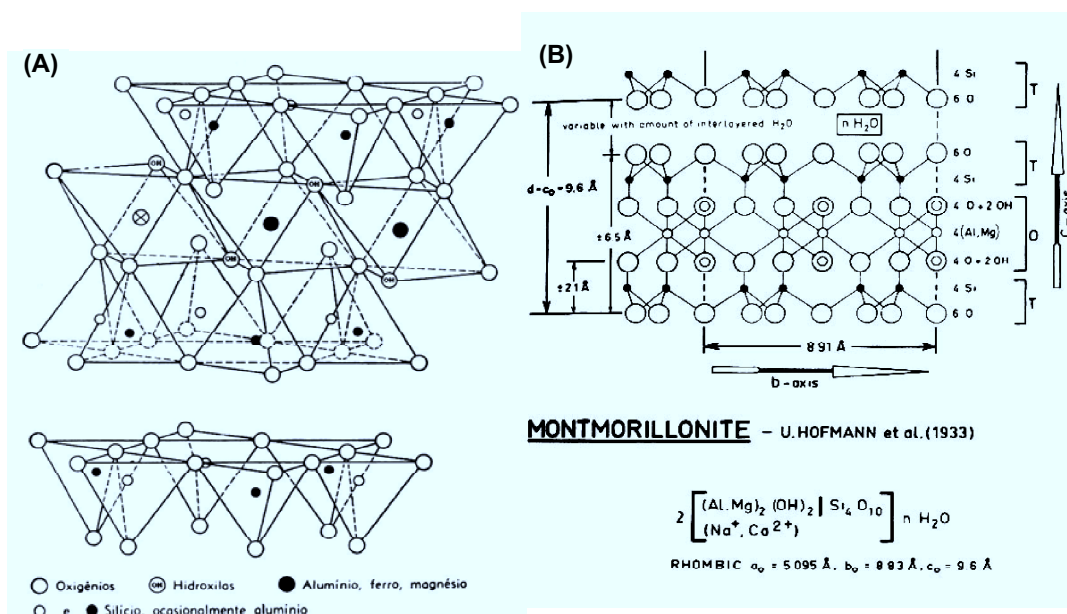


Figura 2- Esquemas estruturais de uma montmorilonita (filossilicato 2:1 dioctaédrico do grupo das esmectitas) (A: Dana, 1983, B: van der Marel & Beutelspacher 1976).

As folhas octaédricas podem ser visualizadas como dois planos de oxigênios empacotados ao máximo, onde os cátions podem ocupar os sítios octaédricos resultantes entre os dois planos desta estrutura. Para cada hexágono definido por sete átomos de oxigênio (um deles fica no centro) há três sítios octaédricos e três sítios tetraédricos. Dependendo da carga dos cátions presentes nos sítios octaédricos, a eletroneutralidade é alcançada quando todos os sítios octaédricos (3/3) são preenchidos por cátions divalentes (estrutura trioctaédrica – exemplo: talco) e quando dois terços (2/3) destes sítios são preenchidos por cátions trivalentes (estrutura dioctaédrica – exemplo: pirofillita). A substituição isomórfica de

certos átomos da rede cristalina dos filossilicatos por outros átomos de valência diferente gera um desbalanceamento elétrico. As substituições de Si^{4+} nos tetraedros por cátions trivalentes (Al^{3+} ou Fe^{3+}) e de Al^{3+} nos octaedros por cátions divalentes (Mg^{2+} ou Fe^{2+}) levam a uma deficiência de cargas e a um potencial negativo na superfície do argilomineral.

Segundo a classificação de Bailey (Bailey, 1980), aprovada pelo AIPEA (Association Internationale pour l'Etude des Argiles), a classificação de argilominerais é feita utilizando como critério principal, para estabelecer uma primeira divisão, o tipo de arranjo nas camadas. Como segundo critério de classificação é utilizada a carga da camada ou carga da fórmula unitária. E como último critério de classificação, utiliza o tipo de ocupação dos sítios octaédricos dos argilominerais, isto é, se são dioctaédricos ou trioctaédricos (Tabela 1).

Tabela 1- Classificação dos filossilicatos (Moore & Reynolds, 1989)

Tipo de Camada	Grupo	Subgrupo*	Espécies
1:1	Serpentina-Caulinita (x~0)	Serpentinas (Tr)	Crisotila, Antigorita, Lizardita, Bertierina
		Caulinitas (Di)	Caulinita, Dickita, Nacrita, Haloisita
	Talco-Pirofilita (x~0)	Talco (Tr)	
		Pirofilita (Di)	
	Esmectita (x~0,2-0,6)	Esmectitas (Tr) Esmectitas (Di)	Saponita, Hectorita, Montmorilonita, Beidelita, Nontronita
Vermiculita (x~0,6-0,9)	Vermiculitas (Tr) Vermiculita (Di)		
2:1	Ilita (x < 0,9 ou x > 0,6)	Ilita (Tr)	
		Ilita (Di)	
	Mica (x~1,0)	Micas (Tr) Micas (Di)	Biotita, Flogopita, Lepidolita, Muscovita, Paraonita
	Mica Quebradiça (x~2,0)	Micas Quebradicas (Di)	Margarita
	Clorita (x variável)	Cloritas (Tr,Tr) Cloritas (Di,Di) Cloritas (Di,Tr) Cloritas (Tr,Di)	Nome baseado em Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Donbassita, Sudoita, Cookeita (Li)
Atapulgita (com x variável)	"Fitas" invertidas	Sepiolita, paligorsquita	

- (Tr) - Trioctaédrica; (Di) – Dioctaédrica , x – carga por fórmula unitária

Bentonita é uma argila constituída essencialmente de minerais do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência (Grim, 1968).

As bentonitas podem apresentar maior ou menor capacidade de inchamento. Esta propriedade depende de muitos fatores, tais como: natureza do cátion interplanar, carga lamelar, natureza dos sítios geradores de carga, interstratificação e presença de contaminantes (sais solúveis, orgânicos, etc.). De uma forma geral, o fator mais importante costuma ser a natureza do cátion interplanar, uma vez que se o íon sódio, que se hidrata muito facilmente, estiver presente em quantidades apreciáveis, a esmectita apresenta alta capacidade de inchamento, enquanto se outros íons, como o cálcio ou o potássio, forem predominantes, o número de camadas de águas de hidratação será menor, com menor separação das camadas (Darley & Gray, 1988).

As propriedades das bentonitas podem variar bastante, fazendo com que nem todas apresentem interesse comercial. Além disso, muitas bentonitas apresentam propriedades adequadas a um uso específico e inadequadas para outro. Neste sentido, a bentonita do Wyoming é excelente para uso em fluidos de perfuração e fundição, mas é inadequada para o descoramento de óleos. Por sua vez, algumas bentonitas do Mississippi são boas para uso em descoramento de óleos e fundição, mas não podem ser usadas em perfuração de poços. A causa destas diferenças de propriedades recai sobre a composição da esmectita, a natureza de seus cátions trocáveis, a localização e o tipo de substituição isomórfica (Grim, 1968).

As esmectitas são argilominerais com unidade estrutural tipo 2:1 que possuem carga superficial entre 0,2 e 0,6 por fórmula unitária e que apresentam inchamento (afastamento das camadas) quando em presença de água. Neste tipo de estrutura, as folhas de tetraedros de camadas diferentes encontram-se adjacentes, ficando os átomos de oxigênio em posições opostas, levando a uma fraca ligação entre as camadas. Além disso, existe um forte potencial repulsivo na superfície das camadas resultante da substituição isomórfica. Estes dois fatores contribuem para o aumento da distância entre as camadas quando em presença de água. A esmectita, então, possui uma rede capaz de sofrer expansão, na qual todas as superfícies das camadas estão disponíveis para a hidratação e troca de cátions, sendo esta a sua principal característica (Moore e Reynolds, 1989). A Tabela 2 mostra os tipos mais comuns de esmectita e suas fórmulas ideais. A carga de camada surge

primariamente na folha octaédrica para a montmorilonita e primariamente na folha tetraédrica para a beidelita e a nontronita. Pode-se encontrar composições intermediárias na série montmorilonita - beidelita/nontronita, porém as mais comuns na natureza são as composições mais próximas da montmorilonita.

Tabela 2- Principais esmectitas e suas fórmulas ideais (Moore & Reynolds, 1989)

Cátion octaédrico predominante	Carga lamelar primariamente octaédrica	Carga lamelar primariamente tetraédrica
Fe ⁺³	—	Nontronita (di) R ⁺ _{0,33} Fe ₂ ⁺³ (Si _{3,67} Al _{0,33})O ₁₀ (OH) ₂
Al ⁺³	Montmorilonita (di) R ⁺ _{0,33} (Al _{1,67} Mg _{0,33})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Beidelita (di) R ⁺ _{0,33} Al ₂ (Si _{3,67} Al _{0,33})O ₁₀ (OH) ₂
Mg ⁺²	Hectorita R ⁺ _{0,33} (Mg _{2,67} Li _{0,33})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Saponita (tri) R ⁺ _{0,33} (Mg _{2,67} R _{0,33} ³⁺)(Si _{3,34} Al _{0,66})O ₁₀ (OH) ₂

2.3. Revisão bibliográfica sobre métodos de caracterização de argilominerais

Podemos dividir o conhecimento sobre argilominerais em dois períodos: o primeiro, de 1923 a 1968, foi marcado pelo interesse na estrutura atômica, no estudo da caracterização mineralógica e microestrutural de argilas, no qual foram elucidadas características importantes, que definiram tanto a classificação quanto as propriedades destas argilas. Neste período, a aplicação das técnicas de Difração de raios X (DRX), Espectroscopia na região do infravermelho (IV), Análise térmica diferencial (DTA) e Microscopia eletrônica foram essenciais para o desenvolvimento da mineralogia de argilas. Em 1920 iniciou-se a aplicação da difração de raios X ao estudo das argilas. Outra técnica que muito contribuiu para o conhecimento da estrutura das argilas foi a espectroscopia na região de infravermelho. Farmer e Russel (1967) concluíram que, por meio de IV, é possível posicionar um mineral dentro de uma série isomórfica sem ter que recorrer à análise química, além de distinguir, dentre as esmectitas dioctaédricas, a beidelita, a nontronita e a montmorilonita, e ainda observar a substituição de Fe^{+3} por alumínio octaédrico em montmorilonitas. Em 1933 Hofmann, Endell e Wilm propuseram a estrutura da montmorilonita. O estudo das argilas e o desenvolvimento da indústria de bentonitas forneceram uma contribuição importante ao crescimento da mineralogia de argilas (Theng, 1974).

O período de 1968 a 2002 foi marcado pelo estudo predominantemente da modificação superficial das argilas e pela busca de propriedades que permitissem o desenvolvimento de novos materiais, tais como: organoargilas, argilas pilarizadas (Valverde et al., 2000, Bandosz et al., 1996), nanocompósitos (Lee e Kim, 2002; Delozier et al., 2002; Schoonheydt, 2002) e o desenvolvimento de novas aplicações como cosméticos, tintas, fluidos de perfuração de poços (Santoyo et. al., 2001; Murray, 2000), clarificação de óleos minerais (Odom, 1984), argilas como adsorventes de poluentes em tratamento de efluentes e tratamento de água (Alther, 1995; Pal e Vanjara, 2001), em formulação de drogas de liberação lenta, pesticidas, membranas e novos tipos de catalisadores (Lagaly, 1999).

Durante esse período houve também uma melhoria na aplicação das técnicas, um desenvolvimento da interpretação de resultados, além da conjugação de diversas técnicas para o melhor entendimento das características e propriedades desses materiais. Além disso, novas técnicas foram desenvolvidas, ampliando o

conhecimento em partículas pequenas e mal cristalizadas: ressonância magnética nuclear (Breen et al., 1995), espectroscopia Raman (Johansson, 1998), espectroscopia Mössbauer, difração de nêutrons e microscopia de força atômica (AFM).

A caracterização completa de um argilomineral exige a utilização de mais de uma técnica de análise. Nenhuma técnica isoladamente é capaz de identificar todas as fases presentes na mistura. As informações fornecidas por cada técnica são normalmente complementares e, para que estas sejam conclusivas, deve-se tomar extremo cuidado no preparo da amostra, de modo a eliminar interferentes e obter uma amostra o mais rica possível na fração argila. A escolha do tipo de tratamento a ser empregado deve ser fundamentada por uma avaliação preliminar das fases presentes, por difração de raios X (método pó e lâmina orientada), análise térmica e espectroscopia de infravermelho. Os tratamentos citados na literatura para a remoção de sais solúveis, carbonatos, matéria orgânica e ferro só devem ser empregados se confirmada a presença dos interferentes, e se estes forem relevantes para a caracterização ou aplicação posterior do argilomineral, pois ao utilizar tais tratamentos há sempre uma alteração da estrutura. Segundo Kloprogge (2005), o fracionamento por sedimentação reduz o teor de minerais associados; entretanto não é possível uma remoção completa mesmo em frações abaixo de 0,2 μm .

Para a caracterização mais minuciosa da estrutura, incluindo a investigação das substituições isomórficas, e para que seja possível a classificação do tipo de argilomineral dentro dos subgrupos, deve-se empregar técnicas tais como difração de raios X com tratamentos específicos como troca de cátions seguida de glicolação ou aquecimento, espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica, espectroscopia de Mössbauer, análise química e ressonância magnética nuclear no estado sólido de alumínio e de silício. A determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) e da área superficial complementam a caracterização.

2.3.1. Difração de raios X

Como as esmectitas possuem estrutura lamelar, sua caracterização normalmente é feita observando-se o plano de difração 001 na difração de raios X. A identificação do pico 001 (espaçamento d) de uma esmectita pode variar em função da substituição isomórfica e dos tipos de cátions de troca, podendo-se encontrar valores de 12 a 15 Å. A Tabela 3 mostra valores de distância interplanar de amostras de argila provenientes do Wyoming. A diferença de tamanho entre dois átomos, quando um átomo é substituído por outro em uma estrutura, pode causar um aumento ou uma diminuição dos parâmetros de rede como resultado da deformação da rede cristalina decorrente da substituição isomórfica. Como o valor do espaçamento interplanar é uma função direta dos parâmetros de rede, as substituições isomórficas podem provocar deslocamentos significativos na sua medida. Essas variações podem ser grandes o suficiente para tornar a interpretação duvidosa. Na prática, o envolvimento com os problemas de uma área de estudo específica leva a um conhecimento da ordem destas variações, e com o auxílio de outras técnicas torna-se possível fazer a interpretação. Um bom exemplo é a variação do eixo c em montmorilonitas (Jenkins, 1989).

O estudo de difração de raios X de pós sem orientação permite a identificação de argilominerais e um refinamento na classificação qualitativa. A reflexão 060 é utilizada para distinguir entre os tipos dioctaédricos e trioctaédricos, porque a dimensão de célula b é mais sensível ao tamanho do cátion e à ocupação do sítio em folhas octaédricas do que as dimensões a e c . Os picos são fracos, mas podem ser satisfatoriamente resolvidos utilizando-se tempos de contagem longos e velocidades do goniômetro baixas. Os valores de $d(060)$ variam para cada espécie de mineral, pois este depende da composição da folha octaédrica e da quantidade de alumínio na coordenação tetraédrica. Entretanto, pode-se identificar claramente os tipos octaédricos e os dioctaédricos, com exceção da saponita e da nontronita, que possuem valores de $d(060)$ muito próximos. As esmectitas dioctaédricas apresentam $d = 1,49$ Å e as trioctaédricas $d = 1,53$ Å, aproximadamente (Gates, 2002).

A identificação de espécies trioctaédricas deve ser feita com cautela quando em presença de quartzo, o qual apresenta um pico em 1,542 Å. Se este for o caso deve-se verificar o outro pico de quartzo em 1,82 Å, que possui a mesma

intensidade do pico com $d = 1,542 \text{ \AA}$. Se o pico em $1,82 \text{ \AA}$ estiver presente é preciso considerar a interferência do quartzo na avaliação do pico em $1,54 \text{ \AA}$ como evidência de argila trioctaédrica.

Tabela 3- Distância interplanar de amostras de argila de Wyoming

d(001)	Referência
12,56	Muller, 2000
12,45	Cosultchi, 2004
12,36	Xue, 2007

A caracterização dos argilominerais pertencentes ao grupo das esmectitas deve seguir algumas etapas:

- Identificação das fases presentes e da distância interlamelar em baixo ângulo, em uma análise preliminar de difração de raios X pelo método do pó;
- Identificação da distância interlamelar em baixo ângulo pelo método da lâmina orientada, após fracionamento;
- Confirmação da esmectita por meio do teste de troca de cátions por Mg^{2+} seguida de glicolação; e por troca de cátions por K^+ e aquecimento a $300 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Identificação de esmectita dioctaédrica ou trioctaédrica, pela observação da reflexão 060 e;
- Diferenciação entre montmorilonita, nontronita, saponita e beidelita pela troca com Li^+ seguida de glicolação (teste de Greene-Kelly), pelo teor de ferro e magnésio e por ^{27}Al RMN-MAS.

A identificação da esmectita é obtida pela comparação dos difratogramas da amostra seca ao ar e da amostra trocada com cátion magnésio após glicolação, obtidos pela técnica de lâmina orientada. A amostra seca apresenta um pico em aproximadamente $d = 15 \text{ \AA}$, enquanto a amostra glicolada apresenta pico em $d = 18 \text{ \AA}$. A confirmação da identificação é acompanhada pela saturação com potássio e

aquecimento a 300 °C. Este tratamento colapsa a estrutura, que passa a apresentar distância interplanar de 10 Å.

Uma vez confirmado que o argilomineral é uma esmectita dioctaédrica, resta identificá-la dentro do grupo, diferenciando-a entre montmorilonita, beidelita e nontronita. O teste proposto originalmente por Greene-Kelly (1953), permite diferenciar a montmorilonita de beidelita, nontronita e saponita. O fenômeno conhecido como efeito Hofmann e Klemen consiste no colapso irreversível do espaçamento interplanar, após tratamento com solução de sal de Li^+ com posterior aquecimento a 200-300°C, perdendo a capacidade de expansão. A montmorilonita é a única deste grupo que apresenta um colapso irreversível da estrutura, após saturação com lítio e aquecimento a 300 °C por 12 horas, resultando em um espaçamento interplanar de aproximadamente 9,6 Å, e que não volta a expandir quando glicolada. As outras esmectitas deste grupo sofrem expansão, após glicoladas, levando a um espaçamento interplanar de 17,7 Å (Greene-Kelly, 1953).

Na literatura encontram-se três propostas de mecanismo para a troca de cátions interplanares pelo Li^+ :

- (1) migração do cátion (Li^+) interplanar para o interior dos sítios octaédricos vazios, até que a carga octaédrica fosse neutralizada e a carga resultante total fosse decorrente de substituição tetraédrica e de sítios de borda terminais, sendo esse o mecanismo proposto por Hofmann e Klemen e posteriormente estudado por Greene-Kelly (1953);
- (2) localização dos íons lítio dentro das cavidades hexagonais da superfície basal da camada tetraédrica (Alvero, 1994);
- (3) O lítio ficaria retido como cátion de compensação de grupos hidroxilas desprotonados sem alteração da carga da rede (Jaynes e Bigham, 1987).

O mecanismo de redução de carga proposto por Greene-Kelly (1953), estabelece a migração dos íons Li^+ para dentro dos sítios octaédricos vazios até a

carga octaédrica ser neutralizada. Apesar de muito utilizado em mineralogia, Jaynes e Bigham (1987), apontaram controvérsias com relação à validade deste teste.

Muitos pesquisadores contestaram o mecanismo proposto por Hofmann e Klemen. Dentre eles pode-se citar, por exemplo, Tettenhorst (1962), que concluiu, a partir de estudos com infravermelho, que o lítio se move para dentro das cavidades hexagonais da rede de Si-O, mas não é capaz de se deslocar para dentro da folha de octaedros. Farmer e Russell (1967) interpretaram dados de IV indicando que parte do lítio migra para os sítios octaédricos e ficam retidos, e outra parte reage com a água interplanar ou hidroxilas estruturais para liberar prótons. Este lítio permaneceria dentro ou próximo da região interplanar. Calvet e Prost (1971) fizeram uma interpretação similar de dados de infravermelho, e sugeriram que o lítio localizado nas cavidades hexagonais está em um estado de transição que antecede ao deslocamento para o interior da folha octaédrica. Alvero (1994), mostrou que a similaridade nos parâmetros dos espectros Mössbauer para ressonâncias de $^{IV}Fe^{3+}/^{VI}Fe^{3+}$ tanto de argilas trocadas com sódio quanto com lítio é uma evidência da não migração do cátion interplanar para o sítio octaédrico.

Em trabalho posterior, Köster et al. (1999) comparou, para várias esmectitas dioctaédricas ricas em ferro, a fórmula estrutural calculada pelo método descrito por Köster com os dados de Mössbauer e o teste de lítio. Para as esmectitas investigadas neste estudo, o comportamento resultante do teste de lítio foi contraditório em relação à classificação obtida pelo cálculo da fórmula estrutural utilizando-se a análise química. Köster afirma que o teste de lítio não é capaz de distinguir, com segurança, entre beidelita e montmorilonita e concluiu que a expansão de esmectitas dioctaédricas saturadas com lítio, após aquecimento, não pode ser atribuída exclusivamente a uma característica da beidelita. O teste de lítio fornece resultados confiáveis somente se o difratograma de esmectitas tratadas com lítio e glicoladas mostrarem picos bem definidos em 17,0 e 8,5 Å, no caso de beidelita ou 9,5 Å para montmorilonitas. Picos alargados na faixa de 17-18 Å não podem ser considerados como prova definitiva de presença de beidelita. Como não foram encontrados na literatura trabalhos posteriores ao de Köster (1999), a controvérsia permanece, com relação à especificidade e à reversibilidade da fixação do lítio por argilominerais expansíveis que possuem carga octaédrica.

