

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DA  
BENTONITA ORGANOFÍLICA DE MOÇAMBIQUE: SÍNTESE E  
CARACTERIZAÇÃO**

**LAURA ABREU DA SILVA**

FLORIANÓPOLIS

2010

LAURA ABREU DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DA  
BENTONITA ORGANOFÍLICA DE MOÇAMBIQUE: SÍNTESE E  
CARACTERIZAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química da Universidade Federal de Santa  
Catarina como requisito parcial para obtenção  
do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Co-orientadores: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Prof. Dr. Antonio José Cumbane

FLORIANÓPOLIS  
2010

# Desenvolvimento do Processo de Obtenção da Bentonita Organofílica de Moçambique: Síntese e Caracterização

Por

**Laura Abreu da Silva**

Dissertação julgada e aprovada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química** pelo **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen  
Orientador

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Co-orientador

---

Prof. Dr. Antonio José Cumbane  
Co-orientador

---

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto  
**Coordenador do CPGENQ**

## **Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

---

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

---

Prof. Dr. Antonio José Cumbane

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mara Gabriela Novy Quadri

---

Prof. Dr. Juan Antonio Altamirano Flores

---

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

*Dedico este trabalho aos meus pais, Francisco e Sueli, por todo amor, apoio, incentivo e pelos valores que me ensinaram.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen pela oportunidade, orientação e apoio na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella pela co-orientação, visão e cordialidade.

Ao Prof. Dr. Antonio José Cumbane, pela co-orientação.

Ao Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin pelo auxílio na realização das análises de caracterização.

Ao Prof. Dr. Juan Altamirano Flores pelos esclarecimentos na discussão dos resultados.

A todos do Departamento de Engenharia Química da UFSC, em especial, ao funcionário Edevilson Silva por seu cuidado e respeito com os alunos.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mara Gabriela Novy Quadri por gentilmente ter aceitado o convite para participar da banca examinadora.

À minha amada irmã Viviane e ao Eduardo pelos ensinamentos e por sempre me proporcionarem bons momentos.

Ao meu irmão Heverton e ao Thiago pelo incentivo mesmo que de longe.

Ao Fabrizio pela presença, carinho e apoio.

Aos meus grandes amigos Isadora e André pela produção das ilustrações e, principalmente, pela amizade e companheirismo de sempre.

As amigas especiais que conquistei no LABMAC: Raquel, Jeane, Marivone e Camila pelos bons momentos, companheirismo e carinho. Cada uma de vocês tem participação especial na realização deste trabalho.

À Deise pela realização das análises de MEV e pela amizade e carinho.

As amigas Daiane e Kathiar pelos momentos de descontração e por estarem, de alguma forma, sempre presentes.

Ao Raphael pela amizade e, principalmente, pela valiosa ajuda na correção gramatical e ao Daniel pelas risadas, churrascos e reparos necessários em qualquer equipamento.

A todos os integrantes do LABMAC pelo agradável convívio.

A todos os que, de alguma maneira, estiveram envolvidos na realização deste trabalho.

A CAPES e ao Projeto Pró África pelo apoio Financeiro.

*“A alegria pode prescindir da razão, mas reflexão sem compreensão é vazia. Existe satisfação em meramente observar o mundo, mas essa satisfação pode ser aprofundada quando a visão da mente consegue penetrar na superfície das coisas para enxergar as conexões existentes...”*

*Peter William Atkins*

## RESUMO

Vários processos industriais utilizam as argilas esmectíticas, também denominadas bentonitas, como matéria-prima no desenvolvimento de produtos para diversas aplicações, devido às suas propriedades tecnológicas bastante atraentes. O maior interesse industrial está relacionado à capacidade de troca catiônica, a capacidade de inchamento, ao alto poder de adsorção e a plasticidade dessas argilas. A busca por adsorventes de compostos orgânicos e a criação de nanocompósitos argila-polímero fez com que as pesquisas relacionadas às bentonitas organofílicas fossem além da aplicação na indústria do petróleo. O presente trabalho teve como objetivo desenvolver um processo de organofilização para a bentonita Coral oriunda da região de Namaacha, Moçambique. Na transformação da bentonita em argila organofílica foram realizados procedimentos laboratoriais mecanoquímicos que visam à troca dos cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  do espaço interlamelar do argilomineral por cátions de sais quaternários de amônio. Neste trabalho foram utilizados dois tipos de sais, sendo eles: o Cloreto de Alquil Dimetil Benzil Amônio (Cloreto de Benzalcônio) e o Brometo de Cetil Trimetil Amônio (Brometo de Cetrimônio) em quatro concentrações diferentes: 30, 50, 80, 100meq. A bentonita Coral *in natura* e as amostras de bentonitas organofilizadas foram caracterizadas inicialmente por difração de raios-X (DRX) para obtenção das fases mineralógicas constituintes e análise do aumento da distância interlamelar. Em seguida, foram realizados inúmeros outros ensaios com a amostra *in natura* e com as organofílicas preparadas com 50 meq de Cloreto de Benzalcônio e 80meq de Brometo de Cetrimônio. Os resultados das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho mostraram a inserção do sal de amônio entre as camadas da bentonita Coral que por sua vez passou a apresentar caráter hidrofóbico, principal característica de argilas organofílicas, comprovando a eficiência do processo de organofilização.