2.3.2. Espectrometria na região do infravermelho

Considerando-se que os argilominerais são filossilicatos e que diferem entre si pela estrutura cristalina e pela composição, a espectroscopia de infravermelho mostra-se como uma ferramenta importante para a caracterização das substituições isomórficas e, conseqüentemente, para a classificação do tipo de argilomineral. Como é uma técnica baseada na frequência de vibração das ligações entre os átomos, é possível analisar materiais cristalinos ou amorfos. A frequência de vibração depende das massas atômicas dos átomos envolvidos na ligação, da energia da ligação e de outros átomos localizados próximos. Portanto, a espectroscopia de infravermelho fornece informações detalhadas da estrutura, da natureza das substituições isomórficas e auxilia na identificação de impurezas. As substituições isomórficas provocam uma redução da ordem cristalina e o aparecimento de imperfeições estruturais. Isto causa um alargamento das bandas de absorção de IV comparadas com as de estruturas não substituídas, como a pirofillita. Além disso, as variações no assinalamento das bandas de absorção, normalmente encontradas na literatura, devem-se às alterações na composição química dos argilominerais resultantes de sua gênese. A espectroscopia de Infravermelho complementa as informações obtidas pela difração de raios X por analisar minerais de baixa cristalinidade, por ser capaz de evidenciar os tipos de ligações presentes, e por ser uma técnica com menor limite de detecção comparada com a DRX.

À temperatura e umidade ambiente, a água é o único composto polar presente no espaço interplanar das esmectitas. A água adsorvida pelas esmectitas está intimamente relacionada ao tipo de cátion interplanar. Existem dois tipos de água interplanar, e a existência destes dois tipos de água em esmectitas tem sido observada pela espectroscopia de infravermelho. O primeiro (tipo I) refere-se a uma primeira camada de água coordenada ao cátion trocável e está aparentemente envolvida em ligações de hidrogênio fracas, que podem ser detectadas como uma banda ou ombro entre 3650 e 3570 cm^{-1} , além de uma forte absorção próxima a 1630 cm^{-1} . O segundo tipo (tipo II) forma uma camada de hidratação secundária (mais externa), estando indiretamente ligada ao cátion, possuindo maior mobilidade que a do tipo I, e apresentando uma banda principal larga na região de 3430 a 3350 cm^{-1} e um ombro em baixa frequência em 3230 cm^{-1} , e ainda uma absorção mais

fraca relativa à vibração angular da ligação H-O-H a 1630 cm^{-1} . O espectro de infravermelho da água interlamelar na região de estiramento da ligação O-H é freqüentemente complexo devido à superposição das bandas destes dois tipos de água. Além disso, na montmorilonita os grupos O-H estruturais também absorvem em 3600 cm^{-1} .

A Tabela 4 mostra as faixas de freqüências de vibração das ligações mais comuns encontradas em argilominerais e a Tabela 5 mostra o número de onda dos picos encontrados para minerais mais específicos. O espectro de infravermelho de argilominerais pode ser dividido em quatro regiões (Karakassides, 1999):

- I) de 4000 a 3200 cm^{-1} - estiramento da ligação OH;
- II) de 1200 a 950 cm^{-1} - estiramento da ligação Si-O-Si e Si-O-M (M = Al, Mg, Fe);
- III) de 950 a 600 cm^{-1} - vibração angular de grupos OH;
- IV) abaixo de 600 cm^{-1} - vibração angular de Si-O-Si e Si-O-Al.

As freqüências das vibrações de estiramento e angular dos grupos hidroxila são especialmente úteis no estudo da estrutura da esmectita, porque elas refletem o arranjo dos átomos nas folhas octaédricas.

A substituição nos octaedros influencia na posição das bandas de vibração angular de OH (Al-OH-Al, Al-OH-Mg, Al-OH-Fe) (Kloprogge, 2000). A posição exata destas bandas depende da composição química. O aumento do teor de Fe^{3+} e Mg^{2+} nos octaedros tende a deslocar as bandas para freqüências menores, portanto, bandas em maiores números de onda estão associadas a um teor de Al^{3+} octaédrico maior, enquanto as encontradas em menores números de onda estão associadas à presença de Mg^{2+} ou Fe^{3+} octaédricos (Gates, 2005).

Tabela 4- Faixa de frequência (N° de ondas - cm⁻¹) das ligações encontradas em alguns argilominerais

	Ligação*	Argilomineral	Número de onda (cm ⁻¹)			
			Gates (2005)	Madejová (2005)	Wilson, M.J. (1994)	Karakassides (1999)
Estiramento OH 4600-3200cm ⁻¹	Al ₂ -OH		4532-4566			
	Al Mg -OH		4465-4497 4420-4444			
	Fe Al -OH		4455-4484			
	Fe ₂ -OH		4368-4378			
	Mg Fe-OH		4324-4366			
	Al _{oct} -O _{ap} -Si		4234-4291 4088-4105			
	Fe _{oct} -O _{ap} -Si		4241-4245 4154-4178 4104-4118 3994-4012			
	MgOH	Hectorita e saponita		3680		
	OH	beidelita		3650	3660	3661
	MgFe(III)OH	Saponitas			3625	
	OH	Smectitas diocatedricas com alto teor de Al			3623	3622
	OH	Montmorilonita			3620**	
	OH	Nontronita		3570	3560	3556
	Mg-OH-				3542	
HOH				3430		
Estiramento da ligação Si-O-Si e Si-O-M 950-1200 cm ⁻¹	SiO plano					1121
	Si-O ap (O ligado ao octaedro)					1080
	SiO plano					1050
		Beidelita		1037		
		Montmorilonita		1030		
		Nontronita		1019		
		Hectorita		1015		
	SiO plano					1015
		Saponita		1008		
Vibração angular OH octaedro 600 a 950 cm ⁻¹	Al-OH-Al		918-921	915	915	
	Al-OH-Fe ³⁺		868-889	880	890	
	Al-OH-Mg ²⁺		834-868	850	840	
	Fe-OH-Fe	Nontronita	842-847 816-824	820	815	
	Fe-OH-Mg		785-800 748-779	780		
Vibração Angular Si-O-Si e Si-O-M Abaixo de 600 cm ⁻¹	Si-O _{ap} -Al _{oct}		616-624			
	Si-O _{ap} -Fe _{oct}		582-592			
	Si -O- Al	Caulinita		541		
	Si-O-Al	Montmorilonita		523		
	Si-O-Mg			470		
	Si-O-Si intensa			422		

* o → octaédrico; a → apical

** típica de montmorilonitas ricas em alumínio octaédrico

Tabela 5 – Números de onda das ligações para alguns minerais

N° de onda (cm ⁻¹)						
Montmorilonita	Beidelita	Nontronita	Saponita	Hectorita	Pirofilita	Talco
3642	-	-	-	-	-	-
3624	-	3560	3678	3678	3678	3680
1115-1090	1106	-	-	1078	1120	-
1038-1026	1028	-	1010	-	1068,1049	1043,1018
915	-	-	-	-	948	-
878	-	-	-	-	-	-
845-835	828	815	-	-	-	-
796-790	-	778	-	-	-	-
-	-	675	652	-	-	669
623	-	600	-	-	-	-
	-	-	615	-	-	-
522	-	-	-	-	539	-
467	-	492	-	-	482	465, 452

2.3.3. Análise térmica

A análise térmica envolve a observação de uma propriedade física de uma amostra e como esta propriedade varia com a mudança de temperatura. A temperatura em que ocorre a desidroxilação de argilominerais pode ser utilizada para identificação qualitativa, pois esta reflete as variações de estrutura e de composição do argilomineral. Filossilicatos dioctaédricos, por exemplo, desidroxilam em temperaturas mais baixas do que os trioctaédricos.

As técnicas termoanalíticas distinguem entre a água livre adsorvida (H₂O) e as hidroxilas estruturais (OH) com base na energia dos sítios. Denomina-se a água ligada fracamente de “água de desidratação” e a ligada fortemente de “água de desidroxilação”. A água liberada após o aquecimento dos filossilicatos é originada dos grupos OH (estruturais fortemente ligados) e das moléculas de água. Os grupos hidroxila estão presentes na junção entre as folhas tetraédricas e as octaédricas. As moléculas de água estão localizadas no espaço interplanar como uma camada de hidratação em torno dos cátions, ou na superfície externa, e estão fracamente ligadas à estrutura (Bish, 1990).

As esmectitas apresentam três processos térmicos específicos. O primeiro é um efeito endotérmico acentuado, na faixa de 100 a 250°C, correspondendo à perda de massa da remoção da água adsorvida. A desidratação é reversível se a temperatura não ultrapassar 250°C. A quantidade de água adsorvida depende da umidade relativa e do tipo de cátion interplanar. Este evento térmico não fornece informação suficiente para a identificação do tipo de argilomineral. O que se pode concluir é que a energia de hidratação do cátion interplanar influencia no formato do pico. Quando os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e Ba^{2+} predominam, este pico aparece como um duplete; quando predominam Na^+ , K^+ , H^+ , Li^+ e NH_4^+ , ele aparece como um único pico.

O segundo processo térmico é um efeito também endotérmico, e resulta da perda de massa da remoção dos grupos hidroxilas estruturais, presentes na junção entre as folhas tetraédricas e as octaédricas, na forma de vapor d'água. Para esmectitas este efeito pode ocorrer na faixa de temperatura de 400 a 900°C. Um primeiro evento, mais acentuado, nesta região, refere-se à perda das hidroxilas ligadas aos octaedros, em seguida um evento mais suave refere-se à perda gradual das hidroxilas ligadas aos tetraedros e que se estende até 900°C. A faixa de temperatura onde ocorre a desidroxilação pode variar em função da estrutura e da composição do argilomineral. Argilominerais que apresentam substituições isomórficas de Al^{3+} por Fe^{3+} nos octaedros, como as nontronitas, apresentam a desidroxilação em temperaturas mais baixas, aproximadamente em 400-550°C. Isto acontece porque as ligações Fe-OH são mais fracas do que as ligações Al-OH, que por sua vez são mais fracas do que as ligações Mg-OH. Já os argilominerais que possuem completa substituição dos Al^{3+} por Mg^{2+} nos octaedros, como a saponita, apresentam desidroxilação na faixa de 800 a 900°C. As montmorilonitas com baixa substituição de Al^{3+} por Fe e Mg^{2+} , tendo sódio como cátion de troca, apresentam desidroxilação na faixa de temperatura de 550-750°C, com pico máximo entre 680-700°C (Odom, 1984; Muller, 2000). A nontronita apresenta em 500-600°C, a hectorita, uma esmectita trioctaédrica rica em magnésio, apresenta acima de 700°C (Odom, 1984) e a beidelita em 550°C (Muller, 2000). Finalmente o terceiro processo térmico é um efeito endotérmico seguido de um exotérmico, sem perda de massa e refere-se a uma reorganização estrutural, aproximadamente a 850°C (Todor, 1976).

2.3.4. Espectroscopia Mössbauer

Dentre os vários métodos espectroscópicos que são atualmente aplicados em geoquímica e mineralogia, a espectroscopia Mössbauer ocupa um papel importante por dois motivos: primeiro, a alta resolução, o limite de detecção baixo, e a precisão do método permitem fazer medidas quantitativas pela detecção de diferenças de energia muito pequenas. E segundo, embora a aplicabilidade da espectroscopia Mössbauer seja limitada a um pequeno número de isótopos, o elemento ativo mais comum, o ferro, está entre os cinco elementos mais abundantes da crosta terrestre, e é também o elemento de transição mais abundante. Muitos dos minerais formadores de rocha contêm ferro como íon principal ou em substituição, e muitas informações petrológicas e geoquímicas importantes podem ser obtidas pelo estudo do ferro, usando o efeito Mössbauer. Além do ^{57}Fe , isótopo ativo com abundância natural de 2,17%, também apresentam o efeito Mössbauer o ^{119}Sn , ^{121}Sb e ^{197}Au (Amthauer, 2004).

O efeito Mössbauer é a absorção ressonante de radiação γ por núcleos atômicos específicos em sólidos. Nesta técnica os raios γ são usados como uma sonda de níveis de energia nuclear, a qual é sensível aos detalhes tanto da configuração eletrônica local quanto dos campos elétricos e magnéticos do sólido. Portanto, a espectroscopia Mössbauer fornece informações sobre o ambiente atômico local em torno de um núcleo específico. As interações entre um núcleo e os elétrons atômicos dependem fortemente do estado eletrônico, químico e magnético do átomo e são denominadas interações hiperfinas. As informações sobre estas interações hiperfinas são fornecidas pelos parâmetros hiperfinos obtidos experimentalmente a partir das posições das linhas em um espectro Mössbauer (Figura 3). A Tabela 6 apresenta a definição dos parâmetros hiperfinos e a Tabela 7 apresenta os parâmetros hiperfinos para alguns minerais.

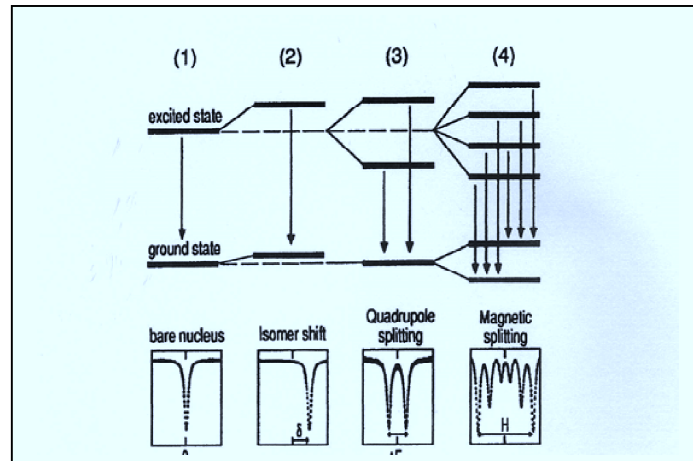


Figura 3- Ilustração das interações hiperfinas para o núcleo ^{57}Fe mostrando o diagrama do nível de energia nuclear para (1) modelo de núcleo sem elétrons; (2) interação monopolar elétrica (deslocamento isomérico); (3) interação quadrupolar elétrica (desdobramento quadrupolar); e (4) interação dipolar magnética (desdobramento magnético hiperfino). Cada interação é mostrada individualmente, acompanhada pelo espectro Mössbauer resultante (McCammon, 1995).

O deslocamento isomérico é sensível tanto ao estado de oxidação quanto ao número de coordenação dos íons. Para o íon Fe^{3+} , o deslocamento isomérico diminui para um número de coordenação menor. Como exemplo, a ferroflogopita, que possui Fe^{3+} tetraedricamente coordenado, tem $\delta=0,17$ mm/s, enquanto a montmorilonita, com Fe^{3+} octaedricamente coordenado possui $\delta=0,35$ mm/s (Goodman, 1976). O interesse para a caracterização de minerais está na capacidade de diferenciar entre vários estados de oxidação (configuração eletrônica local), estados de spin (configuração eletrônica local, interações magnéticas) e ambientes estruturais (efeito de campo cristalino /elétrico).

Tabela 6- Parâmetros hiperfinos da espectroscopia Mössbauer (McCammon, 1995):

Nome	Unidade	descrição
Deslocamento isomérico (δ)	mm s ⁻¹	Diferença de energia entre a fonte e o núcleo absorvedor resultante de efeitos devido a diferenças no estado de valência, de spin e de coordenação do átomo absorvedor
Desdobramento quadrupolar (ΔE_Q)	mm s ⁻¹	Desdobramento dos níveis de energia causados pela interação entre o momento quadrupolar nuclear e o gradiente de campo elétrico no núcleo. Depende do estado de valência e de spin do átomo absorvedor, tanto quanto da coordenação e do grau de distorção do sítio cristalográfico
Campo magnético hiperfino (H)	Tesla	A interação entre o momento de dipolo dos núcleos e o campo magnético hiperfino, causa um desdobramento dos níveis de energia nuclear resultando em seis picos para o espectro do ⁵⁷ Fe
Largura de linha (Γ)	mm s ⁻¹	Largura a meia altura
Área relativa (I)	-	Proporção relativa da área em relação ao espectro total. Está relacionada com a abundância relativa de um determinado sítio dentro do absorvedor

Tabela 7- Parâmetros hiperfinos do espectro Mössbauer para alguns minerais (Wagner, 2004)

Mineral	Espécies	Q (mm/s)	IS (mm/s)	A (%)
Caulinita	^{vi} Fe ³⁺	0,51	0,24	60-100
	^{vi} Fe ²⁺	2,6	1,0	0-40
Clorita	^{vi} Fe ²⁺	2,66	1,05	70-80
	^{vi} Fe ²⁺	2,38	1,02	10-22
	^{vi} Fe ³⁺	0,65	0,21	8-11
Ilita	^{vi} Fe ³⁺	0,59	0,24	60-100
	^{vi} Fe ²⁺	2,78	1,03	0-40
Montmorilonita	^{vi} Fe ³⁺	0,6	0,24	90-100
	^{vi} Fe ²⁺	2,69	1,01	0-10
Goetita	Fe ³⁺	-0,26	0,26	-
	Fe ³⁺	-0,25	0,25	-

Q- desdobramento quadrupolar, IS- Deslocamento isomérico, A- Área relativa

2.3.5. Ressonância magnética nuclear no estado sólido

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN-MAS) fornece informações importantes sobre o ambiente químico no qual os átomos se encontram na estrutura de um argilomineral. Dentre os núcleos de maior relevância para o estudo de argilominerais e de argilas organofílicas estão o ^{27}Al , ^{29}Si , ^7Li , ^{13}C , e menos comumente encontrados o ^{23}Na (Ohkubo, 2004) e ^{113}Cd NMR (Sullivan, 2000). Por meio do espectro de ^{27}Al RMN-MAS pode-se identificar o estado de coordenação do Al, importante na caracterização das substituições isomórficas, e a presença de várias fases de argilominerais. A partir do espectro de ^{29}Si RMN-MAS pode-se obter informações a respeito do ambiente químico do silício, identificando a presença de diversas fases, tais como caulinita, cristobalita, quartzo e ainda sílica amorfa. Por exemplo, o espectro de ^7Li RMN-MAS permitiu o estudo do mecanismo de migração do íons lítio na estrutura de esmectitas (Alvero, 1994). O espectro de ^{13}C RMN-MAS é útil ao estudo de argilas intercaladas com substâncias orgânicas e permite identificar deslocamentos químicos diferentes para as moléculas orgânicas que se localizam dentro e fora das lamelas da estrutura do argilomineral, confirmando se a intercalação foi efetiva (Zhu, 2005). Na Tabela 8 encontram-se os deslocamentos químicos de alumínio e silício para argilas do Wyoming comerciais e sintéticas encontrados na literatura, e na Tabela 9 encontram-se os deslocamentos químicos de alguns minerais citados na literatura.

Tabela 8- Deslocamentos químicos (δ , ppm) de argilas comerciais e sintéticas

	^{27}Al RMN-MAS Deslocamento químico (ppm)	^{29}Si RMN-MAS Deslocamento químico (ppm)
Montmorilonita SWY-1 ^a Clay Mineral Society	0 (oct), 67 (tetr)	-96
Montmorlinonita Sintética ^b	53 (tetr)	-
Wyoming ^c Steetley Minerals Ltda	-	-91,5

^a- Alvero, 1994; ^b- Jaber, 2005; ^c- Breakwell, 1995; Liu, 2001

A montmorilonita SWY-1, argila com substituição isomórfica predominantemente octaédrica, apresentou deslocamento químico no espectro de RMN-MAS de ^{29}Si em -96 ppm referente a sítios $\text{Q}^3(0\text{Al})$. Este sinal corresponde a

silício em coordenação tetraédrica, ligado através dos oxigênios a três outros sítios com coordenação tetraédrica e a alumínio, magnésio ou ferro na camada octaédrica.

Breakwell assinala o deslocamento químico em $-91,5$ ppm para o silício da argila do Wyoming, discordando de outros autores que assinalam este valor para a caulinita (Wilson, 1987).

Tabela 9- Deslocamentos químicos δ , ppm) para os núcleos de Si e Al de alguns minerais (Wilson, 1987)

Mineral	Deslocamento químico Si	Tipo de sítio	Deslocamento químico de ^{27}Al
Albita	-92,3	$\text{Q}^4(2\text{Al})$	63,0; 40,1
Cristobalita	-108,5 (-109,9)	$\text{Q}^4(0\text{Al})$	-
Caulinita	-92	$\text{Q}^3(0\text{Al})$	-
Montmorilonita	-93	$\text{Q}^3(0\text{Al})$	-
Pirofilita	-91,5 -95 (-94,0)	$\text{Q}^3(0\text{Al})$	1
Quartzo	-107,1	$\text{Q}^4(0\text{Al})$	-
Sílica amorfa	-110	$\text{Q}^4(0\text{Al})$	-
Saponita	-84,6; -95	$\text{Q}^3(2\text{Al}); \text{Q}^3(1\text{Al})$	65

() valores médios

À medida que aumenta a substituição tetraédrica, há um aumento da assimetria deste pico e o surgimento de um novo pico em $-90,4$ ppm, assinalado para átomos de silício ligado a alumínio tetraédrico, como pode ser observado (Alvero, 1994) para a argila MT originada de Andalusia (Los Trancos, Espanha), que possui sítios $\text{Q}^3(1\text{Al})$. O espectro de ^{27}Al RMN-MAS da argila MT mostra em 0 ppm o sítio de alumínio octaédrico e em 67 ppm o de alumínio tetraédrico.