Palavras-chaves: argila, bentonita organofílica, troca catiônica, organofilização

## ABSTRACT

Several industrial processes use the smectite clays, also called bentonite as raw material in development of products for various applications due to their technological properties that are very attractive. The greatest industrial interest is related to cation exchange capacity, swelling capacity, the high adsorption power and plasticity of these clays. The search for adsorbents of organic compounds and the creation of polymer-clay nanocomposites made the studies of the organophilic bentonite go beyond the application in the petroleum industry. The present work purpose to develop a process for Coral bentonite organophilization from the region of Namaacha, Mozambique. The transformation of bentonite in organophilic clay were conducted by mechanochemical procedures in laboratory that intent to exchange cations of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  from the interlayer space of clay minerals by cations of quaternary ammonium salts. Two types of salts were used in this study, which are: the Chloride Alkyl Dimethyl Benzyl Ammonium (benzalkonium chloride) and Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (cetrimonium bromide) at four different concentrations: 30, 50, 80, 100 meq. The samples of Coral fresh bentonite and bentonite organophilized were characterized initially by X-ray Diffraction (XRD) to obtain the mineralogical constituents and analysis phases of increased interlayer distance. Subsequently, numerous other tests were performed with the sample in nature and the organophilic clays prepared with 50 meq of Benzalkonium Chloride and 80 meq cetrimonium bromide. The results of the characterization techniques used in this work showed the insertion of the ammonium salt between the layers of bentonite Coral which in turn began to show hydrophobicity, characteristic of organophilic clays, proving the efficiency of organophilization.

Keywords: clay, organophilic bentonite, cation exchange, organophilization

## ÍNDICE

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	ii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	iii
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	3
2.1. Objetivo Geral.....	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
3.1. Argilas e Argilominerais.....	4
3.2. Bentonitas.....	6
3.2.1. Índice de Inchamento.....	8
3.2.2. Capacidade de Troca Catiônica.....	10
3.3. Argilas Organofílicas.....	11
3.3.1. Surfactantes.....	15
3.3.2. Sais Quaternários de Amônio.....	17
3.4. Aplicações Industriais das Bentonitas Organofílicas.....	18
3.4.1. Bentonita Organofílica na Indústria Petrolífera.....	18
3.4.2. Bentonita Organofílica em Nanocompósitos Poliméricos.....	19
3.4.3. Bentonita Organofílica como Agente Inativador de Micotoxinas.....	21
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	24
4.1. Materiais.....	24
4.1.1. Aspectos Geológicos da Bentonita Coral.....	25
4.1.2. Aspectos Físico-Químicos da Bentonita Coral.....	27
4.2. Métodos.....	27
4.2.1. Processamento Mecânico.....	28
4.2.2. Preparação das amostras de Bentonita Organofílica.....	28
4.2.3. Métodos de Caracterização.....	30
4.2.3.1. Índice de Inchamento de Foster.....	30
4.2.3.2. Capacidade de Troca Catiônica.....	31
4.2.3.3. Fluorescência de Raios-X.....	33
4.2.3.4. Difração de Raios-X.....	34
4.2.3.5. Análise da Distribuição do Tamanho de Partículas.....	36
4.2.3.6. Análise Termogravimétrica.....	38
4.2.3.7. Espectrometria no Infravermelho.....	38
4.2.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	40
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	41
5.1. Ensaio Tecnológicos.....	41
5.1.1. Inchamento e Capacidade de Troca Catiônica da Bentonita Coral.....	42
5.2. Técnicas de Caracterização.....	43
5.2.1. Análise Química por Fluorescência de Raios-X.....	43
5.2.2. Análise Mineralógica por Difração de Raios-X.....	45
5.2.3. Análise de Distribuição do Tamanho de Partícula.....	48
5.2.4. Análise Termogravimétrica.....	50
5.2.5. Análise de Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	52
5.2.6. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	58
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	59