2.3.6. Área Superficial

A área superficial específica A de uma fase sólida está relacionada ao tamanho e a forma das partículas e é definida como a quantidade de área superficial reativa disponível para a adsorção, por unidade de massa do material. Materiais com alta área superficial usualmente consistem de partículas primárias muito pequenas, ligadas umas as outras para formar partículas secundárias. Estas partículas secundárias são denominadas agregados se as partículas primárias não estão

ligadas fortemente, e aglomerados se estão ligadas umas às outras rigidamente. Para entendermos a origem da área superficial é importante observarmos a porosidade do material. Poros com diâmetro menor do que 2 nm, de dimensões moleculares, são denominados microporos. Poros com dimensões entre 2 e 50 nm são chamados mesoporos, para os quais as forças de capilaridade são importantes. Poros com diâmetros maiores do que 50 nm são denominados macroporos, que são poros formados pelos espaços entre as partículas. A porosidade afeta as taxas de reação de adsorção e dessorção. A microporosidade é uma consideração importante na determinação da área superficial específica e na densidade dos sítios de adsorção.

Um dos métodos comumente empregados para a determinação da área superficial é a adsorção de gases. Os adsorbatos mais comumente usados são N₂ e Kr, e ocasionalmente Ar. As isotermas são obtidas medindo-se a quantidade de gás adsorvido no ponto de ebulição do nitrogênio líquido a pressão atmosférica (-196°C) como função da pressão relativa, p/p_0 , onde p é a pressão parcial do adsorbato e p_0 é sua pressão de vapor de equilíbrio (Webb, 1997).

Os dados de área superficial BET (teoria de Brunauer, Emmett e Teller) encontrados na literatura são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10- Áreas superficiais de argilas encontradas na literatura

Argila	Área (m ² /g)	Método	Referência
Montmorilonita K30 Fluka Co.	330	BET	Juang (2004)
Chocolate	69	BET	Silva (2004)
Wyoming (API25)	50	BET	Murray (1990)
Wyoming	44	ni	Dyal (1950)
Wyoming	31	ni	Madsen (1977)
Wyoming	46	ni	Van Olphen (1979)
Wyoming	34	ni	Laird (1999)

Ni- não indicado

Não foi possível fazer uma análise comparativa dos dados obtidos na literatura para as argilas de Boa Vista e do Wyoming devido à ausência de informação sobre os métodos utilizados, a preparação e a procedência das amostras. A área determinada por Van Olphen (1979), resulta do tratamento estatístico de seis

diferentes laboratórios participantes do programa interlaboratorial organizado pela Clay Mineral Society, CMS, em 1979.

2.3.7. Capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica (CTC) de um argilomineral pode ser definida como a soma dos cátions trocáveis que um mineral pode adsorver a um pH específico, proporcional à medida das suas cargas negativas superficiais. Nos argilominerais estas cargas podem ser originadas de:

- Substituições isomórficas na estrutura;
- Ligações quebradas de bordas e superfícies externas; ou ainda
- Dissociação de grupos hidroxila acessíveis.

As cargas negativas originadas de substituições isomórficas são denominadas cargas permanentes e são independentes do pH, enquanto os outros dois tipos são dependentes do pH e são denominadas cargas variáveis. Os altos níveis de CTC de alguns argilominerais podem ser atribuídos à alta área superficial de troca de cátions. A Tabela 11 mostra os valores da CTC para alguns argilominerais.

Para a determinação da capacidade de troca catiônica deve-se levar em consideração a presença de sais solúveis que, se não forem previamente eliminados, resultam em uma soma de cátions trocáveis maior do que a capacidade de troca catiônica real. Por outro lado, parte dos sítios de troca pode estar ocupada por íons hidroxônio e, neste caso, a soma dos outros cátions trocáveis pode ser menor do que a CTC real. Portanto, para que a medida da capacidade de troca catiônica seja equivalente à carga da camada, deve-se garantir que todos os cátions de compensação de carga estejam acessíveis, a ausência de sais solúveis, e ainda quantificar os prótons trocáveis (Van Olphen, 1979).

Tabela 11- Capacidade de troca de cátions (CTC) de alguns argilominerais (Bain, 1994)

Mineral	CTC (meq/100 g)
Caulinita	3-15
Haloisita	5-50
Ilita	10-40
Clorita	10-40
Alofânio	25-50
Montmorilonita	60-150
Vermiculita	100-150

São encontrados na literatura vários métodos para a determinação da capacidade de troca catiônica de argilominerais. Alguns destes métodos estão descritos a seguir:

a) Método de saturação com íons amônio:

Este método consiste na saturação do argilomineral com solução de acetato de amônio e o deslocamento dos íons NH_4^+ para a solução, utilizando uma solução de cloreto de sódio. O íon amônio deslocado pode ser quantificado na solução por destilação micro-Kjeldahl, por espectrofotometria com isocianeto ou por eletrodo íon seletivo (Bain, 1994; Cuadros, 1994). Uma variação deste método é a determinação quantitativa do íon amônio por espectroscopia na região de infravermelho (Petit, 2006).

b) Método de saturação com íons sódio:

A técnica para saturação com íons sódio é a mesma descrita para a saturação com íon amônio, utilizando acetato de sódio como sal de saturação e acetato de amônio para deslocar o íon sódio. O íon sódio pode ser quantificado por fotometria de chama ou por espectroscopia de emissão atômica. O resultado é expresso como meq/100 g de argila seca.

c) Método de saturação com íons bário:

Neste método é utilizado o cloreto de bário (0,1 M) como sal de saturação e cloreto de magnésio (0,1 M) para deslocar o íon bário. O íon magnésio pode ser quantificado no sobrenadante por espectrometria de absorção atômica ou por ICP-MAS. O resultado é expresso como meq/100 g de argila seca (Hendershot, 1986; Dohrmann, 2006).

d) Método de saturação com acetato de potássio:

Neste método faz-se a troca completa dos cátions originalmente presentes na argila por íons potássio, com posterior deslocamento destes pelo acetato de amônio. O íon potássio é determinado no sobrenadante por espectrofotometria de chama. A capacidade de troca de cátions é expressa em meq K⁺/100 g argila (Frenkel, 1980).

e) Método do azul de metileno:

Este método consiste em trocar os cátions naturais da argila pelo azul de metileno. O excesso de azul de metileno é quantificado na solução pelo “método do halo” (Kahr, 1995; NBR6023 ABNT, 2000) ou por espectroscopia UV-VIS (Rytwo, 1991).

Na Tabela 12 encontram-se alguns resultados indicados na literatura para a CTC da argila do Wyoming, obtidos por diferentes autores.

Tabela 12- Capacidade de troca catiônica da argila do Wyoming

CTC meq/100 g	Método	Referência
94	Cloreto de Bário	Churchman (2002)
90	n.i.	Cosultchi (2004)
76,4	n.i.	Carmody (2007)

n.i. – não indicado

2.3.8. Análise Química

A análise química pode ser realizada pelo método clássico ou por métodos instrumentais e complexométricos (Souza Santos, 1989). O método clássico é

demorado, mas fornece resultados bastante precisos. As determinações feitas por este método são:

Determinações gravimétricas: umidade; perda ao fogo; teores percentuais de SiO_2 ; Al_2O_3 ; MgO ; CaO (abaixo de 1%); Na_2O ; K_2O ;

Determinações volumétricas: Fe_2O_3 (acima de 1%); FeO ; TiO_2 (acima de 4%); CaO (acima de 1%); e

Determinações colorimétricas: Fe_2O_3 (abaixo de 1%) e TiO_2 (abaixo de 4%).

Geralmente o titânio é dosado colorimetricamente usando-se água oxigenada como reagente produtor de cor. O ferro é dosado por colorimetria, para baixos teores, usando-se solução de tiocianato de amônio ou por volumetria, para altos teores, titulando-se com solução de dicromato de potássio. O cálcio, em quantidades muito baixas, é convertido em sulfato por tratamento com ácido sulfúrico e determinado gravimetricamente, e em teores mais altos, pode ser dosado por precipitação com oxalato e subsequente titulação com permanganato de potássio. O magnésio é determinado precipitando-o como fosfato. Os óxidos de sódio e potássio são determinados gravimetricamente, pela sinterização da amostra com uma mistura de cloreto de amônio e carbonato de cálcio e, após várias separações, os álcalis são obtidos como cloretos.

As determinações que podem ser feitas nos métodos instrumental e complexométrico são as seguintes:

Determinações espectrofotométricas: SiO_2 ; TiO_2 e Fe_2O_3 ;

Determinações complexométricas: CaO ; MgO e Al_2O_3 ; e

Fotometria de chama: Na_2O e K_2O .

O SiO_2 , o TiO_2 , e o Fe_2O_3 são dosados por espectrofotometria de absorção, o Na_2O e o K_2O por fotometria de chama, e o CaO , MgO e Al_2O_3 por complexometria com sal do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA).

A perda ao fogo é, principalmente, devido às águas intercalada, de coordenação, de hidroxilas dos argilominerais e também de hidróxidos existentes, tais como $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ainda estão incluídos nesta determinação os componentes voláteis de matéria orgânica, sulfetos, sulfatos e carbonatos, quando presentes.

O grande número de técnicas instrumentais com faixas de detecção distintas permite uma variada combinação para compor rotas de análise, a fim de determinar todos os elementos presentes nas amostras de argilominerais. A utilização de técnicas instrumentais que dispensem as etapas longas de abertura de amostra e de eliminação de interferentes reduz o tempo de análise sensivelmente. A capacidade multielementar, a rapidez analítica e a possibilidade de se realizar as análises semiquantitativas tornam a Fluorescência de raios X (FRX) bastante atrativa. Uma dificuldade encontrada, quando se faz análise quantitativa, é a calibração do instrumento para uma ampla faixa de concentrações, que exige o emprego de diversos materiais de referência de elevado custo. Uma vez obtida a curva de calibração, esta técnica torna-se rápida e bastante confiável. A FRX é aplicada a quase todos os elementos da tabela periódica, exceto aqueles com número atômico menor do que o do carbono. Dependendo do tipo de cristal analisador utilizado pode-se determinar também o boro e o berílio. A função do cristal é fazer difratar a radiação fluorescente de cada elemento presente na amostra, separando os comprimentos de onda para a detecção. Os cristais disponíveis atualmente e os respectivos elementos que podem ser medidos estão apresentados na Tabela 13. Os cristais do tipo PX são cristais sintéticos obtidos pela deposição de camadas alternadas de átomos ou moléculas de baixo e alto número atômico, como W/Si ou W/C (Ratti, 2006).

Tabela 13- Cristais e os respectivos elementos para análise por FRX

Cristal	Composição	2d (nm)	Elementos
LiF 200	Fluoreto de Lítio	0,403	de K a Ac
LIF220	Fluoreto de Lítio	0,285	de V a Ta
Ge	Germânio	0,653	P, S, Cl, Ar
OVO-55	Multicamada W/Si	5,5	N, O, F, Na, Mg, Al e Si
OVO-C	Multicamada V/C	12	carbono
OVO-N	Multicamada Ni/BN	11	Nitrogênio
OVO-B	Multicamada Mo/B4C	20	Boro, berílio

A Tabela 14 apresenta os resultados de análise química de algumas argilas brasileiras da região de Campina Grande e da argila de Wyoming (USA), encontrados na literatura.

Tabela 14- Análise química de argilas de Campina Grande e do Wyoming descritas na literatura

BENTONITA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Mn	Ni	Ti	PF	Total
Bentonita cálcica-PB ^a	55,92	14,64	8,12	1,26	2,65	0,48	0,55	0,03	0,06	0,54	16,02	100,27
Chocolate2 (Bravo) ^b	54,74	21,35	8	TRAÇOS	2,02	0,5	0,12	-	-	-	11,56	98,29
Chocolate (Bravo)	51,93	19,65	10,35	0,5	2,79	0,79	1,84	-	-	-	11,59	99,44
Bentonita Wyoming ^a	59,62	23,84	7,21	0,64	1,87	1,67	0,67	0,05	0,08	0,21	13,82	109,68
SWY-1 Wyoming	63,84	22,24	3,45	2,88	4,87	1,73	0,4	0,01	-	0,5	-	99,92
Verde Lodo (Bravo) ^b	49,88	25,41	6,78	TRAÇOS	4,02	0,42	0,45	-	-	-	11,64	98,6

^a- Santos (2002), Absorção atômica

^b- Amorim (2006), não menciona o método

^c- Gopinath et al. (1988), FRX (Al, Si, P, K, Ca, Ti e Fe) e Absorção atômica (Na, Mg, Mn)

^d- Van Olphen (1979), análise química via úmida

Os resultados indicados por Van Olphen (1979) são os valores médios das análises feitas em sete diferentes laboratórios, parte do programa interlaboratorial organizado pela Clay Mineral Society-CMS, em 1979.

Observa-se uma variação significativa, entre os autores, nos resultados de análise da argila Wyoming, principalmente para os teores de Fe_2O_3 , CaO e MgO . Dentre as amostras da Paraíba observa-se uma variação menor entre as amostras Chocolate Bravo, destacando-se os teores de Fe_2O_3 e K_2O . A amostra verde lodo foi a que apresentou maior teor de MgO e menor teor de Fe dentre as amostras da Paraíba.

A análise dos dados encontrados na literatura, para as argilas brasleiras e do Wyoming, foi dificultada pela falta de informações sobre os métodos de análise empregados, o preparo de amostra e a região exata de procedência das argilas. A origem da argila é importante porque em uma mesma região podemos encontrar argilas com características distintas.

2.4. Materiais e Métodos

2.4.1. Materiais

Amostras de bentonita (≈ 50 kg) foram coletadas em Boa Vista-PB (mina Bravo), por intermédio da NERCON Indústria Comércio Ltda., e em Anagé-BA (Fazenda Cotia), por intermédio da CBPM (Companhia Bahiana de Pesquisa Mineral). Foi utilizada também uma amostra (≈ 1 kg) de bentonita oriunda de Greybull-Wyoming-EUA, da empresa Wyo-Ben Inc., usada como referência de bentonita sódica. Os nomes das amostras e os códigos adotados nesta tese estão indicados na Tabela 15.

Tabela 15- Nomenclatura utilizada para as amostras estudadas nesta Tese, origem e cor

Nome da amostra	Origem	Código	Cor
Bentonita Chocolate Bravo	PB	BCLB	Marrom
Bentonita Chocobofe Bravo	PB	BCBB	Bege escura
Bentonita Bofe Bravo	PB	BBFB	Bege
Bentonita Verde Lodo Bravo	PB	BVLB	Verde
Bentonita Vitória da Conquista A	BA	BVCA	Marrom
Bentonita Vitória da Conquista B	BA	BVCB	Cinza
Bentonita Vitória da Conquista C	BA	BVCC	Cinza
Bentonita Wyoming	EUA	BGWY	Cinza

As denominações das amostras da Paraíba referem-se às cores por elas apresentadas, tendo sido a amostra chocobofe coletada no horizonte de interseção entre a chocolate e a bofe (Figura 4), e por isso apresenta esta denominação composta. As denominações das amostras da Bahia referem-se à profundidade de coleta, sendo a amostra “A” a mais superficial e as outras subsequentemente mais profundas.

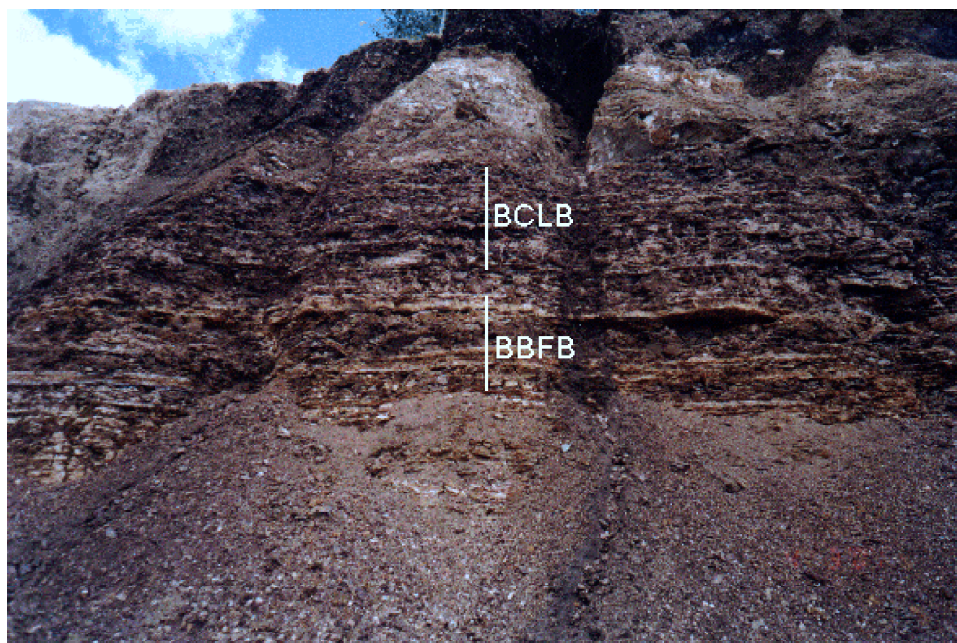


Figura 4- Fotografia da frente de lavra de bentonita (mina Bravo), evidenciando os horizontes de Chocolate (BCLB) e Bofe (BBFB).

2.4.2. Métodos

2.4.2.1. Preparo da amostra representativa

A totalidade das amostras de bentonita oriundas de PB e BA foi britada em britador de mandíbulas DFC Crusher Nº 2 (Fire Clay Company) e classificada abaixo de 1,68 mm (10 mesh) em peneirador vibratório Sweco Modelo LS18C33. O material retido nesta peneira foi novamente submetido ao britador, até que a totalidade da amostra passasse por esta. Realizou-se o quarteamento por método de pilha alongada, visando a homogeneização e obtenção de alíquotas de 1 kg. Em seguida, uma alíquota de 1 kg de cada bentonita foi quarteada por método de pilha cônica, obtendo-se alíquotas de 100 g. Triturou-se uma destas para cada bentonita em moinho IKA Modelo A-10, classificando-se em peneira de 105 mm (150 mesh), sendo o material retido, moído em almofariz até passar por esta peneira. As amostras obtidas após esta etapa foram denominadas XXXXTOT, de acordo com o código da bentonita que a originou, por exemplo, BVLBTOT (Boa Vista – Verde Lodo – Total).

2.4.2.2. Fracionamento

O fracionamento das amostras para a caracterização preliminar foi feito tomando-se uma alíquota de 10 g da amostra representativa, que foi dispersa em 400 mL de água deionizada por intermédio de ponteira ultra-sônica. A partir desta dispersão, realizou-se o fracionamento em três faixas de tamanho: grossa $\phi > 44 \mu\text{m}$), intermediária ($2,5 \mu\text{m} < \phi < 44 \mu\text{m}$) e fina $\phi < 2,5 \mu\text{m}$), com emprego de classificação em peneira a úmido ($44 \mu\text{m}$) e sedimentação por 5,5 h. As frações obtidas foram denominadas XXXXGRO (grossa), XXXXINT (intermediária), e XXXXFIN (fina), sendo XXXX o código da bentonita que a originou. Estes procedimentos e as análises realizadas com cada amostra gerada estão exemplificados no fluxograma da Figura 5.

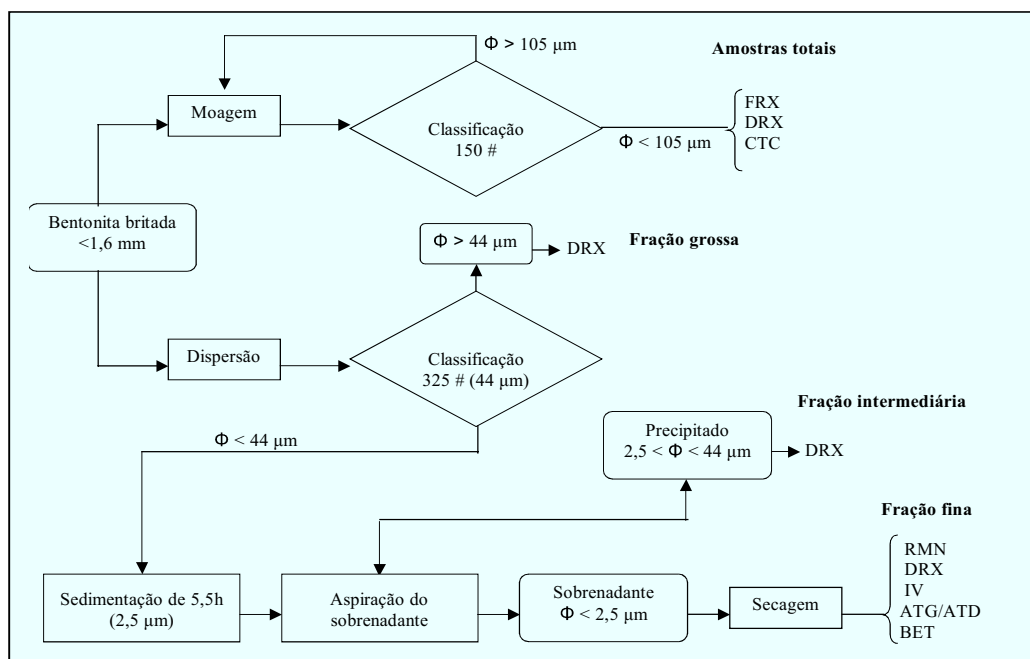


Figura 5- Fluxograma do procedimento experimental adotado para purificação e caracterização das argilas naturais

O fracionamento das amostras Chocolate e Wyoming, para a caracterização e para o processo de modificação foi feito tomando-se uma alíquota de 20 g da amostra representativa, dispersando em 200 mL de água deionizada sob agitação

magnética, e posteriormente agitando-se em misturador Hamilton Beach por 5 minutos. Passou-se esta dispersão por peneira de 53 μm ; em seguida recolheu-se a fração que passou pela peneira em uma proveta e completou-se o volume para 1 L com água deionizada. As amostras foram deixadas sedimentando por 24 h, e após esse tempo aspirou-se os 20 cm superiores da proveta. As frações finas obtidas foram denominadas CLFRAC24 (argila Chocolate fracionada) e WYFRAC24 (argila Wyoming fracionada). Para a determinação do tempo de sedimentação foram feitos vários fracionamentos com tempos de 24, 32, 48, 56, 108 e 194 horas. Os tamanhos de partícula para cada tempo foram determinados por espalhamento de luz em um difratômetro a laser.

A Equação 1 mostra a expressão da lei de Stokes, que descreve a sedimentação de uma partícula sob o efeito da força resultante do balanço entre a força da gravidade e a força viscosa. O balanço destas forças define a velocidade terminal de sedimentação.

$$V_T = g(d_p - d_l)D^2 / 18 \eta \quad (\text{Equação 1})$$

Uma forma mais útil para o cálculo do tempo de sedimentação é dada utilizando-se a relação $V_T = h/t$, obtendo-se a equação 2.

$$t = 18 \eta h / g(d_p - d_l)D^2 \quad (\text{Equação 2})$$

onde :

t- tempo de sedimentação (s); η - viscosidade do líquido; h- altura de sedimentação (cm); g- aceleração da gravidade (cm/s^2); d_p - densidade da partícula, d_l - densidade do líquido e D- diâmetro da partícula (cm).

2.4.2.3. Caracterização

2.4.2.3.1. Tamanho de partícula

A determinação do tamanho de partícula foi feita em um equipamento Mastersize 2000 Malvern. A amostra foi dispersa em água deionizada e submetida a ultrassom por 5 minutos. As condições de análise foram: partícula esférica, índice de refração da montmorilonita (1,56), dispersante água (índice de refração de 1,33) e concentração de sólidos, correspondendo a uma obscuração de 13%. Os resultados obtidos referem-se à média de 5 leituras.

2.4.2.3.2. Análise Química

Foram utilizadas técnicas gravimétricas para avaliação de perda de massa a 110°C das amostras (determinação de umidade), e a 1000°C das amostras previamente secas (determinação de perda ao fogo). Foi utilizada a fluorescência de raios X (FRX) para a determinação dos teores de Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, K₂O, MgO, MnO, Na₂O, P₂O₅, SiO₂ e TiO₂ após fusão com tetraborato de lítio. As análises das amostras brutas foram realizadas pela empresa Lakefield Geosol Ltda.

A análise química das amostras após fracionamento foi feita nos laboratórios da Coordenação de Análises Mineraias (COAM) do CETEM. O tipo de tratamento para o preparo da amostra para a determinação dos elementos está listado na Tabela 16, e as técnicas utilizadas nas determinações estão listadas na Tabela 17.

Tabela 16- Tipo de abertura de amostra utilizado para análise química dos elementos constituintes das argilas CLFRAC e WYFRAC

Elementos	Abertura
Ti, P, Si, Al, Ca, Mg, Mn	Fusão alcalina com CaCO ₃ /K ₂ CO ₃
Na, K, Li	HF+HCl+ H ₂ SO ₄
Ni, Cu, Pb, Zn	HCl +HNO ₃ + HF, Perclórico

Tabela 17 - Técnicas utilizadas para a determinação dos elementos constituintes das argilas CLFRAC e WYFRAC

Elemento	Determinação	Equipamento
Si	Gravimetria	-
Al	Volumetria	-
Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn	Absorção atômica	55B Varian
P, Ti	Colorimetria	Hache210
Li	ICP/OES	Horiba Jobin Yvon

2.4.2.3.3. Difração de Raios X

As amostras para análise preliminar foram acondicionadas em porta-amostras específicos para a análise pelo método do pó e filme orientado, em equipamento Siemens/Bruker - AXS D5005 com espelho de Goebel para feixe paralelo, monocromador secundário de grafite, e detector de estado sólido de NaI. A radiação utilizada foi Cu α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), 40 kV, 35 mA, aquisição em ângulo θ de 3 a 70°, passo do goniômetro de 0,05° θ , tempo de aquisição de 1,0 s por passo, fendas fixas convergente de 1 mm, divergente de 1 mm e do monocromador de 0,2 mm. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF 02 (ICDD, 1996) em software Siemens DiffracPlus.

Os difratogramas de raios X das amostras Chocolate e Wyoming, selecionadas para a modificação, e das argilas organofílicas, foram obtidos com radiação Co α (35 kV e 40 mA), geometria de feixe paralelo com espelho de Goebel, velocidade do goniômetro de 0,02° por passo, tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e intervalo de 2 a 80° θ .

2.4.2.3.4. Área Superficial

A área superficial foi determinada por adsorção de N₂ (modelo de isoterma BET). As análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2010, após o pré-tratamento de 0,5 g de cada amostra a 110°C sob vácuo, por 24h.

2.4.2.3.5. Análise Termogravimétrica (ATG) e Termodiferencial (ATD)

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento SDT 2960 TA Instrument, utilizando-se cadinhos de platina, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C, em atmosfera de N₂ com vazão de 100 ml/min. Uma amostra de α-alumina foi utilizada como referência. O registro da variação de massa e da diferença de temperatura foi feito simultaneamente.

2.4.2.3.6. Espectroscopia na região de Infravermelho (IV)

As análises preliminares de infravermelho foram realizadas por refletância difusa em equipamento Bomem Hartmann & Braun Série MB, 100 scans e resolução de 4 cm⁻¹, tendo sido 25 mg de amostra misturados e homogeneizados em almofariz com KBr suficiente para perfazer 250 mg.

Os espectros de infravermelho das amostras Chocolate (CLFRAC) e Wyoming (WYFRAC) fracionadas foram realizados no Departamento de Química Inorgânica do IQ/UFRJ. Foram obtidos por transmitância, em equipamento FTIR Magna 760 NICOLET, 100 scans e resolução de 4 cm⁻¹, em pastilhas prensadas preparadas utilizando-se 1 mg de amostra para 100 mg de KBr.

2.4.2.3.7. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido (RMN-MAS)

Os experimentos foram realizados em equipamento Bruker DRX-300 (campo de 7,05 T), e sonda Bruker multinuclear 4 mm, rotores de óxido de zircônio de 4 mm. As condições de aquisição dos espectros de RMN-MAS de ²⁹Si e ²⁷Al estão indicadas na Tabela 18.

Tabela 18- Condições de análise dos espectros de RMN-MAS

Parâmetro	²⁹ Si	²⁷ Al
Frequência de observação (MHz)	59,6	78,5
Seqüência de pulsos*	BD	BD
Comprimento de pulso (µs)	8	1
Intervalo de pulsos (s)	200	0,3
Número de acumulações	1000	3000
Velocidade de rotação (kHz)	4	7-10

* BD- pulso simples (decaimento de Bloch);

2.4.2.3.8. Espectroscopia Mössbauer (EM)

Os espectros Mössbauer foram obtidos no Centro Brasileiro de pesquisas físicas CBPF, em geometria de transmissão, usando uma fonte ⁵⁷Co(Rh). A calibração foi feita com α-Fe. Os espectros foram coletados em três temperaturas: 4,2, 77 e 300 K. Os de baixa temperatura foram coletados num criostato de banho, com a fonte e o absorvedor à temperatura de hélio (-268,8 °C) e nitrogênio (-196 °C) líquidos, respectivamente.

2.4.2.3.9. Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

A capacidade de troca de cátions foi determinada pelo método do acetato de amônio. Inicialmente foi feita a troca completa dos cátions originalmente presentes na argila por íons potássio, por meio de agitação magnética de 1,0 g de fração fina das amostras com 40 mL de solução 1M de acetato de potássio. Em seguida a amostra foi centrifugada a 3000 rpm por 5 minutos; descartou-se o sobrenadante e repetiu-se esta troca por mais quatro vezes. A amostra então foi lavada para a retirada do excesso de íons potássio. Posteriormente, procedeu-se ao deslocamento dos íons potássio usando-se soluções 1M de acetato de amônio, seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, tendo sido os sobrenadantes reservados para a determinação do teor de potássio por espectrofotometria de chama. A capacidade de troca de cátions foi expressa em meq K⁺/100 g argila conforme estabelecido por Frenkel (1980).

2.5. Resultados e Discussão

2.5.1. Caracterização das amostras brutas

2.5.1.1. Análise Química das amostras brutas

Os resultados de análise química das argilas brutas, obtidas por fluorescência de raios X, estão indicados na Tabela 19. Para facilitar a avaliação desses resultados, proceder-se-á inicialmente a avaliação de dois grupos de bentonitas relacionados entre si pela origem, e posteriormente a uma avaliação mais ampla de todas elas. A Tabela 20 mostra a comparação da análise química das amostras Chocolate, Verde Lodo e Wyoming com os resultados encontrados na literatura.

Tabela 19- Composição química das bentonitas estudadas (% em massa) (Aranha, 2003).

Bentonita	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF
BCLBTOT	54,3	15,8	10,4	2,8	0,63	0,75	0,42	0,01	0,80	0,23	12,68
BCBBTOT	62,1	14,7	9,8	2,6	0,65	0,53	0,49	0,03	0,72	0,26	7,85
BBFBTOT	64,9	14,7	7,5	2,0	0,47	0,79	0,24	0,01	0,71	0,05	8,35
BVLBTOT	53,6	20,5	9,2	2,3	0,43	0,45	1,30	0,04	1,2	0,05	10,03
BVCATOT	52,2	22,0	7,9	2,8	0,07	0,00	0,12	0,01	0,38	0,01	13,41
BVCBTOT	52,6	23,6	7,3	2,9	0,07	0,30	0,05	0,20	0,37	0,00	12,25
BVCCTOT	51,5	23,3	7,2	2,4	0,08	0,00	0,05	0,10	0,37	0,00	13,81
BGWYTOT	65,3	15,9	3,5	2,1	1,20	1,80	0,45	0,05	0,14	0,09	9,8

(*) PF- Perda ao fogo (1000 °C)

A composição teórica das montmorilonitas, segundo Todor (1976), é SiO₂: 66,7%; Al₂O₃: 28,3%, H₂O provenientes de grupos OH: 5%. O grupo das amostras BCLBTOT, BCBBTOT e BBFBTOT apresentou as seguintes diferenças: a) maior teor de Al, Na e perda ao fogo e menor teor de Si na argila BCLBTOT em relação às demais, e b) menor teor de Ca, Fe, K, Mg e P na argila BBFBTOT em relação às outras. No grupo das amostras BVCATOT, BVCBTOT e BVCCTOT, destaca-se a grande similaridade apresentada, acompanhada de pequenas diferenças tais como o maior teor de Fe e K e menor teor de Al na BVCATOT em relação às outras. O teor de Al das bentonitas da Bahia e de BVLBTOT é maior que o das demais. O teor

de Ca de BGWYTOT é o mais elevado, seguido das bentonitas da Paraíba e, apresentando os teores mais baixos, vêm as da Bahia.

Tabela 20- Comparação dos resultados de análise química das argilas brutas Chocolate (BCLBTOT), Verde Lodo (BVLBTOT) e Wyoming (BGWYTOT) estudadas com as citadas na literatura.

BENTONITA	SiO ₂	Al ₂ O	Fe ₂ O	CaO	Mg	Na ₂ O	K ₂ O	Mn	Ti	PF	Total
BCLBTOT ^a	54,3	15,8	10,4	0,63	2,8	0,75	0,42	0,01	0,8	12,68	98,59
Bentonita cálcica-PB ^b	55,92	14,64	8,12	1,26	2,65	0,48	0,55	0,03	0,54	16,02	100,2
Chocolate2 (Bravo) ^c	54,74	21,35	8,00	traços	2,02	0,5	0,12	-	-	11,56	98,29
Chocolate (Bravo) ^d	51,93	19,65	10,35	0,5	2,79	0,79	1,84	-	-	11,59	99,44
BGWYTOT ^a	65,3	15,9	3,5	1,2	2,1	1,8	0,45	0,05	0,14	9,8	100,24
Bentonia Wyoming ^b	59,62	23,84	7,21	0,64	1,87	1,67	0,67	0,05	0,21	13,82	109,68
SWY-1 Wyoming ^e	63,84	22,24	3,45	2,88	4,87	1,73	0,4	0,01	0,5	-	99,92
BVLBTOT ^a	53,6	20,5	9,2	0,43	2,3	0,45	1,3	0,04	1,2	10,03	99,05
Verde Lodo2 (Bravo) ^c	49,88	25,41	6,78	traços	4,02	0,42	0,45	-	-	11,64	98,06

^a- Aranha (2003), FRX; ^b- Santos (2002), Absorção atômica; ^c- Amorim (2006), não menciona o método

^d- Gopinath et al. (1988); ^e- Van Olphen (1979), análise química via úmida

O teor de Fe é bastante alto em BCLBTOT, BCBBTOT e BVLBTOT, apresentando valores intermediários para BBFBTOT e as da Bahia, e os valores mais baixos para BGWYTOT. O teor de K é mais alto em BVLBTOT, apresentando valores intermediários para as outras amostras da Paraíba e BGWYTOT, além de valores bastante reduzidos para as amostras bahianas. Destaca-se o teor de Na de BGWYTOT, extremamente maior que o das demais amostras, especialmente as da Bahia que têm valores muito baixos. O teor de Si é menor nas bentonitas BVLBTOT e baianas do que em BGWYTOT e demais da Paraíba. O ensaio de perda ao fogo (1000°C) acusou perda de massa de maior valor nas bentonitas da Bahia do que nas demais. Neste primeiro momento de análise de resultados, as diferenças apontadas mais importantes são os altos teores de Fe nas bentonitas brasileiras, e o alto teor de Na na amostra americana, justificando sua denominação tradicional de bentonita sódica, e mostrando que nenhuma das bentonitas brasileiras apresenta este mesmo tipo de característica. O baixo valor da soma de Na, K e Ca nas bentonitas baianas

pode indicar baixa carga lamelar da esmectita e/ou presença de contaminantes tais como caulinita e sílica amorfa.

A comparação com a literatura mostrou para a amostra chocolate BCLBTOT uma boa concordância nos valores de Si, Fe e Mg e um valor menor de Al quando comparado com a amostra chocolate (Bravo) analisada por Gopinath (1988). A amostra Wyoming BGWYTOT apresentou resultados concordantes com a SWY-1 para Si, Fe, Na e K e valores bem inferiores de Al e Ca. Destaca-se o elevado teor de Mg da amostra SWY-1, aproximadamente o dobro das outras duas amostras da mesma região de Wyoming. A amostra verde lodo só apresentou concordância no teor de Na. A interpretação dos dados de análise química ficou dificultada pela falta de informação com relação a metodologia de preparo de amostra e metodologia de análise, nas referências bibliográficas.

2.5.1.2. Difração de raios X das amostras brutas

Os difratogramas de raios X das bentonitas brutas encontram-se nas Figuras 6, 7 e 8. Na Tabela 21 estão indicadas as fases cristalinas identificadas em cada amostra analisada. Na seqüência BCLBTOT, BCBBTOT e BBFBTOT, esmectita (montmorilonita) e quartzo estão sempre presentes, e cristobalita e caulinita apresentam-se nos horizontes mais profundos. As bentonitas da Bahia apresentaram difratogramas muito semelhantes, exceto pela ausência de vestígios de quartzo na BVCBTOT. Diferentemente das outras bentonitas da Paraíba, a BVLBTOT apresentou bastante caulinita e vestígios de microclínio (feldspato potássico). A BGWYTOT apresentou padrão semelhante ao da BBFBTOT, exceto pela ausência de caulinita e presença de illita, ou mica, já que ambas apresentam o mesmo padrão de difração, além de plagioclásio.

A partir dos resultados obtidos por DRX e pela análise química, Figuras 6, 7 e 8 e Tabela 21, pode-se fazer as seguintes correlações:

- teor maior de SiO₂ em BCBBTOT e BBFBTOT, que pode ser oriundo da cristobalita;
- teores menores de Ca, Fe, K e Mg em BBFBTOT (em relação a BCBBTOT e BCLBTOT), que indica uma menor quantidade de esmectita;

- na ausência de outros minerais hidroxilados ou carbonatados, a perda ao fogo é um indicativo do teor de argilominerais;
- teor mais elevado de K na BVLBTOT pode ser oriundo do microclínio;
- a presença intensa de caulinita em BVLBTOT e nas bentonitas da Bahia, faz com que boa parte do resultado de perda ao fogo seja decorrente de sua desidroxilação, possivelmente indicando teores de esmectita menores do que os da BCLBTOT;
- a semelhança mineralógica das bentonitas da Bahia reflete a semelhança química;
- nas bentonitas da Bahia, os baixos teores de Ca, Na e K indicam a presença de esmectita em menor quantidade ou com menor carga lamelar;
- na bentonita do Wyoming parte do Ca e Na podem ser oriundos do plagioclásio, o K pode estar associado à illita e não necessariamente somente à esmectita, parte do Si é oriundo de cristobalita, feldspato e mica, e os altos teores de sódio indicam tratar-se de uma esmectita sódica.

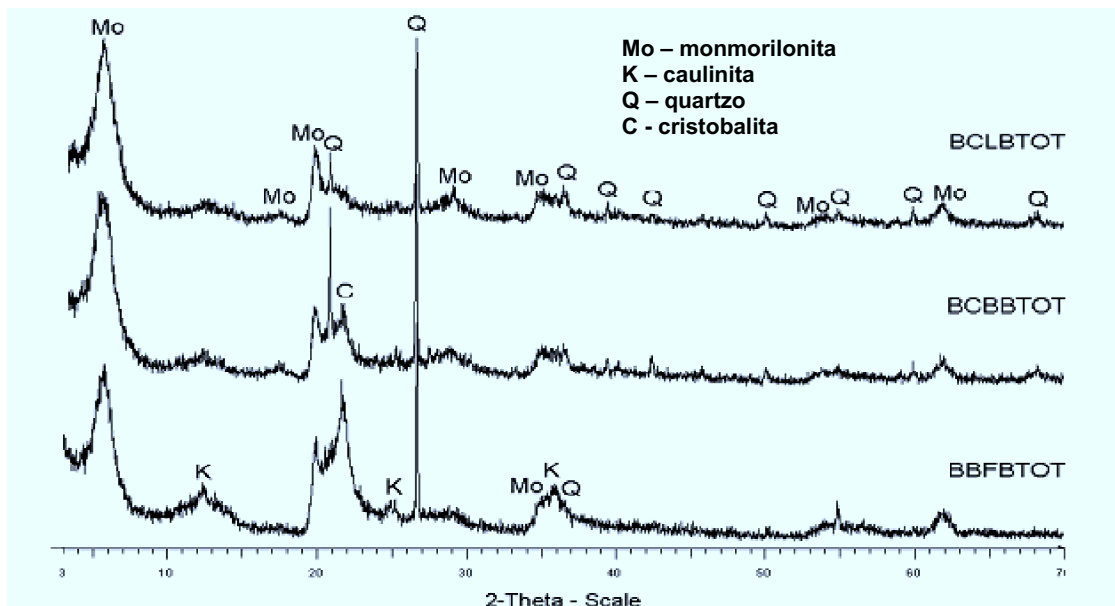


Figura 6- Difractogramas de raios X da amostra total das argilas Chocolate (BCLBTOT), Chocobofo (BCBBTOT) e Bofe (BBFBTOT).

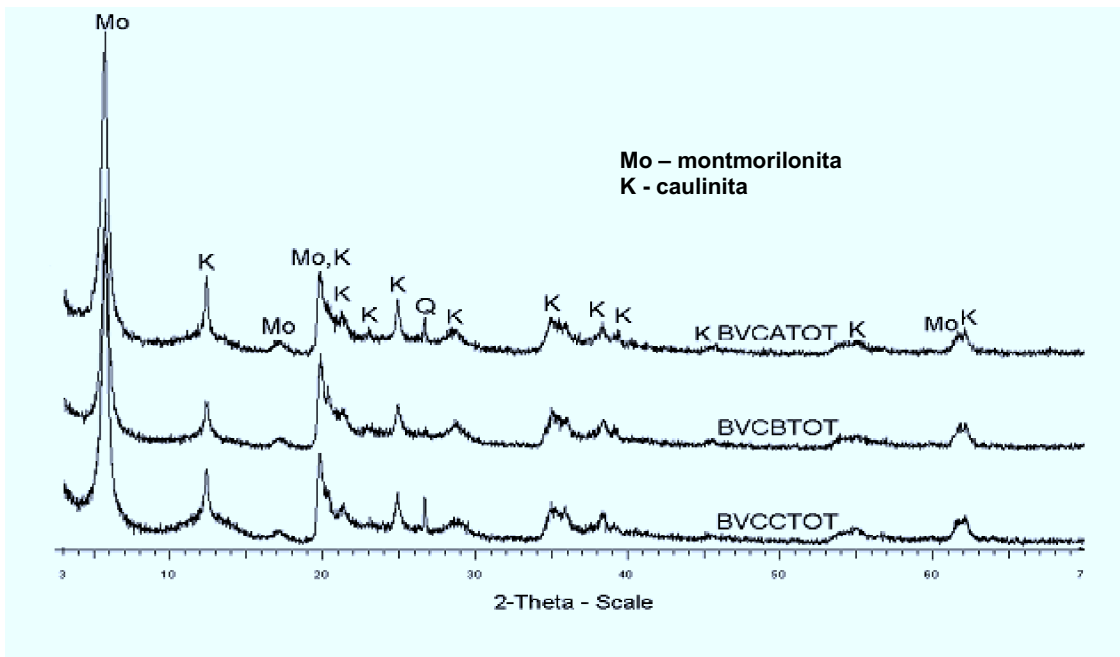


Figura 7- Difratoformas de raios X da amostra total das argilas Vitória da Conquista A (BVCATOT), Vitória da Conquista B (BVCBTOT) e Vitória da Conquista C (BVCCTOT).