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica e de uma folha octaédrica...	5
<b>Figura 2:</b> Estrutura cristalina do argilomineral esmectítico.....	7
<b>Figura 3:</b> Comparação do grau de inchamento de bentonitas sódicas e cálcicas ou policatiônicas.....	10
<b>Figura 4:</b> Esquema de troca de cátions em argila.....	13
<b>Figura 5:</b> Orientações de íons alquilamônio entre galerias da argila.....	14
<b>Figura 6:</b> Modelos de agregação das cadeias alquila.....	14
<b>Figura 7:</b> Imagem de satélite da região de Namaacha – Maputo – Moçambique.....	24
<b>Figura 8:</b> Imagem de satélite do depósito de Bentonita da MIMOC.....	25
<b>Figura 9:</b> Imagem de satélite (aproximada) do depósito de Bentonita da MIMOC.....	26
<b>Figura 10:</b> Sistema para determinação do Índice de Inchamento de Foster.....	31
<b>Figura 11:</b> Ensaio de CTC com adsorção de azul de metileno.....	32
<b>Figura 12:</b> Fluorescência em nível atômico.....	34
<b>Figura 13:</b> Espalhamento de raios-X construtivo e destrutivo.....	35
<b>Figura 14:</b> Difração de raios-X em estrutura cristalina.....	35
<b>Figura 15:</b> Espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier.....	40
<b>Figura 16:</b> Inchamento da bentonita Coral em água.....	42
<b>Figura 17:</b> Resultado da CTC por adsorção de azul de metileno.....	42
<b>Figura 18:</b> Difratogramas de raios-X das amostras organofilizadas com Brometo de Cetrimônio e da bentonita Coral.....	45
<b>Figura 19:</b> Difratogramas de raios-X das amostras organofilizadas com Cloreto de Benzalcônio e da bentonita Coral.....	46
<b>Figura 20:</b> Curva de distribuição do tamanho de partículas da bentonita Coral.....	48
<b>Figura 21:</b> Curva de distribuição do tamanho de partículas da bentonita A6.....	49
<b>Figura 22:</b> Curva de distribuição do tamanho de partículas da bentonita B4.....	49
<b>Figura 23:</b> Curva de análise termogravimétrica para amostra de bentonita Coral.....	50
<b>Figura 24:</b> Curva de análise termogravimétrica para amostra A6.....	51
<b>Figura 25:</b> Curva de análise termogravimétrica para amostra B4.....	52
<b>Figura 26:</b> Espectro de infravermelho da bentonita Coral.....	52
<b>Figura 27:</b> Espectro de infravermelho da bentonita organofílica A6.....	53
<b>Figura 28:</b> Espectro de infravermelho da bentonita organofílica B4.....	53
<b>Figura 29:</b> Micrografias da bentonita Coral com aumento de 100, 500 e 1000 vezes.....	55
<b>Figura 30:</b> Micrografias da bentonita organofílica A6 com aumento de 100, 500 e 1000 vezes.....	55
<b>Figura 31:</b> Micrografias da bentonita organofílica B4 com aumento de 100, 500 e 1000 vezes.....	55
<b>Figura 32:</b> Análise de EDX da bentonita Coral.....	56
<b>Figura 33:</b> Análise de EDX da bentonita organofílica A6.....	56
<b>Figura 34:</b> Análise de EDX da bentonita organofílica B4.....	56

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1:</b> Classificação de surfactantes de acordo com o grupo hidrofílico.....	16
<b>Tabela 2:</b> Testes Físico-Químicos da Bentonita Coral fornecidos pela MIMOC.....	27
<b>Tabela 3:</b> Codificação das amostras de acordo com o sal de alquilamônio e sua concentração.....	29
<b>Tabela 4:</b> Resultado da CTC por espectrometria de absorção atômica.....	43
<b>Tabela 5:</b> Análise química da bentonita Coral e outras comerciais.....	44
<b>Tabela 6:</b> Distâncias interlamelares das amostras de argila.....	47

## 1. INTRODUÇÃO

A caracterização de uma bentonita visa conhecer a variabilidade de suas propriedades físico-químicas que, normalmente, são fatores determinantes na aplicação industrial desse material. O emprego das argilas bentoníticas está concentrado na indústria petrolífera, principalmente, como matéria-prima na fabricação de fluidos para perfuração de poços. Entretanto, o uso das esmectitas abrange diversos setores industriais, estando presente na indústria química, cerâmica, farmacêutica, na construção civil, etc.

Atualmente, a utilização das bentonitas como adsorventes de substâncias orgânicas e na fabricação de nanocompósitos argila-polímero tem recebido considerável atenção, fato que se deve ao avanço nas pesquisas da síntese de argilas orgânicas. Nas bentonitas organofílicas, moléculas de um sal orgânico carregado positivamente são intercaladas em sua estrutura lamelar – em função disso, a argila que possui natureza hidrofílica passa a ter um caráter hidrofóbico ou orgânico.

Na síntese de bentonitas organofílicas, os testes tecnológicos que revelam a *capacidade de troca dos cátions* (CTC) e o *índice de inchamento* da argila a ser organofilizada são de essencial importância, podendo prever se a argila em teste apresentará ou não resultados favoráveis na organofilização. Isso se deve ao fato de que o método utilizado na síntese das argilas orgânicas é baseado na substituição dos cátions inorgânicos dos espaços interlamelares da bentonita pelos cátions orgânicos.