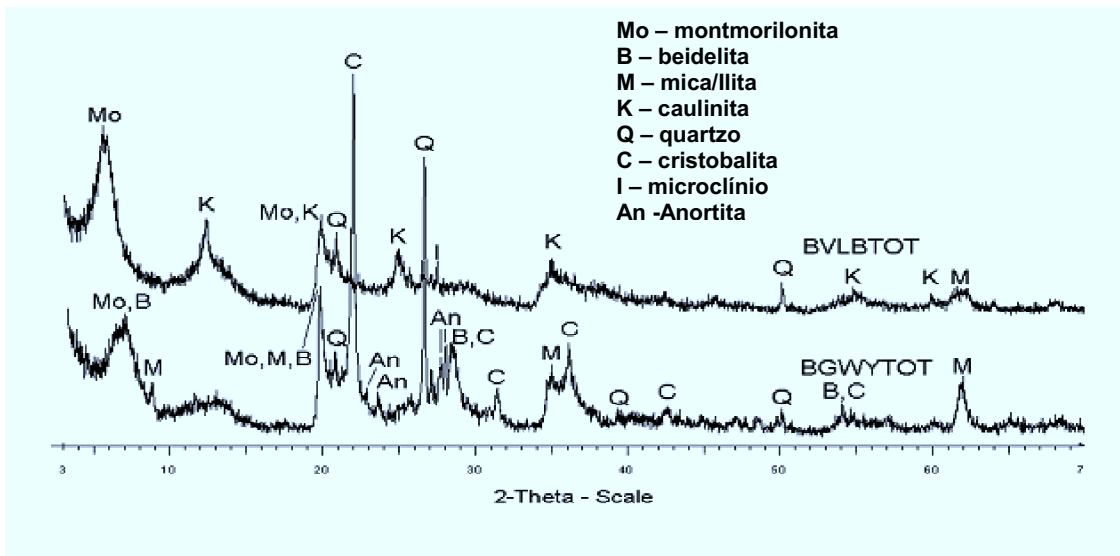


Figura 8- Difratoformas de raios X da amostra total das argilas Verde Lodo (BVLBTOT) e Wyoming (BGWYTOT).

Tabela 21- Fases cristalinas observadas por DRX das amostras de bentonitas brutas estudadas.

Bentonita	Esmectita	Quartzo	Cristobalita	Caulinita	Microclínio	Plagioclásio
BCLBTOT	**	**	-	-	-	-
BCBBTOT	**	**	*	-	-	-
BBFBTOT	**	**	**	*	-	-
BVCATOT	**	*	-	**	-	-
BVCBTOT	**	-	-	**	-	-
BVCCTOT	**	*	-	**	-	-
BVLBTOT	**	**	-	**	*	-
BGWYTOT	**	**	**	-	-	*

** presente; * vestígio; - ausente

Observa-se uma menor distância interplanar da esmectita presente na bentonita do Wyoming ($d_{001}=12 \text{ \AA}$) em relação às brasileiras ($d_{001}= 15 \text{ \AA}$), possivelmente causada pela predominância do íon sódio no espaço interplanar da bentonita Wyoming.

O difratograma da argila do Wyoming (BGWYTOT) mostra que, além da montmorilonita, uma outra esmectita, como por exemplo a beidelita, também poderia estar presente.

Em função da complexidade mineralógica das amostras e das fases detectadas (portadoras de elementos comuns) não foi possível, usando-se os dados da análise química, calcular o teor das fases componentes.

2.5.1.3.Capacidade de troca de cátions (CTC) das amostras brutas

Este procedimento permitiu medir a quantidade de sítios disponíveis para troca de cátions. Nestas amostras só as esmectitas apresentam poder de troca elevado. Desta forma, o valor determinado é o resultado do balanço entre o teor de esmectita e a CTC específica da esmectita presente. Na Tabela 22 encontram-se os valores de CTC obtidos para as várias amostras estudadas, assim como alguns valores encontrados na literatura para as amostras Chocolate e Wyoming.

Os valores medidos (Tabela 22) indicam três grupos: a) maior CTC – BCLBTOT, b) CTC intermediária – BBFBTOT, BVCAOT, BVCBTOT e BVCCTOT, e c) menor CTC – BCBBTOT, BVLBTOT e BGWYTOT.

Tabela 22- Capacidade de troca de cátions (CTC) das bentonitas brutas estudadas nesta Tese

Bentonita	CTC (meq/100 g)	Literatura
Chocolate (BCLBTOT)	106	88,3 ^a
Chocobofo (BCBBTOT)	61	-
Bofe (BBFBTOT)	74	-
Vitória da Conquista A (BVCAOT)	78	-
Vitória da Conquista B (BVCBTOT)	85	-
Vitória da Conquista C (BVCCTOT)	84	-
Verde Iodo (BVLBTOT)	54	-
Wyoming (BGWYTOT)	62	42,4 ^a ; 76,4 ^b

^a- Santos (2002), método não descrito

^b- Van Olphen (1979)

Verifica-se que os valores obtidos encontram-se na faixa de CTC esperada para bentonitas, de 60 a 170 meq/100 g. A BVLBTOT encontra-se ligeiramente abaixo deste valor, mas isto pode ser em razão da presença de contaminantes como caulinita (CTC de 13 a 15 meq/100 g) ou quartzo, que tendem a diminuir o valor determinado.

Tanto a amostra chocolate quanto a Wyoming apresentaram valores da capacidade de troca catiônica superiores aos encontrados na literatura. A comparação ficou dificultada pela ausência de informação sobre os métodos adotados na literatura para a determinação da CTC.

2.5.1.4. Fracionamento das amostras brutas

Para tentar esclarecer melhor a estrutura/composição das bentonitas, procedeu-se a seu fracionamento, gerando três frações: a) grossa (> 44 µm), b) intermediária (entre 2,5 e 44 µm) e c) fina (< 2,5 µm). Os rendimentos de recuperação de finos neste procedimento (Figura 9) indicaram o alto teor de

argilominerais presentes nestas amostras (componentes principais das frações finas). Destacam-se três faixas de recuperação: a) < 60% - BVCA, BVCB e BVCC, b) 60- 70% - BCBB e BBFB e c) > 70% - BGWY, BVLB e BCLB. As bentonitas da Bahia, com piores resultados de recuperação foram também as que mais apresentaram dificuldades de formar suspensões estáveis.

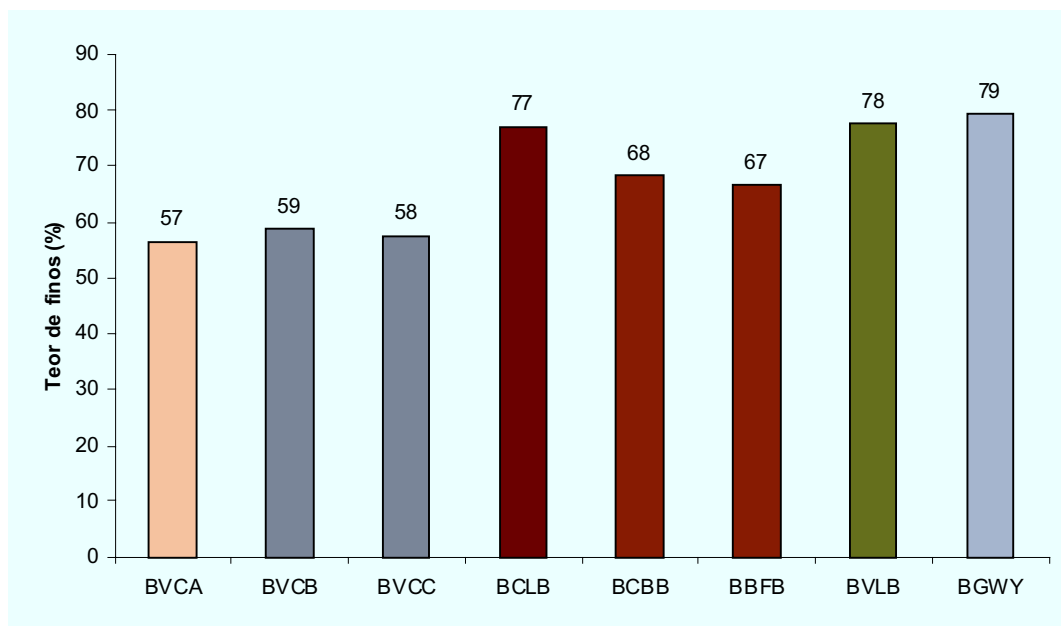


Figura 9- Rendimento (% peso) da recuperação da fração < 2,5 µm das bentonitas estudadas

Este tipo de ensaio não forneceu uma boa indicação do teor de argilominerais (seguindo a tendência apontada pelos resultados de perda ao fogo), devido principalmente à dificuldade encontrada para estabilizar as dispersões das bentonitas da Bahia.

2.5.2. Caracterização das frações grossas (areia) por difração de raios X

Os difratogramas de raios X das frações grossas das bentonitas encontram-se nas Figuras 10, 11 e 12. Na Tabela 23 estão indicadas as fases cristalinas identificadas nessas frações. O quartzo foi a fase mais abundante em todos os difratogramas, exceto na BGWYGRO, que além do quartzo também apresentou o padrão de difração da anortita bastante intenso. Nas bentonitas baianas, a presença

de argilominerais nesta fração (esmectita e caulinita) refletiu as dificuldades encontradas no fracionamento. Somente nas amostras da Bahia encontrou-se barita.

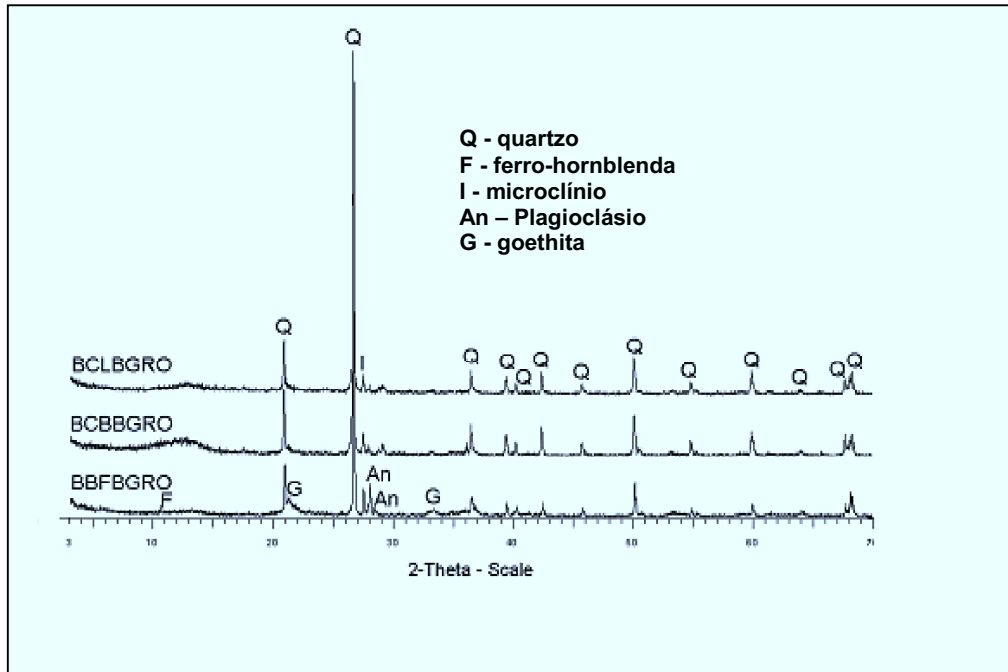


Figura 10 - Difratoogramas de raios X das frações grossas das argilas Chocolate (BCLBGRO), Chocobofo (BCBBGRO) e Bofo (BBFBGRO).

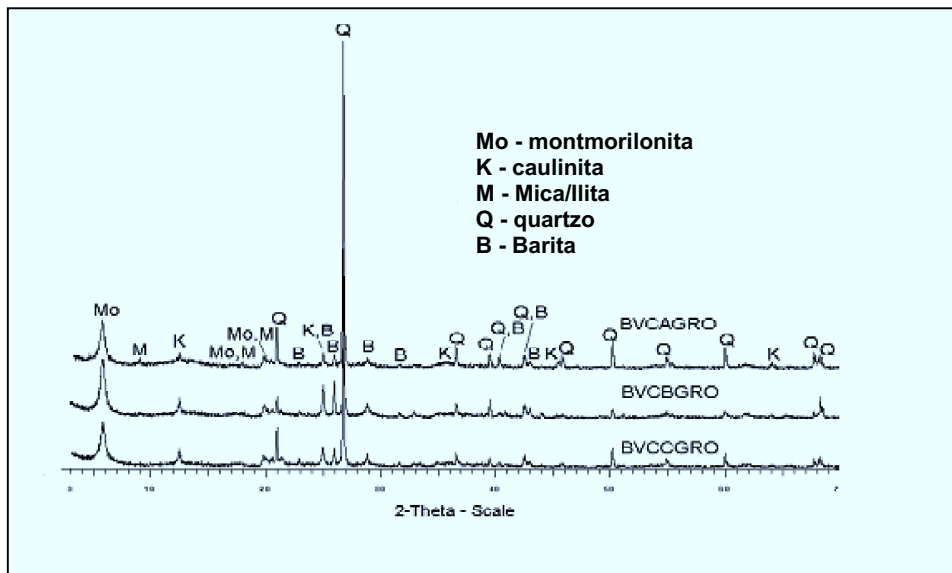


Figura 11 - Difratoogramas de raios X das frações grossas das argilas Vitória da Conquista A (BVCAGRO), Vitória da Conquista B (BVCBGRO) e Vitória da Conquista C (BVCCGRO).

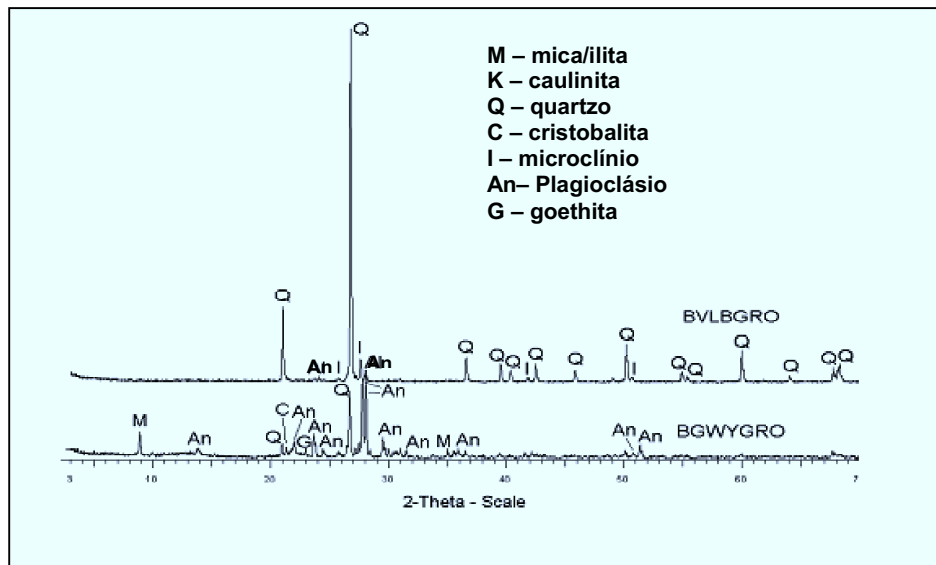


Figura 12 - Difractogramas de raios X das frações grossas das argilas verde lodo (BVLBGRO) e Wyoming (BGWYGRO).

Tabela 23- Fases cristalinas indicadas pelas DRX nas frações grossas das bentonitas.

Fração	Quartzo	Microclínio	Caulinita	Esmectita	Barita	Outros
BCLBGRO	**	*	-	-	-	-
BCBBGRO	**	*	-	-	-	-
BBFBGRO	**	*	-	-	-	plagioclásio(*), Goethita(*), Anfibólio (*)
BVCAGRO	**	-	*	*	*	Mica/Illita (*)
BVCBGRO	**	-	*	*	*	-
BVCCGRO	**	-	*	*	*	-
BVLBGRO	**	*	-	-	-	plagioclásio (*)
BGWYGRO	**	-	-	-	-	plagioclásio (**), Goethita(*), Mica/Illita , Cristobalita (*)

** presente; * vestígio; - ausente

2.5.3. Caracterização das frações intermediárias por difração de raios X

Os difratogramas de raios X das frações intermediárias das bentonitas estudadas encontram-se nas Figuras 13, 14 e 15. Na Tabela 24 encontram-se listadas as fases cristalinas identificadas nessas frações.

A presença de esmectita nos difratogramas das amostras intermediárias oriundas de bentonitas brasileiras reflete que o fracionamento só foi eficiente para a bentonita do Wyoming, que apresenta a esmectita com maior poder de dispersão.

A semelhança encontrada nos difratogramas do material da Bahia reflete sua homogeneidade. As frações BCLBINT, BCBBINT e BBFBINT apresentaram a mesma composição mineralógica, porém com teores variados de quartzo e cristobalita, refletindo para a cristobalita a mesma seqüência observada nas amostras totais.

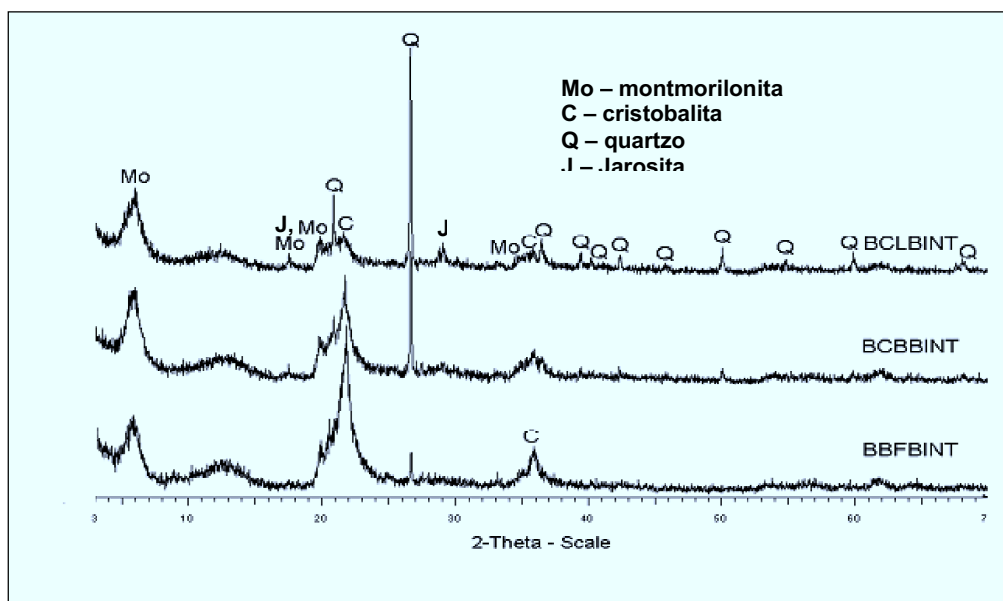


Figura 13 - Difratogramas de raios X das frações intermediárias das argilas chocolate (BCLBINT), Chocobofo (BCBBINT) e Bofo (BBFBINT).

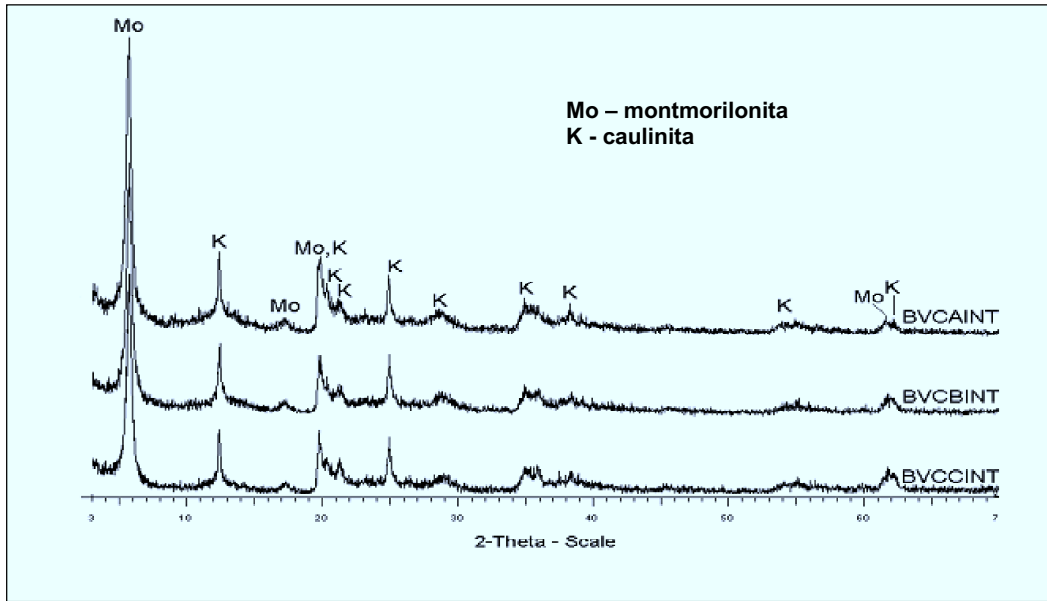


Figura 14 - Difratoigramas de raios X das frações intermediárias das argilas Vitória da Conquista A (BVCAINT), Vitória da Conquista B (BVCBINT) e Vitória da Conquista C (BVCCINT).