Os sais quaternários de amônio, pertencentes ao grupo dos surfactantes catiônicos, são os compostos mais utilizados no processo de organofilização de uma bentonita, por possuírem em sua estrutura molecular uma extremidade carregada positivamente que está ligada a uma longa cadeia de carbonos de caráter apolar. Por isso, a incorporação das moléculas de sais de alquilamônio entre as lamelas do argilomineral depende, também, de um bom índice de inchamento da argila.

No presente trabalho, um método de síntese para bentonitas organofílicas é proposto, com base nas propriedades específicas da bentonita Coral, fornecida pela Companhia de Minerais Industriais de Moçambique Ltda. (MIMOC), oriunda da região Namaacha, Província de Maputo, Moçambique. A argila em estudo é submetida a uma série de pré-tratamentos simples de natureza mecânica e ensaios tecnológicos, de modo a verificar sua aptidão para o processo de organofilização.

A síntese das bentonitas organofílicas é realizada com o uso de dois sais quaternários de amônio, Brometo de Cetrimônio e Cloreto de Benzalcônio, em quatro concentrações

diferentes (30, 50, 80 e 100meq), que foram pré-determinadas pelo valor da CTC da bentonita Coral *in natura*.

A partir da técnica de Difração de Raios-X (DRX), a eficiência dos sais de alquilamônio no processo de organofilização e a melhor concentração de cada sal são avaliadas, em função do aumento na distância interplanar das amostras organofilizadas.

Outros métodos de caracterização são aplicados às amostras que apresentam maiores valores no distanciamento das lamelas e, também, a bentonita Coral, dentre eles, estão às técnicas de Fluorescência de Raios-X, Distribuição do Tamanho de Partícula, Análise Termogravimétrica, Espectrometria no Infravermelho e Microscopia Eletrônica de Varredura.

Estes ensaios comprovam que o processo de organofilização a partir da bentonita Coral *in natura*, além de ser simples e economicamente viável, é eficaz na síntese de bentonitas orgânicas podendo, facilmente, ser reproduzido em escala industrial.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de bentonitas organofílicas a partir da bentonita Coral de Moçambique, através de técnicas simples baseadas em troca catiônica. Visa, também, estudar a atuação dos dois sais quaternários de amônio utilizados em diferentes concentrações no processo de organofilização.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Minimizar o conteúdo de impurezas e homogeneizar a amostra de bentonita Coral *in natura*, através de ensaios mecânicos de atrição e peneiramento;
- Realizar ensaios tecnológicos iniciais para avaliar a capacidade de troca catiônica e o índice de inchamento da bentonita Coral *in natura*;
- Promover a troca dos cátions interlamelares da bentonita natural por cátions orgânicos, através do contato da dispersão de argila com solução aquosa de sais quaternários de amônio;
- Avaliar a incorporação das moléculas do sal de alquilamônio nas galerias do argilomineral através da análise de difração de raios-X e com isso comprovar a efetividade na síntese das bentonitas organofílicas;
- Através do uso de diversas técnicas de caracterização, estudar as transformações obtidas com a síntese da bentonita organofílica, e comparar as características químicas e mineralógicas entre a bentonita Coral *in natura* e as amostras organofilizadas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para favorecer a leitura e interpretação do assunto desta dissertação são apresentados, de forma geral, os fundamentos teóricos das argilas e argilominerais, especificamente das argilas organofílicas.

#### 3.1. Argilas e Argilominerais

As argilas são comumente definidas como rochas finamente divididas, constituídas essencialmente por argilominerais. É um material natural, terroso, que, quando umedecido com água, apresenta plasticidade.

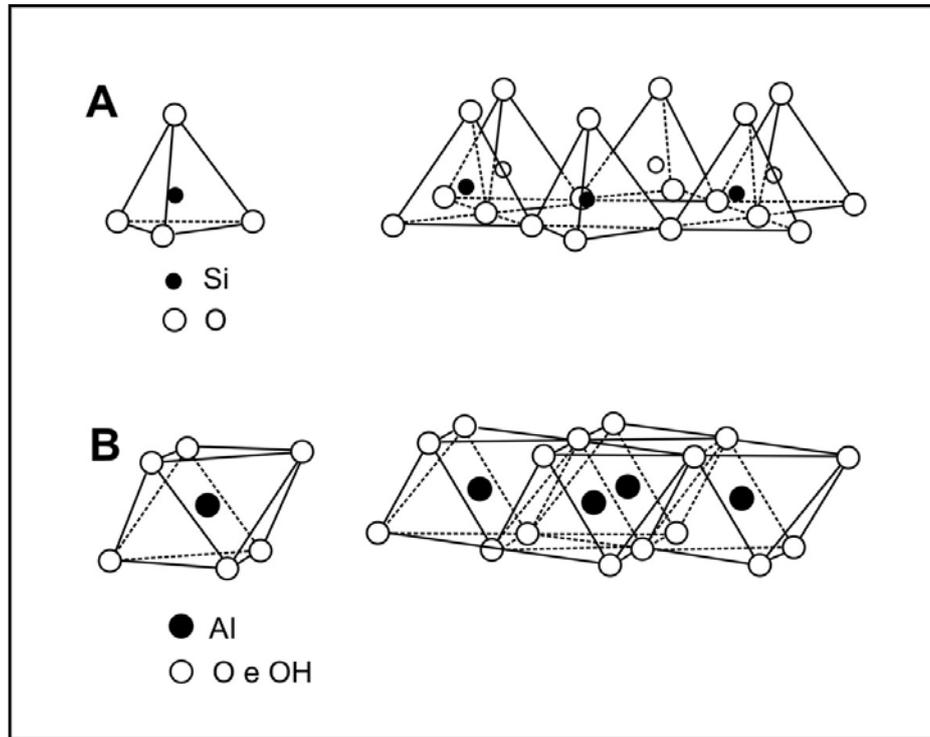
De modo geral, o termo *argilas* refere-se às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2µm e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (BARBOSA *et al.*, 2006, *apud* GREENE-KELLY, 1964).