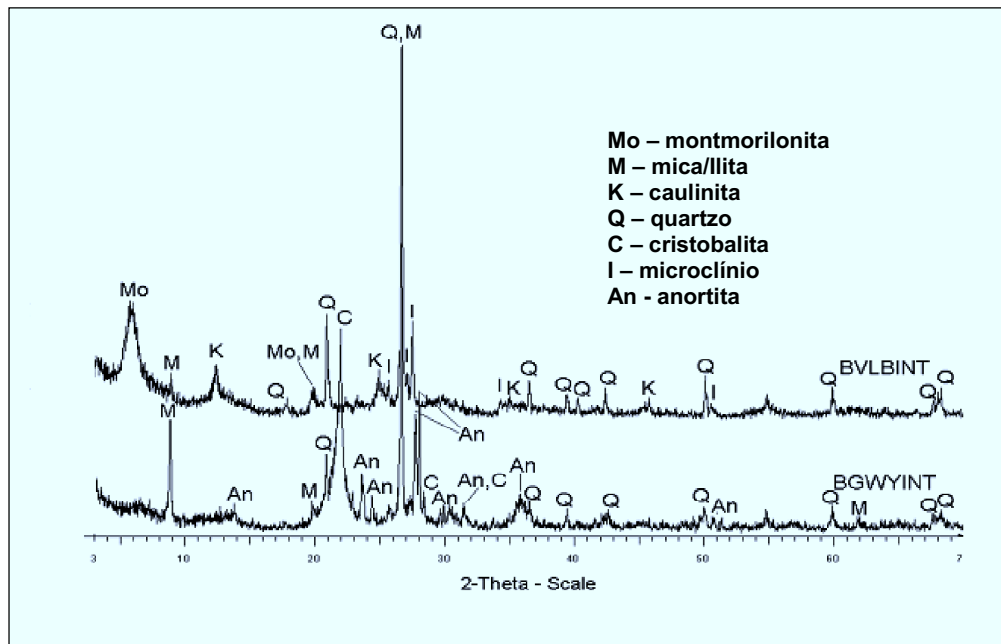


Figura 15 - Difratoigramas de raios X das frações intermediárias das argilas Verde Lodo (BVLBINT) e Wyoming (BGWYINT).

Tabela 24 - Fases cristalinas indicadas pelos difratogramas de raios X das frações intermediárias das argilas estudadas.

Fração	Quartzo	Cristobalita	Caolinita	Esmectita	Mica/Ilita	Plagioclásio	
BCLBINT	**	*	-	**	-	-	-
BCBBINT	**	**	-	**	-	-	-
BBFBINT	*	**	-	**	-	-	-
BVCAINT	-	-	**	**	-	-	-
BVCBINT	-	-	**	**	-	-	-
BVCCINT	-	-	**	**	-	-	-
BVLBINT	**	-	**	**	*	**	-
BGWYINT	**	**	-	-	**	-	**

** presente; * vestígio; - ausente

A BVLBINT apresentou complexidade mineralógica maior do que a das outras frações intermediárias da Paraíba, refletindo as diferenças encontradas nas amostras totais e demonstrando que amostras oriundas de regiões próximas podem apresentar composições e propriedades diferentes.

A etapa de fracionamento, apesar de não ter sido totalmente eficiente quanto aos argilominerais, mostrou-se ferramenta importante na caracterização dos minerais acessórios da argila, pois tanto estes como os difratogramas das frações grossas apresentaram intensidades bem maiores para estas fases, permitindo melhor identificação.

2.5.4. Caracterização Mineralógica das frações finas

2.5.4.1. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X das frações finas das bentonitas encontram-se nas Figuras 16, 17 e 18. Na Tabela 25 encontram-se indicadas as fases cristalinas identificadas nessas frações.

Exceto para as amostras da Bahia, a presença de outros minerais, além dos argilominerais, nestas frações finas evidencia que estes também possuem pequeno tamanho de partícula, impossibilitando a obtenção de um concentrado puro em

argilominerais. Ao contrário do observado nas argilas brasileiras, não foi detectada caulinita na amostra do Wyoming.

Ficou evidenciada na DRX da fração de finos da argila do Wyoming (BGWYFIN) a presença de beidelita, uma vez que, apesar de alguns de seus picos de difração coincidirem com os da cristobalita, as intensidades e os formatos destes se aproximarem mais do padrão desta esmectita. É possível que a esmectita componente da bentonita do Wyoming não seja propriamente a beidelita, mas eventualmente algum membro da série isomórfica montmorilonita-beidelita, apresentando carga lamelar de natureza tanto tetraédrica quanto octaédrica.

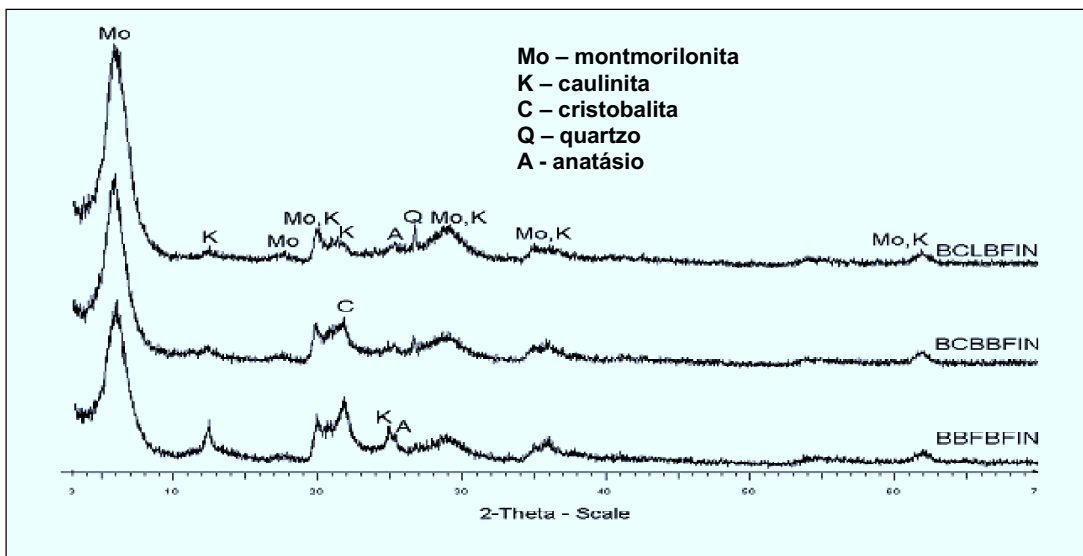


Figura 16 - Difratoogramas de raios X das frações finas das argilas Chocolate (BCLBFIN), Chocobofo (BCBBFIN) e Bofe (BBFBFIN).

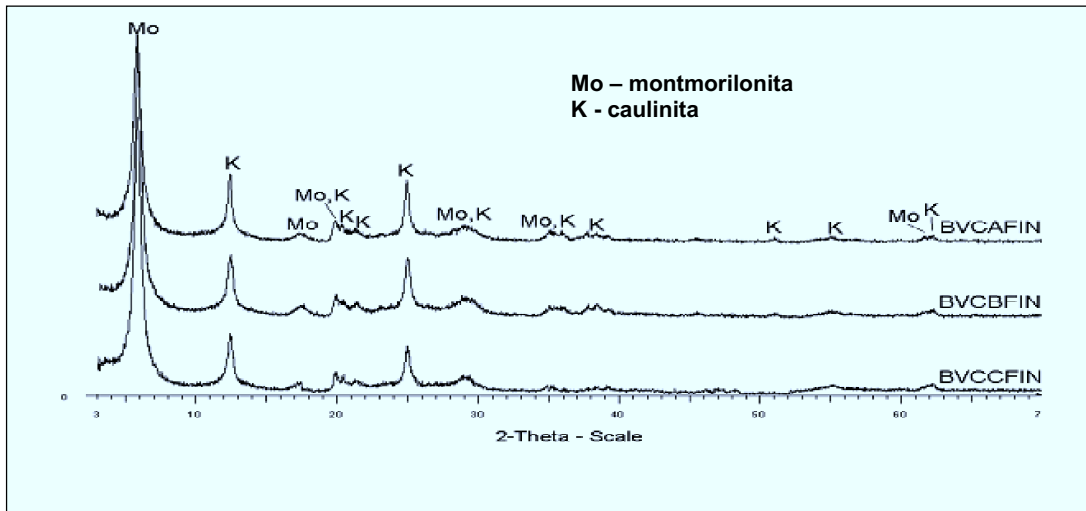


Figura 17 - Difratoformas de raios X das frações finas das argilas Vitória da Conquista A (BVCAFIN), Vitória da Conquista B (BVCFIN) e Vitória da Conquista C (BVCCFIN).

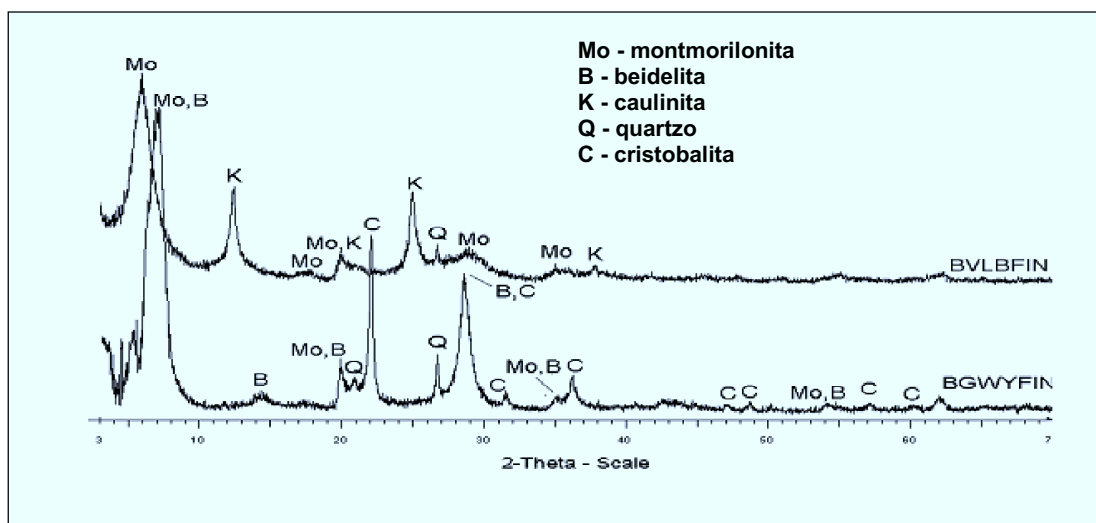


Figura 18 - Difratoformas de raios X das frações finas das argilas Verde Lodo (BVLBFIN) e do Wyoming (BGWYFIN).

Tabela 25 - Fases cristalinas indicadas pelos difratogramas de raios X das frações finas das argilas estudadas.

Fração	Quartzo	Cristobalita	Esmectita	Caulinita	Anatásio
BCLBFIN	**	-	**	*	*
BCBBFIN	*	**	**	*	*
BBFBFIN	*	**	**	**	*
BVCAFIN	-	-	**	**	-
BVCBFIN	-	-	**	**	-
BVCCFIN	-	-	**	**	-
BVLBFIN	*	-	**	**	-
BGWYFIN	**	**	**	-	-

** presente; * vestígio; - ausente

Como a carga da beidelita é tetraédrica (mais próxima da superfície da lamela), poderiam ser estabelecidas interações de intensidade mais forte com cátions de compensação, água e outras lamelas, e talvez este fato explicaria suas propriedades diferenciadas.

2.5.4.2. Determinação da área superficial

A Tabela 26 mostra os valores de área superficial para as amostras estudadas e para as amostras Chocolate e Wyoming encontradas na literatura. As determinações de área superficial forneceram valores mais elevados para as bentonitas brasileiras em relação à americana. Observou-se uma grande variação nos resultados encontrados na literatura. Isto pode ser atribuído às diferentes condições de análise, pois a análise de área superficial por adsorção de nitrogênio é influenciada pela temperatura do pré-tratamento, pela homogeneidade do material e pela granulometria, assim como pelas variações de composição das argilas de uma mesma região e ainda pelo preparo da amostra (fracionamento, purificação).

Tabela 26- Áreas superficiais das frações finas das amostras estudadas obtidas por BET

Amostra	Área Superficial (m ² /g)	Área Superficial Literatura (m ² /g)
BCLBFIN	94	69 ^a
BCBBFIN	98	-
BBFBFIN	95	-
BVCAFIN	60	-
BVCBFIN	64	-
BVLBFIN	87	-
BGWYFIN	51	44 ^b ; 31 ^c , 46 ^d , 34 ^e

a- Silva (2004); Dyal (1950)

b- Madsen (1977)

c- Van Olphen (1979)

d- Laird (1999)

Os trabalhos encontrados sobre medida de área superficial de argilas brasileiras normalmente não especificam muito bem a região de origem e o método de análise empregado, dificultando a comparação dos dados. Além disso, sabe-se que em regiões muito próximas podemos encontrar diferentes tipos de argilas(Gophinath, 1988).

2.5.4.3. Análise Térmica

As curvas de análises térmicas obtidas para as frações de finos das argilas estudadas estão indicadas nas Figuras 19 a 26. Os diversos tipos de transições térmicas observados estão resumidos na Tabela 27.

A perda de massa abaixo de 200°C corresponde à desidratação (perda de umidade) das amostras. Foi observada perda de massa próximo a 250°C para as amostras de finos das argilas Chocolate (BCLBFIN), Chocobofe (BCBBFIN) e Bofe (BBFBFIN). Segundo Todor (1976), essa perda corresponde à desidroxilação de goethita. A perda de massa próxima a 600°C corresponde à desidroxilação de caulinita, estando presente somente nas amostras da Bahia, que na análise de DRX já apresentavam os picos mais intensos desta fase.

O evento endotérmico abaixo de 200°C corresponde à desidratação (perda de umidade) das amostras, e os eventos endotérmicos a 250°C e a 600°C, para as amostras de finos das argilas Chocolate (BCLBFIN), Chocobofo (BCBBFIN) e Bofe (BBFBBFIN), correspondem a desidroxilação de goethita e à desidroxilação de caulinita (Todor, 1976).

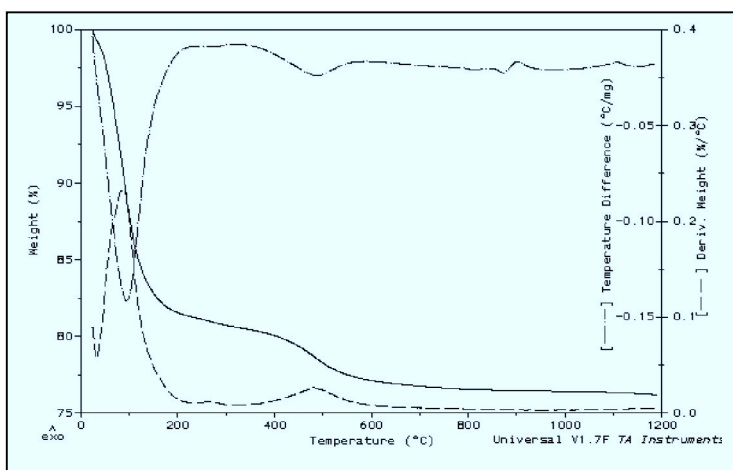


Figura 19 - - Curvas de ATG (—), DTG (---) e ATD (- · -) da fração fina da argila Chocolate (BCLBFIN).

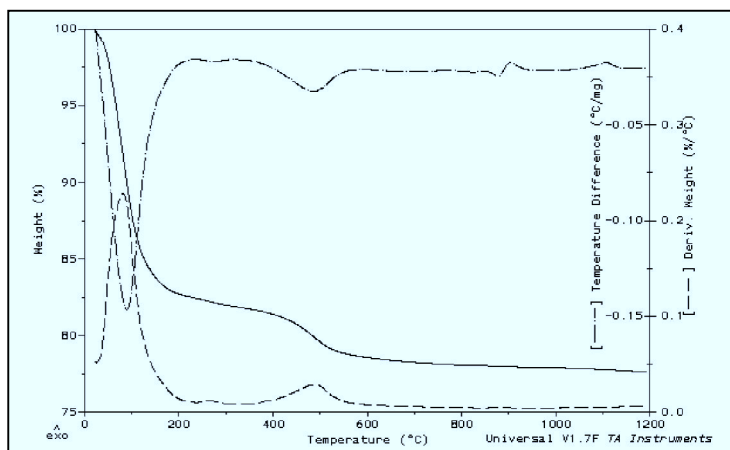


Figura 20- - Curvas de ATG (—), DTG (---) e ATD (- · -) da fração fina da argila Chocobofo (BCBBFIN).

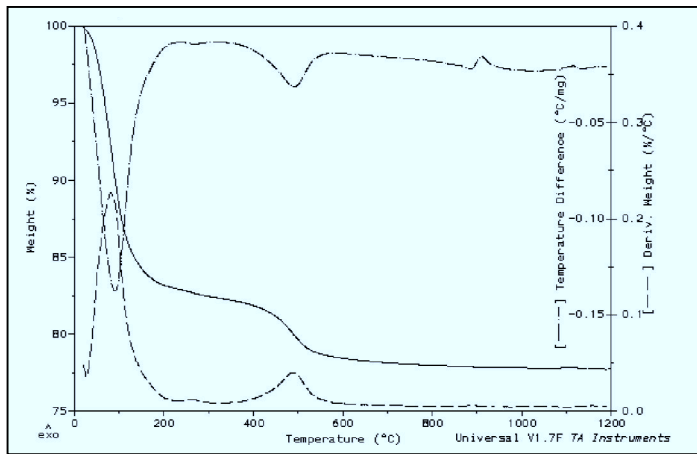


Figura 21 – Curvas de ATG (—), DTG (---) e ATD (- · -) da fração fina da argila Bofe (BBFBFIN).

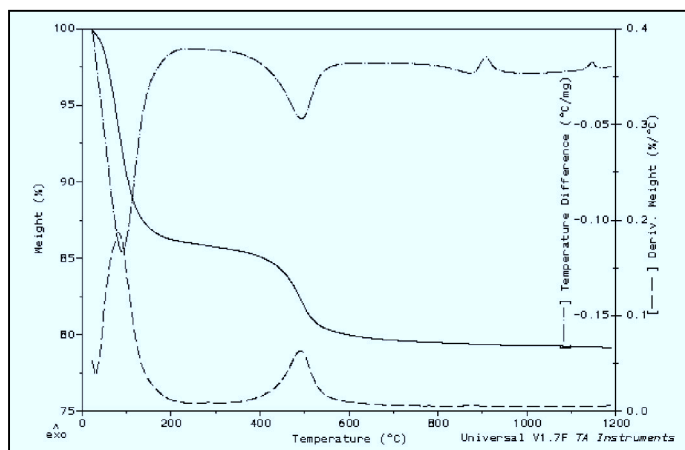


Figura 22 – Curvas de ATG (—), DTG (---) e ATD (- · -) da fração fina da argila Verde Lodo (BVLBFIN).

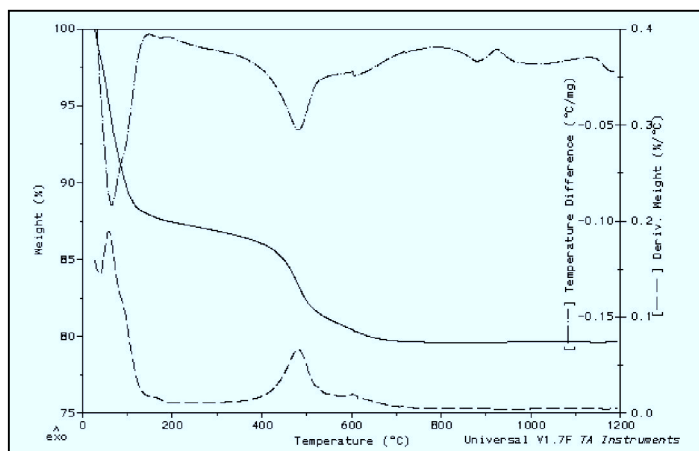


Figura 23 – Curvas de ATG (—), DTG (---) e ATD (- · -) da fração fina da argila Vitória da Conquista A (BVCAFIN).

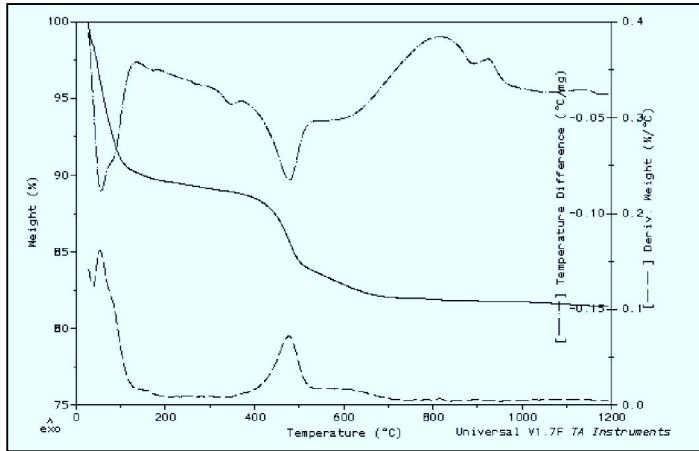


Figura 24 – Curvas de ATG (—), DTG (---) e ATD (- · -) da fração fina da argila Vitória da Conquista B (BVCBFIN).

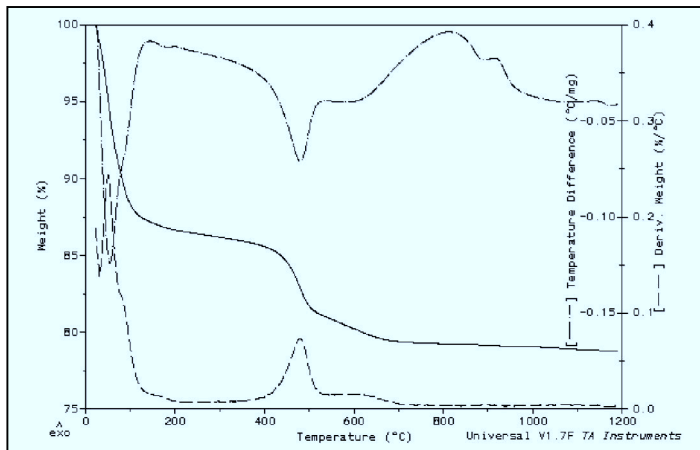


Figura 25 – Curvas de ATG (—), DTG (---) e ATD (- · -) da fração fina da argila Vitória da Conquista C (BVCCFIN).

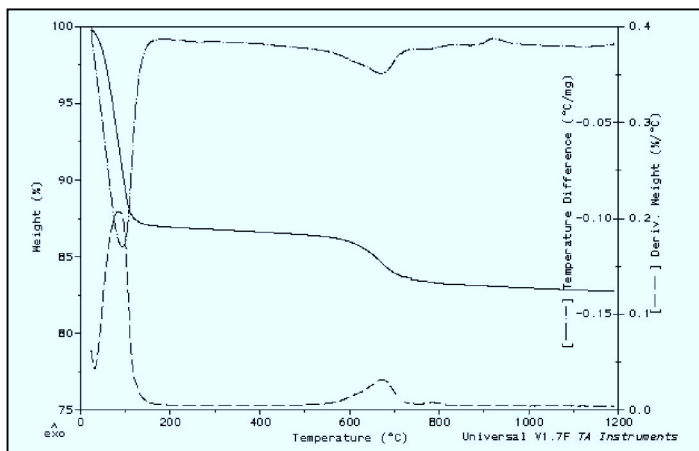


Figura 26 – Curvas de ATG (—), DTG (---) e ATD (- · -) da fração fina da argila Wyoming (BGWYFIN).

Tabela 27 - Transições apontadas pelas análises térmicas das frações de finos das argilas estudadas.

Amostra	T _{máx} < 200° C	T _{má:} ≈ 250° C	T _{má:} ≈ 500° C	T _{má:} ≈ 600° C	T _{má:} ≈ 700° C	T _{má:} ≈ 900° C	T _{má:} ≈ 1100° C
BCLBFIN	*	*	*	-	-	*	*
BCBBFIN	*	*	*	-	-	*	*
BBFBFIN	*	*	*	-	-	*	*
BVCAFIN	*	-	*	-	-	*	*
BVCBFIN	*	-	*	*	-	*	-
BVCCFIN	*	-	*	*	-	*	-
BVLBFIN	*	-	*	*	-	*	-
BGWYFIN	*	-	-	-	*	*	-
Perda de Massa	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Não
DTA	Endo	Endo	Endo	Endo	Endo	Endo/Exo	Exo

A substituição isomórfica que pode ocorrer na estrutura das esmectitas exerce uma grande influência no efeito térmico causado pela remoção dos grupos hidroxila e conseqüentemente no pico de temperatura correspondente a este efeito, podendo apresentar temperaturas de desidroxilação entre 400 e 900°C.

2.5.4.4. Espectroscopia na região do infravermelho

As Figuras 27, 28 e 29 mostram os espectros de infravermelho das amostras estudadas obtidos por refletância difusa. Esta técnica não foi adequada para a caracterização da região abaixo de 600 cm⁻¹ onde ocorrem as freqüências de vibração das ligações de Si-O-M que permitem avaliar as substituições isomórficas nos tetraedros.

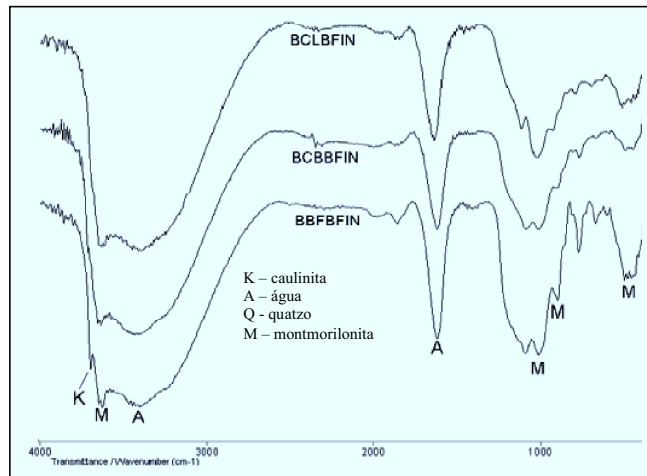


Figura 27 - Espectros de IV das amostras BCLBFIN, BCBBFIN e BBFBFIN.

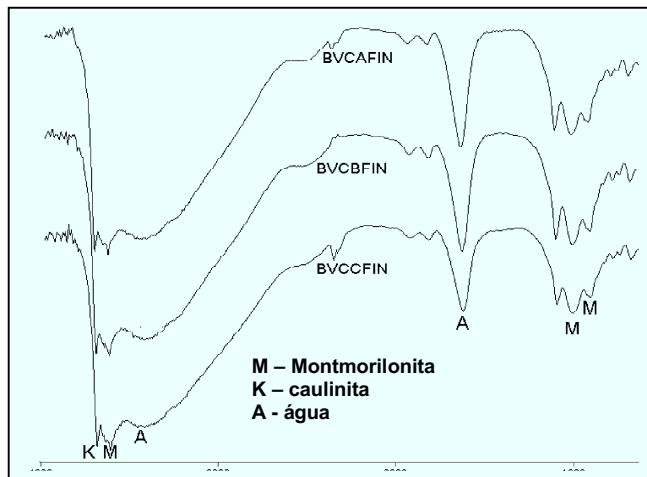


Figura 28 - Espectros de IV das amostras BVCAFIN, BVCBFIN e BVCCFIN.

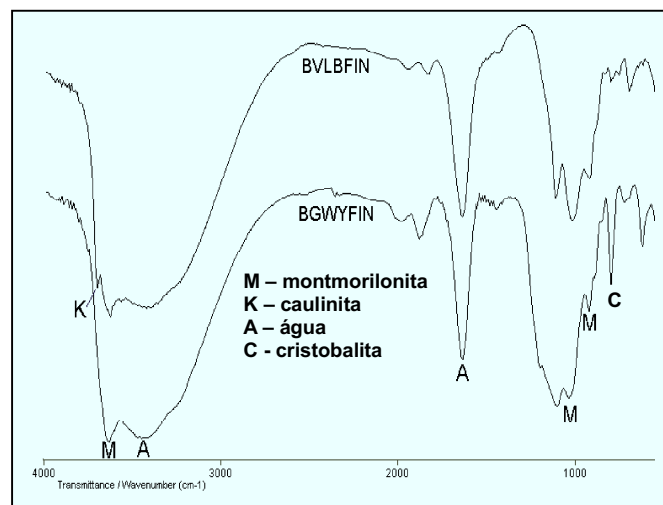


Figura 29 - Espectros de IV das amostras BVLBFIN, BGWYFIN.

A presença de água de coordenação e água fisissorvida, comum nas esmectitas, dificulta a interpretação de espectros de infravermelho na região de 4000 a 3000 cm^{-1} . Foi possível observar, entretanto, as bandas características de esmectita (Van der Marel e Beutelspacher, 1976) e avaliar a presença de caulinita nas amostras BVCAFIN, BVCBFIN, BVCCFIN, BVLBFIN e BBFBFIN, concordando perfeitamente com os dados obtidos pela difração de raios X.

A região entre 4000 e 3000 cm^{-1} contém as frequências de estiramento da ligação O-H. A posição e a forma da banda de estiramento dependem da natureza dos átomos octaédricos com os quais os grupos OH estão coordenados. A banda em número de onda de aproximadamente 3623 cm^{-1} é típica da frequência de estiramento da ligação OH de esmectitas com elevado teor de Al nas posições octaédricas (Madejová & Komadel, 2005). As bandas em 3450 cm^{-1} e 1643 cm^{-1} referem-se à frequência de estiramento e de deformação angular da ligação O-H da água de hidratação.

Encontram-se na região entre 950 e 1200 cm^{-1} as vibrações de estiramento das ligações Si-O-Si e Si-O-M (M= Al, Mg, Fe). As bandas observadas entre 800 - 950 cm^{-1} referem-se às vibrações angulares dos grupos OH. A região observada abaixo de 600 cm^{-1} , por fim, é a das vibrações angulares das ligações Si-O-Si e Si-O-Al (Karakassides, 1999).

2.5.4.5. Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido

Foram feitos espectros de RMN-MAS de ^{27}Al e de ^{29}Si das frações finas das argilas estudadas, com o objetivo de avaliar a distribuição de sítios de alumínio tetraédrico (substituição isomórfica de silício), sítios de alumínio octaédrico, sítios de silício correspondentes a fases de argilominerais Q^3 e fases de polimorfos de silicatos Q^4 . Na Figura 30 estão mostrados os espectros de RMN-MAS de ^{27}Al obtidos para a fração de finos da argila chocolate e argila do Wyoming. Os resultados da integração das áreas correspondentes aos sítios de alumínio tetraédrico (Al^{IV}) e de alumínio octaédrico (Al^{VI}), nos espectros de todas as argilas avaliadas estão indicados na Tabela 28, e evidenciaram o baixo grau de substituição isomórfica de sítios tetraédricos.

Sítios de alumínio em coordenação tetraédrica ocorrem em deslocamentos químicos entre 50 e 80 ppm, enquanto em sítios octaédricos, entre -10 e 15 ppm. As análises por RMN-MAS ^{27}Al das frações de finos das argilas estudadas indicaram um maior teor de alumínio em sítio tetraédrico na bentonita do Wyoming (Tabela 28), em concordância com os resultados da espectroscopia de Infravermelho, que serão apresentados adiante e apresentou banda em 621 cm^{-1} correspondente a ligação de Al-OH-Si, não detectada nas demais amostras.

Todos os espectros apresentaram bandas laterais (± 125 e ± 250 ppm), resultantes da anisotropia devido à presença de ferro na estrutura, que pode interferir na quantificação. Dessa forma os dados devem ser usados com cautela, e apenas para fins comparativos.

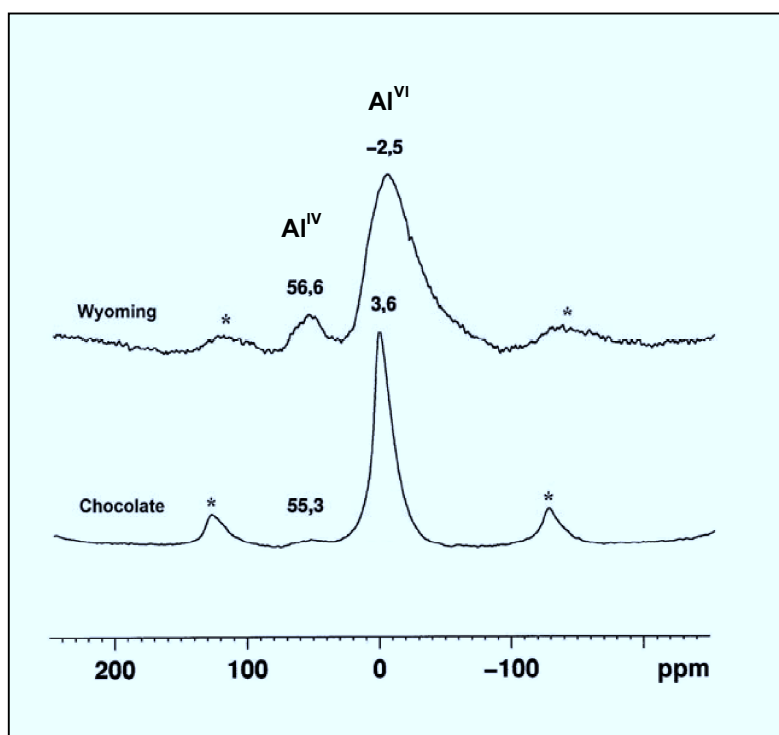


Figura 30 - Espectros de RMN-MAS de ^{27}Al das argilas chocolate (BCLBFIN) e Wyoming (BGWYFIN)

Tabela 28- Distribuição de sítios de alumínio tetraédrico e octaédrico presentes nas frações de finos das amostras estudadas, obtida por RMN-MAS de ^{27}Al

Bentonita	%Al ^{IV}	%Al ^{VI}
BCLFIN	2	98
BVLFIN	1	99
BCBFIN	5	95
BBFFIN	5	95
BVCBFIN	1	99
BVCCFIN	1	99
BGWYFIN	10	90

Na Figura 31 encontram-se os espectros de RMN-MAS ^{29}Si das argilas Chocolate e do Wyoming obtidos em condições quantitativas, com intervalo entre pulsos de 200 s. Nessas condições é possível correlacionar as áreas obtidas para os sinais dos sítios de silício do tipo Q³ e Q⁴ com as concentrações das respectivas fases.

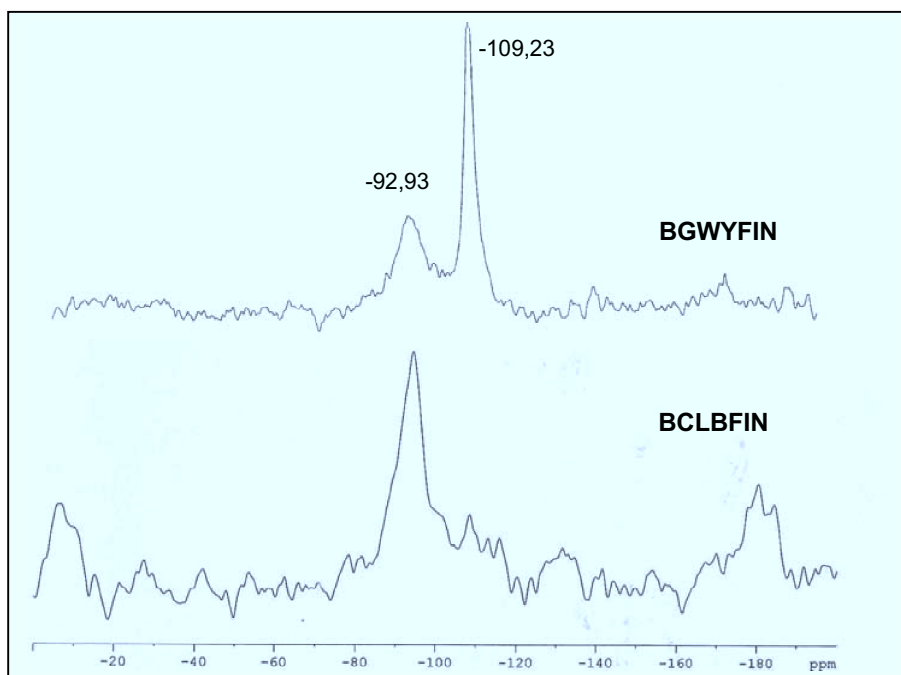


Figura 31 – Espectros de RMN-MAS ^{29}Si das frações finas das argilas Chocolate (BCLBFIN) e do Wyoming (BGWYFIN).

Os resultados obtidos (Tabela 29) indicaram que a fração de finos da argila BVCA não apresenta contaminação por polimorfos de sílica. Por outro lado grande parte da fração de finos da argila do Wyoming é cristobalita. A argila chocolate é, dentre as argilas brasileiras de Campina Grande, a que apresenta maior teor de esmectita.

Tabela 29- Deslocamentos químicos e percentuais de sítios Q³ e Q⁴

Amostra	δ (ppm)	Tipo de sítio	%
BVCAFIN	-92,2	Q ³ (OAI)	100
BCBBFIN	-94,9	Q ³ (OAI)	70
	-111,3	Q ⁴ (OAI)	30
BCLBFIN	-94,4	Q ³ (OAI)	88,9
	-107,4/-111,9	Q ⁴ (OAI)	11,1
BGWYFIN	-92,9	Q ³ (OAI)	48,5
	-109,2	Q ⁴ (OAI)	51,5

Dentre as argilas de Boa Vista, a bentonita chocolate foi a que apresentou maior área superficial, além de alta capacidade de troca catiônica, maior perda ao fogo, maior recuperação de finos e menor concentração de contaminantes. Por estas características, entre todas as argilas brasileiras detalhadas, foi selecionada para a obtenção da argila organofílica por meio da modificação com sais quaternários de amônio. Como material de comparação também foi utilizada a bentonita Wyoming.

2.5.5. Caracterização mineralógica detalhada das frações finas das argilas Chocolate e Wyoming

Foi feita uma caracterização mais detalhada das argilas Chocolate e Wyoming após um fracionamento de 24 h. As amostras resultantes foram denominadas BCLFRAC24 e BWYFRAC24.

2.5.5.1. Determinação do tempo de fracionamento

De acordo com a lei de Stokes, para obtermos partículas com tamanho de 5 μm , utilizando uma altura de sedimentação de 20 cm, devemos usar um tempo de sedimentação de 148 min (Moore and Reynolds, 1989).

No entanto, observou-se, pela técnica de espalhamento de luz, que para obtermos um diâmetro menor do que 5 μm , o tempo de sedimentação deveria ser de no mínimo de 24 horas. As Figuras 32 a 39 mostram a distribuição de tamanhos de partícula da argila chocolate com tempos de fracionamento de 24, 32, 48, 56, 72, 96, 108 e 194 horas. As curvas bimodais, apresentaram uma diminuição e um pequeno deslocamento do segundo pico, para menores valores de diâmetro de partícula, à medida que aumentamos o tempo de sedimentação. Este estudo mostrou que para obtermos uma fração abaixo de 5 μm deve-se usar um tempo de sedimentação de 24 horas. Para uma fração abaixo de 0,5 μm , centrada em 0,2 μm , o tempo de sedimentação deve ser de 194 horas, e neste caso, a recuperação do fracionamento é de 6%, tornando a etapa de fracionamento crítica quando se pretende fazer caracterizações que exijam maior quantidade de amostra. Além disso, para a concentração da fração fina, torna-se imprescindível o emprego de centrífuga com altas velocidades de rotação. Para frações abaixo de 5 μm empregase uma velocidade mínima de 15000 rpm.