Os *argilominerais* são especificamente os filossilicatos, constituídos por folhas contínuas de tetraedros (SiO<sub>4</sub>) – ordenadas de forma hexagonal e condensadas com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes – são hidrofílicos e conferem plasticidade às argilas (Figura 1). Os argilominerais são subdivididos em função de suas propriedades estruturais e são essas características que fornecem o desempenho da argila para as mais diversas aplicações (SANTOS *et al.*, 2002, *apud* COELHO e SOUZA SANTOS, 2006).

A definição dos diferentes grupos de argilas é feita de acordo com a maneira na qual as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam, ou seja, formando as lamelas: 1:1 – na qual apenas uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica; ou ainda, 2:1 – na qual uma folha octaédrica está no meio de duas folhas tetraédricas. O tipo mais comum e abundante de argila é a caulinita, com estrutura 1:1. Já entre as argilas com formação lamelar do tipo 2:1, a montmorilonita figura entre as mais abundantes e tecnologicamente relevantes.

Uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles e o total de componentes que não são argilominerais nas argilas dificilmente é inferior a 10% em massa. Sendo assim, além da composição mineralógica dos argilominerais e dos não-argilominerais, outros fatores que controlam as propriedades das argilas são a distribuição do tamanho das suas partículas, o teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, a natureza e o teor de componentes orgânicos e as características

texturais do material (TEIXEIRA – NETO e TEIXEIRA – NETO, 2009, BARBOSA *et al.* 2006, COELHO e SOUZA SANTOS, 2006).



*Figura 1: Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica (A) e de uma folha octaédrica (B) (Adaptada de COELHO e SOUZA SANTOS, 2007)*

As argilas têm grande importância na agricultura, na mecânica dos solos e em um grande número de indústrias. Desde 1925, muitas pesquisas têm sido realizadas quanto à composição, a estrutura e as propriedades fundamentais dos constituintes desse material; as formas de ocorrência e a gênese dos vários tipos de argilas presentes nos solos e dos depósitos de interesse industrial também são destaque em estudos, em especial, a relação do argilomineral ou dos argilominerais presentes na composição com suas propriedades tecnológicas (GUGGENHEIN e MARTIN, 1995).

O Brasil possui atualmente várias indústrias que utilizam argilas em seus processos: a de cerâmica, na fabricação de tijolos, telhas, pisos, material sanitário, louças domésticas, azulejos, porcelanas, etc.; de borrachas e plásticos, que as utilizam como cargas ativas e inertes; indústria metalúrgica, que usa argilas como aglomerantes de areias de moldagem para fundição de metais e para pelletização de minérios de ferro; as indústrias de óleos comestíveis que utilizam as argilas como decorantes para óleos vegetais e minerais, entre outras.

Grande parte das argilas industriais provém de jazimentos brasileiros, havendo, entretanto, importação de argilas especiais, tais como: caulins finos, argilas (montmorilonitas ou esmectitas) descorantes ativadas por ácidos; bentonitas sódicas e cálcicas para uso em fundição e em perfuração de poços e argilas especiais para usos farmacêuticos e em nanocompósitos (SOUZA SANTOS, 1989, p. 2).