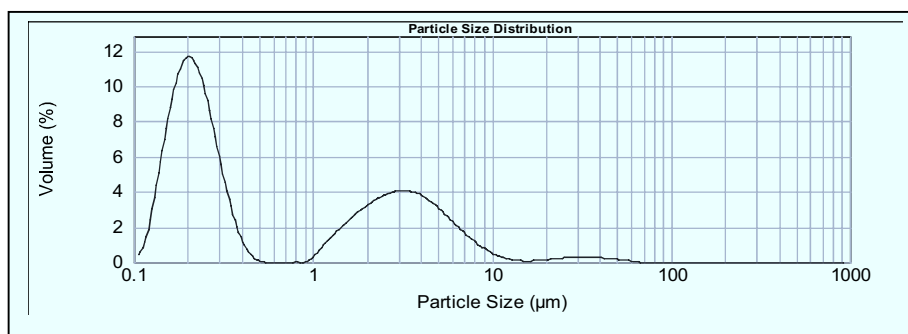


Figura 32 - Distribuição percentual (volumétrica) de tamanho de partícula da argila chocolate fracionada (BCLFRAC) com tempo de sedimentação de 24 horas

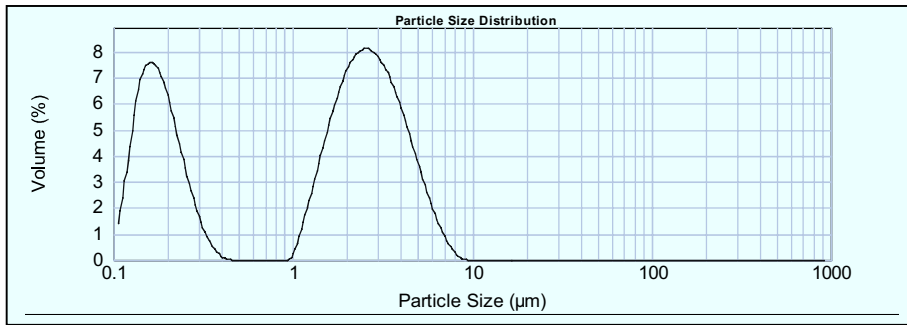


Figura 33- Distribuição percentual (volumétrica) de tamanho de partícula da argila chocolate fracionada (BCLFRAC) com tempo de sedimentação de 32 horas

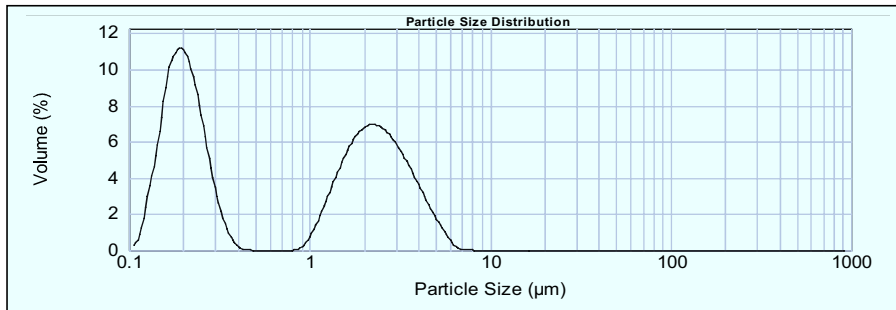


Figura 34 - Distribuição percentual (volumétrica) de tamanho de partícula da argila chocolate fracionada (BCLFRAC) com tempo de sedimentação de 48 horas

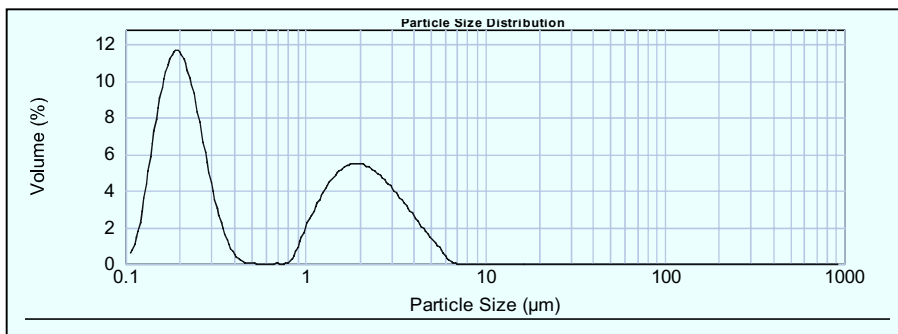


Figura 35- Distribuição percentual (volumétrica) de tamanho de partícula da argila chocolate fracionada (BCLFRAC) com tempo de sedimentação de 56 horas

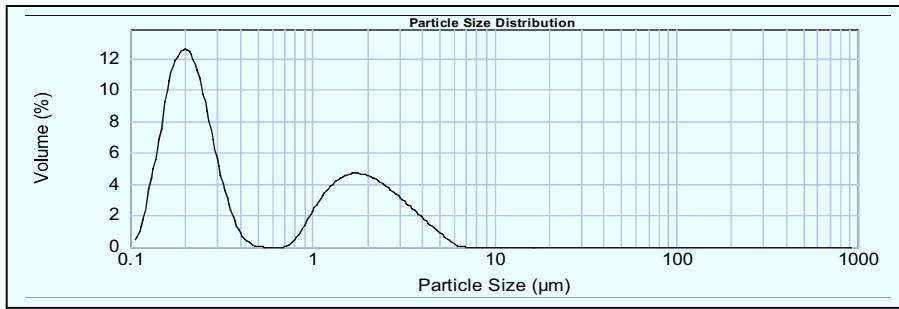


Figura 36- Distribuição percentual (volumétrica) de tamanho de partícula da argila Chocolate fracionada (BCLFRAC) com tempo de sedimentação de 72 horas

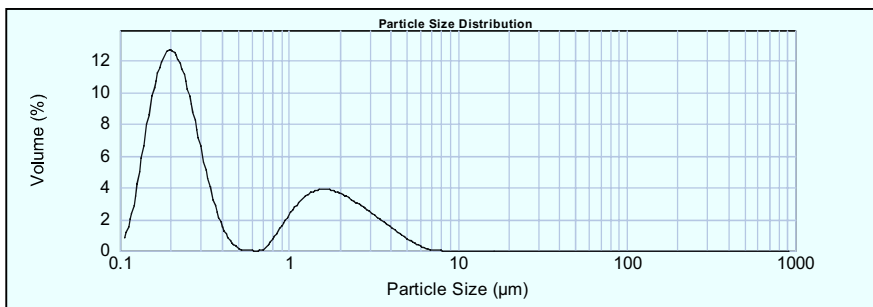


Figura 37- Distribuição percentual (volumétrica) de tamanho de partícula da argila Chocolate fracionada (BCLFRAC) com tempo de sedimentação de 96 horas

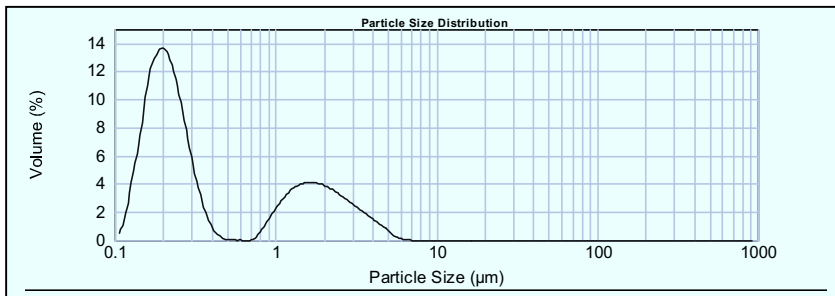


Figura 38- Distribuição percentual (volumétrica) de tamanho de partícula da argila Chocolate fracionada (BCLFRAC) com tempo de sedimentação de 108 horas

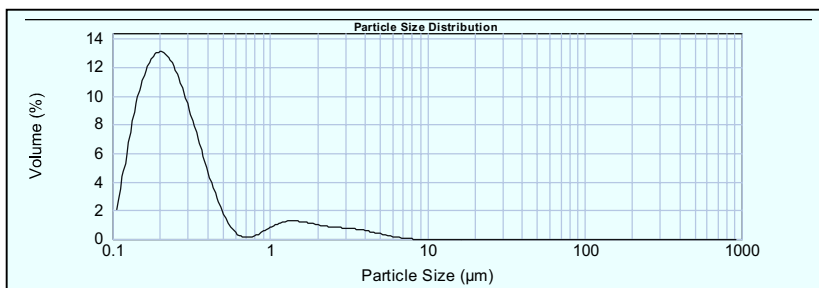


Figura 39 - Distribuição percentual (volumétrica) de tamanho de partícula da argila Chocolate fracionada (BCLFRAC) com tempo de sedimentação de 194 horas

2.5.5.2. Análise Química

Na Tabela 30 estão indicados os resultados obtidos na análise química das frações finas das argilas chocolate (CLFRAC) e Wyoming (BWYFRAC).

A ausência de fases contendo magnésio tais como dolomita, magnesita, serpentina e talco, avaliadas pela difração de raios X e por análise termogravimétrica, e um teor de magnésio de 2,8% sugere que a argila chocolate seja uma montmorilonita. O teor muito mais alto de ferro da argila chocolate quando comparada com a argila Wyoming concorda com o resultado de análise térmica, que apresentou, para a primeira, uma menor temperatura de desidroxilação.

Tabela 30 – Análise química das argilas Chocolate (CLFRAC24) e Wyoming (WYFRAC24)

Óxidos	CLFRAC24	WYFRAC24
SiO ₂	53,0	70,5
Al ₂ O ₃	19,2	15,0
Fe ₂ O ₃	8,8	3,8
CaO	0,67	0,6
MgO	2,8	1,6
MnO	124 ppm	119 ppm
P ₂ O ₅	0,37	0,10
TiO ₂	0,73	0,19
K ₂ O	0,19	0,06
Na ₂ O	0,46	0,93
Li ₂ O	15,7 ppm	15,9 ppm
Cu	69,4 ppm	7,5 ppm
Ni	87,6 ppm	18,3 ppm
Pb	6,6 ppm	13,2 ppm
Zn	88,9 ppm	44,9 ppm
PF (1000°C)	12,1	5,8
Total	98,32	98,58

O alto teor de silício da amostra Wyoming é decorrente da presença de cristobalita, concordando com a análise de DRX, que apresentou esta fase, e com o espectro de RMN-MAS de ²⁹Si. A baixa perda ao fogo da argila do Wyoming, considerando-se que esta é originada, basicamente, pela desidroxilação da argila, sugere que a argila esteja em menor concentração nesta amostra. A amostra do Wyoming apresentou o dobro do teor de sódio quando comparada com a argila chocolate. Não foram

encontrados na literatura resultados de análises químicas destas argilas após fracionamento.

2.5.5.3. Difração de raios X

Os difratogramas das amostras Chocolate e Wyoming fracionadas, após os tratamentos de troca de cátion, glicolação e aquecimento encontram-se nas Figuras 40 e 41. Os espaçamentos interplanares observados para as amostras Chocolate (BCLFRAC24) e Wyoming (BWYFRAC24) (Tabela 31), correspondentes à expansão após glicolação e à contração após aquecimento, confirmam que as duas amostras são argilominerais do grupo das smectitas.

Observa-se nos difratogramas das argilas Chocolate e Wyoming (Figuras 42 e 43) a reflexão 060 em $1,5\text{ \AA}$, mostrando que ambas são esmectitas dioctaédricas, podendo ser, portanto, montmorilonita, beidelita ou nontronita.

O difratograma da amostra Wyoming (Figura 44) apresentou picos bem definidos e valores para a distância interplanar de $15,1\text{ \AA}$; $12,8\text{ \AA}$ e $17,1\text{ \AA}$ para as amostras Wyoming fracionada, Wyoming trocada com Li e Wyoming glicolada, respectivamente (teste Lítio- Greene-Kelly).

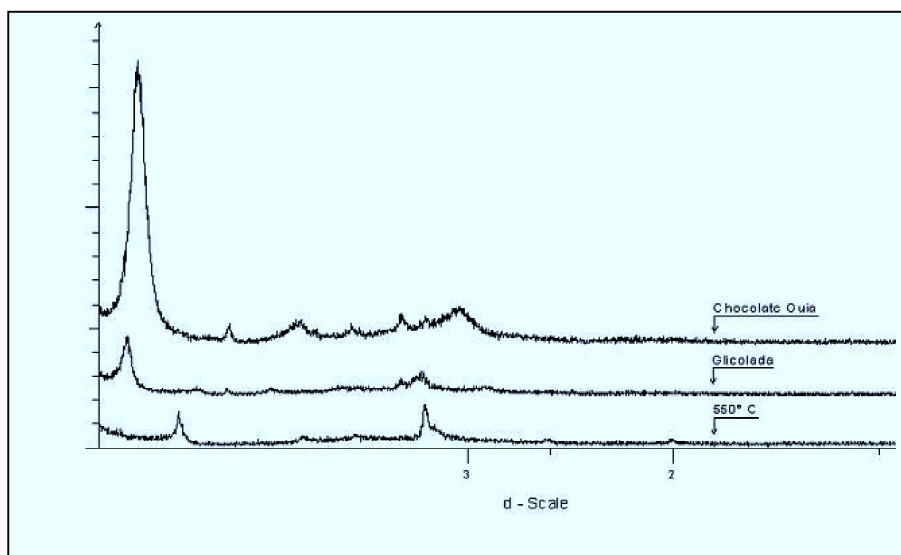


Figura 40 - Difratograma de raios X da argila Chocolate: 1- Após fracionamento (chocolate guia); 2- após troca com Mg^{2+} e Glicolação (glicolada); e 3- Após troca com K^+ e aquecimento (550°C).

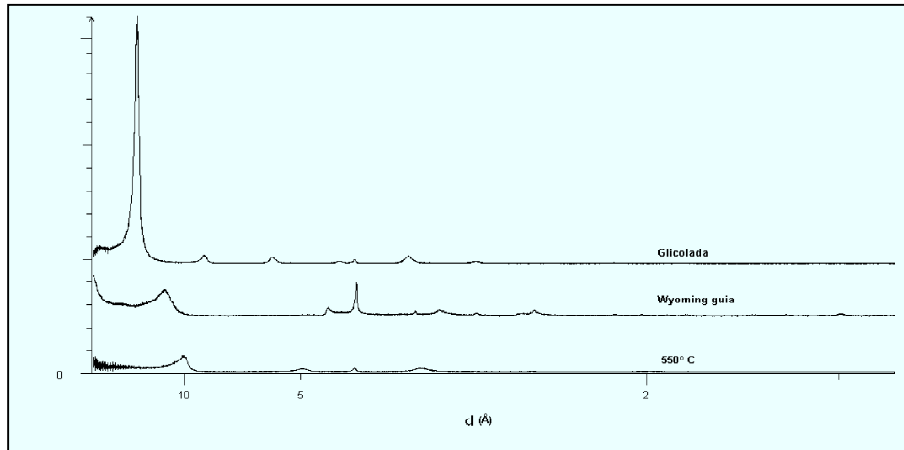


Figura 41- Difratoograma de raios X da argila Wyoming: 1- Após fracionamento (Wyoming guia); 2- após troca com Mg^{2+} e Glicolação (glicolada); e 3- após troca com K^+ e aquecimento ($550^{\circ}C$).

Tabela 31- Valores da reflexão basal das argilas após tratamentos clássicos para identificação.

Argila	d_{001} (Å)		
	N*	EG*	AQ $550^{\circ}C$ *
Chocolate	15,00	17,68	10,03
Wyoming	15,19	17,28	10,08

*(N- fracionada-guia, EG- Glicolada, AQ $550^{\circ}C$ - aquecida a $550^{\circ}C$)

De acordo com Köster (1977), a expansão após glicolação é um comportamento característico de beidelita ou nontronita. Considerando-se a possibilidade de ser uma beidelita, este resultado concorda com os obtidos por RMN-MAS de ^{27}Al , que mostrou 10% de alumínio tetraédrico, e com o resultado de TGA que apresentou uma temperatura de desidroxilação na faixa de 600 a $700^{\circ}C$.

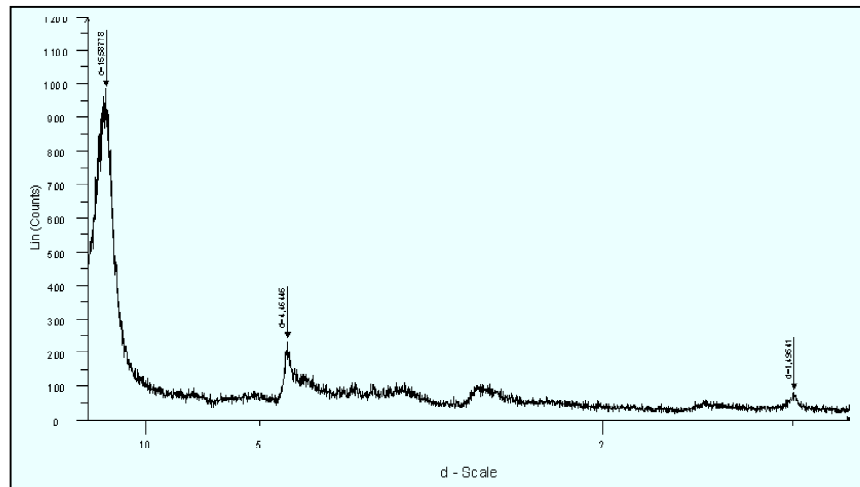


Figura 42 - Difratoograma de raios X da argila Chocolate, pelo método do pó, após fracionamento.

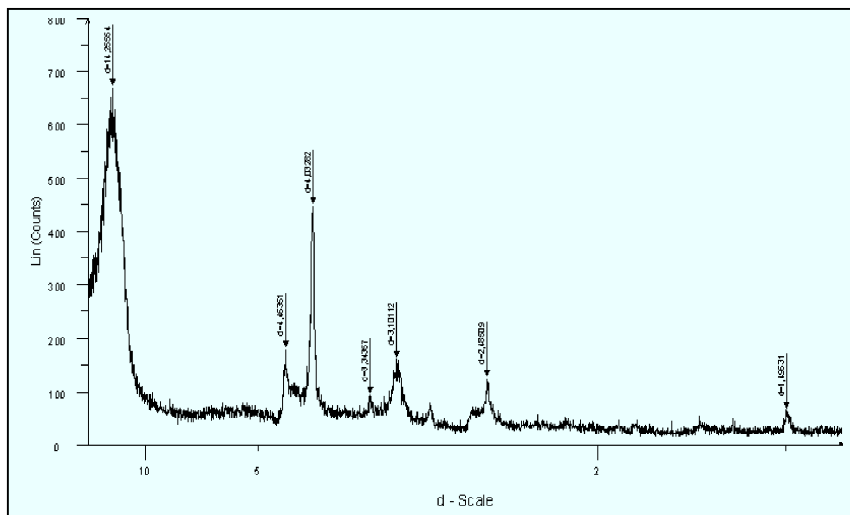


Figura 43- Difratoograma de raios X da argila Wyoming, pelo método do pó, após fracionamento.

Por outro lado, considerando-se a nontronita, este resultado concorda com a análise de Mössbauer, que mostrou substituição octaédrica de Al^{3+} por Fe^{3+} , embora as nontronitas apresentem uma temperatura de desidroxilação abaixo de 550°C e os teores de Fe_2O_3 nessa argila sejam bem mais elevados, na faixa de 17 a 33% (Van der Marel, 1976; Köster, 1999). Pode-se, portanto, sugerir que a amostra Wyoming seja uma beidelita com alto teor de substituição de ferro na camada octaédrica.

A amostra chocolate, de acordo com o teste de Greene-Kelly, apresentou valores para a distância interplanar de 15,72 Å; 14,19 Å; e 18,33 Å, para a amostra fracionada, trocada com Li e glicolada, respectivamente (Figura 45). Este resultado

indicaria que não se trata de montmorilonita e se contrapõe aos resultados de RMN, que mostrou apenas 1% de Al tetraédrico. Não foi encontrada na literatura nenhuma referência com a avaliação do teste de lítio para a argila chocolate. De acordo com Köster (1977), a expansão após glicolação indica que tanto a argila Chocolate quanto a Wyoming seriam Beidelita. O teste de Greene-Kelly, portanto, não apresentou concordância com as técnicas de RMN-MAS ^{27}Al e ATG, não sendo, portanto um método eficaz para diferenciação entre os tipos de esmectitas.

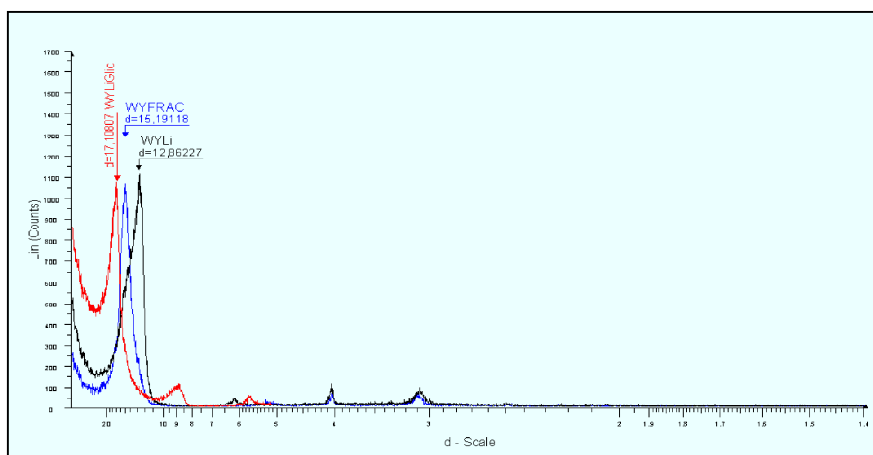


Figura 44: Difratoograma de raios X da argila Wyoming fracionada (WYFRAC), homoiônica com Lítio (WYLi), e Glicolada após aquecimento (WYLiGLIC).

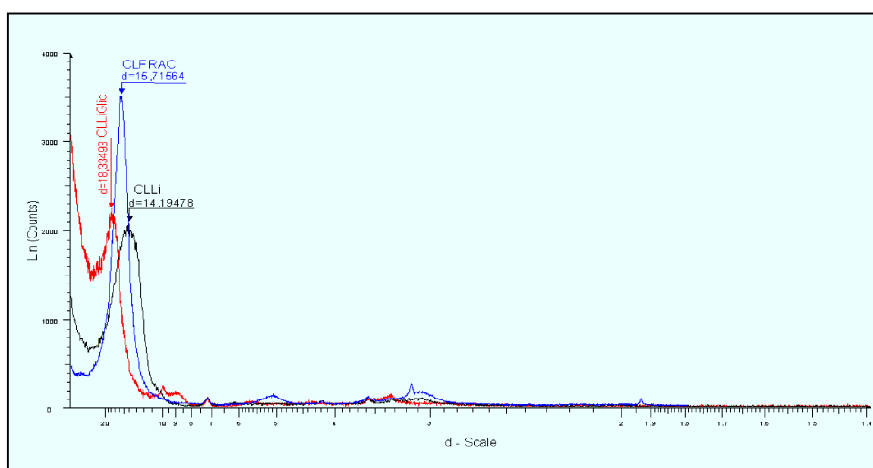


Figura 45: Difratoograma da argila Chocolate fracionada (CLFRAC), homoiônica com Lítio (CLLi), e Glicolada após aquecimento (CLGLic).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)