### 3.2. Bentonitas

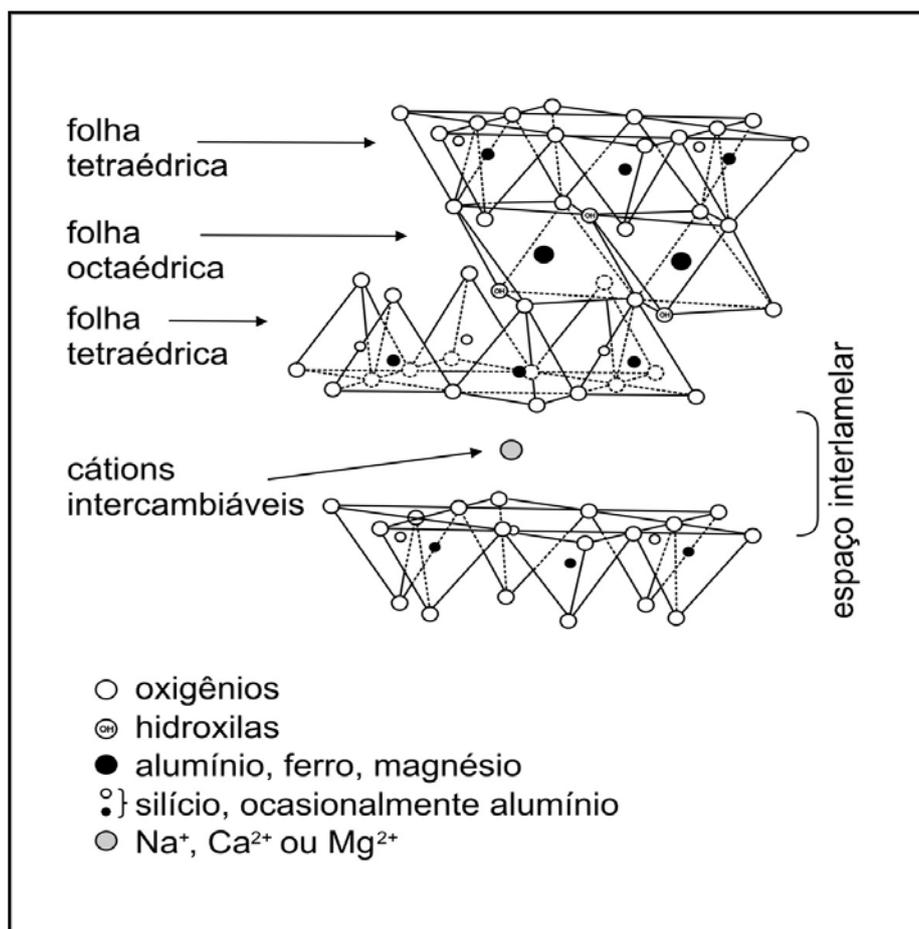
Bentonita é o nome genérico dado às argilas formadas por partículas muito finas, constituídas predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, que pertence ao grupo das esmectitas. A montmorilonita é um mineral hidratado, com fórmula teórica  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , entre as várias admitidas, mas apresentando composição muito variável pela facilidade de substituição na rede espacial, podendo conter também FeO, CaO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O.

O nome *Bentonita* foi sugerido por Knight (1898) para um material com aspecto untuoso encontrado em Fort Benton, Estado de Wyoming – Estados Unidos da América. A maioria dos depósitos abrange as argilas provenientes das alterações de cinzas vulcânicas *in situ* (SOUZA SANTOS, 1989, p. 20, *apud* BARBANTI *et al.*, 1997).

A bentonita possui excelentes propriedades, como: a alta capacidade de inchamento, podendo atingir 20 vezes seu volume inicial quando colocada em contato com a água; a elevada área superficial (150 a 800 m<sup>2</sup>/g), devido à pequena dimensão dos cristais de montmorilonita; o alto poder de adsorção e o elevado poder de troca de cátions, que diz respeito à sua configuração estrutural em camadas (SMITH *et al.* 1990).

Pertencente ao grupo dos filossilicatos com unidade estrutural 2:1, a argila bentonítica possui uma folha de tetraedros de sílica, que são ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base e uma folha de octaedros de alumínio, ligados pelos átomos de oxigênio, comuns a ambas as folhas, que estão localizados nas faces laterais (Figura 2). As placas são separadas entre si por um meio denominado espaço interlamelar (ou interplanar) que também pode ser utilizado para classificar diferentes tipos de argilas existentes (MASSINGA *et al.*, 2010).

O espaço interplanar apresenta continuidade nas direções dos eixos a e b, geralmente com orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, o que confere uma estrutura laminada à bentonita (BERGAYA *et al.*, 2006, p.11, SOUZA SANTOS, 1989, p.66, ROSSETTO *et al.*, 2009).



**Figura 2: Estrutura cristalina do argilomineral esmectítico**  
 (Adaptada de COELHO e SOUZA SANTOS, 2007)

O espaçamento entre as camadas é ocupado por cátions hidratados trocáveis, tipicamente Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, que balanceiam o desequilíbrio de cargas elétricas no retículo cristalino, resultante da substituição isomórfica nos sítios tetraédricos provenientes da troca do Si<sup>4+</sup> pelo Al<sup>3+</sup> e nos sítios octaédricos do Al<sup>3+</sup> pelo Mg<sup>2+</sup>, ou ainda, do Mg<sup>2+</sup> pelo Li<sup>+</sup> e também da quebra de ligações químicas nas arestas das partículas e da interação dos íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

As diferenças de carga nas camadas, sua origem e os cátions interlamelares alteram as propriedades físicas, químicas e tecnológicas da argila (LEITE *et al.*, 2008, *apud* SMITH *et al.* 1990).

Segundo BERGAYA *et al.* (2006, p.9), de um modo geral, as principais características atribuídas aos argilominerais montmoriloníticos são:

- Possuir partículas em tamanho coloidal;
- Apresentar alto grau de desordem no empilhamento das camadas;
- Contar com uma elevada área superficial específica;
- Exibir lamelas com carga moderada;
- Ter alta capacidade de troca catiônica, sendo essa característica independente do pH do meio;
- Dispor de baixa capacidade de troca aniônica, dependendo do pH do meio;
- Exibir uma separação de camadas variável quanto à umidade e predomínio do cátion interlamelar;
- Apresentar a capacidade de intercalar substâncias externas, tais como, macromoléculas e compostos orgânicos;
- Aptidão de alguns grupos ( $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$  trocáveis) em apresentar alto poder de inchamento entre as camadas quando em meio aquoso, podendo, sob ótimas condições, proporcionar a dissociação completa (delaminação).

A origem natural, o baixo custo, a elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento versus largura), a resistência a solventes e altas temperaturas e o alto grau de delaminação são propriedades que conferem às argilas bentoníticas um amplo uso industrial, sendo utilizadas como componente tixotrópico dos fluidos ou lamas de perfuração, como ligante de areias em moldes para fundição, na descoloração de óleos, na pelotização de minérios de ferro e manganês, como dessecante, impermeabilizante de barragens, etc. (MENEZES *et al.*, 2008).

### **3.2.1. Capacidade de Inchamento**

A capacidade de inchamento de uma argila é essencialmente importante para aplicações que requerem condições reológicas definidas, como é o caso de aditivos para lamas de prospecção de petróleo e água, aglomerantes para moldes de areia de fundição e materiais de aterramento, que necessitam de impermeabilização e/ou vedação, entre outros,

pois é a propriedade responsável pelo grau de viscosidade das dispersões bentoníticas (KARNLAND, *et al.*, 2007, *apud* KOMINE, 2004).

As esmectitas incham pela absorção de água ou solventes orgânicos (no caso de bentonitas organofílicas), podendo ocorrer quando a argila está dispersa em um solvente ou quando está em uma atmosfera de vapor de alta pressão do solvente. Quando os cátions interlamelares são substituídos por cátions maiores, como os cátions orgânicos ou poliméricos, ocorrem separações das lamelas que também podem ser caracterizadas por inchamento.

Cada forma de inchaço é controlada por um tipo de força e para caracterizar o inchamento de uma argila é necessário conhecer algumas propriedades específicas do material como grau de pureza, área superficial, carga da camada, distribuição das cargas interlamelares, bem como informações sobre o sistema, como quantidade e atividade do solvente em solução ou na atmosfera, temperatura, etc. (LAIRD, 2006). Fatores como as substituições octaédricas de íons  $Mg^{2+}$  da argila têm relação positiva com o índice de inchamento, já a presença de íons de ferro na constituição estrutural do argilomineral esmectítico reduz o inchamento da bentonita. Valores de inchamento inferiores a 2mL/g são considerados como “não inchamento”, de 3 a 5mL/g como inchamento “baixo”, de 6 a 8mL/g como inchamento “médio” e acima de 8mL/g como inchamento “alto” (BERGAYA *et al.*, 2006, p.446, *apud* FERREIRA *et al.*, 2008).

As argilas que possuem o  $Na^+$  como cátion interlamelar predominante apresentam uma maior capacidade de inchar na presença de água, aumentando várias vezes o seu volume inicial, isto porque os íons  $Na^+$  permitem que várias moléculas de água sejam adsorvidas, aumentando o espaçamento basal e, conseqüentemente, separando as partículas de argila umas das outras (LIU, 2009).

Essa característica proporciona às bentonitas sódicas um maior interesse no âmbito comercial destacando-se pela sua importância na indústria de exploração de petróleo e de poços tubulares, para produção de água, como constituinte dos fluidos de perfuração. Já no caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa. Pode-se observar essa diferença na Figura 3, quando as argilas sódica, cálcica e policatiônica encontram-se em meio aquoso.



*Figura 3: Comparação do grau de inchamento de bentonitas sódicas e cálcicas ou policatiônicas (AMORIM et al., 2006)*

Nessas condições as partículas da argila estão em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila permanecem umas separadas das outras e não empilhadas, facilitando a troca dos cátions interlamelares por outros cátions em uma reação química estequiométrica, bem como a introdução de novos compostos, tais como moléculas orgânicas (MORILLO *et al.*, 1991, AMORIM *et al.*, 2006, AMORIM *et al.*, 2005, MENEZES *et al.*, 2008, BARBOSA *et al.*, 2006, LIU, 2009).

### **3.2.2. Capacidade de Troca Catiônica**

Os argilominerais possuem íons fixados em sua superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina que podem ser trocados por outros íons presentes em uma solução circundante através de reações químicas, sem que haja qualquer alteração estrutural no retículo cristalino (CAGLAR *et al.*, 2009).

Essa característica é chamada de capacidade de troca catiônica e é caracterizada por uma difusão de duplo sentido, segundo a qual cada equivalente de um íon adsorvido pelo argilomineral provoca a libertação de um equivalente de cátion anteriormente fixado. A propriedade de troca iônica é de fundamental importância para efetivação de todos os processos que utilizam cátions intercambiáveis no meio interplanar das montmorilonitas, além de proporcionar mudanças nas propriedades físico-químicas e tecnológicas da argila

dependendo do íon adsorvido. No caso da síntese de bentonitas organofílicas, os íons de sódio, cálcio e magnésio são substituídos por cátions quaternários de amônio, por conta disso, a argila antes hidrofílica passa a apresentar um caráter hidrofóbico (KAHR e MADSEN, 1995, SOUZA SANTOS, 1989, p.93, COSTA FILHO *et al.*, 2005).

Segundo BERGAYA *et al.* (2006, p.42), a troca de cátions do argilomineral pelos cátions de uma solução possuem as seguintes características:

- Reversibilidade;
- Controle pela difusão (etapa limitante);
- Estequiometria;
- Na maior parte dos casos, ocorre seletividade (de um cátion sobre o outro).

A capacidade de troca catiônica das argilas bentoníticas naturais é bastante variável, podendo ocorrer entre 40 e 150meq/100g de argila, porém costuma ser maior que 80meq/100g quando a argila é composta exclusivamente por argilominerais montmoriloníticos. A presença dos cátions de sódio no meio interplanar também costuma favorecer o processo de troca catiônica, pois trata-se de um íon com menor número de oxidação e, com isso, menor força de ligação e maior poder de hidratação (SOUZA SANTOS, 1989, p.93).

### **3.3. Argilas Organofílicas**

A quase totalidade dos compostos formados por argilas e substâncias orgânicas foi sintetizada com esmectitas; desses argilominerais, a montmorilonita foi a esmectita mais utilizada, sendo a bentonita de Wyoming a que obteve maior número de aplicações.

A preferência quanto ao uso das esmectitas para a síntese de bentonitas organofílicas se dá devido as pequenas dimensões do cristal de montmorilonita e à elevada capacidade de troca catiônica (CTC) desses argilominerais, que faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e que as trocas sejam completas (SOUZA SANTOS, 1992, p. 938).

Argilas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. As pesquisas de intercalação de compostos orgânicos em bentonitas tiveram início na década de 1920, após a introdução da técnica de difração de raios-X (DRX) em 1913. A inserção de moléculas contendo longas cadeias carbônicas faz com que ocorra expansão entre os planos (001) da argila, mudando sua natureza hidrofílica para hidrofóbica

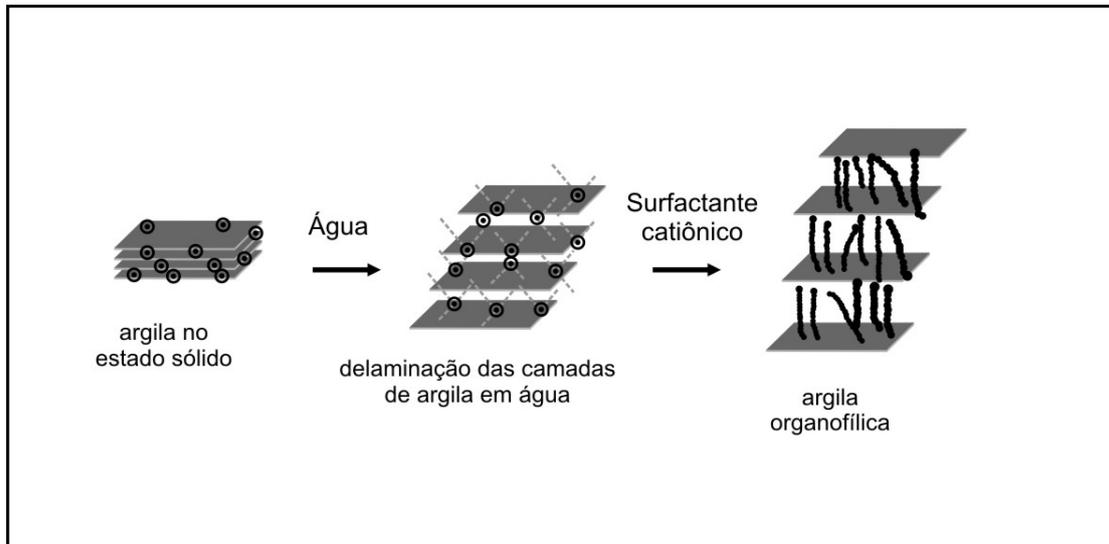
ou organofílica e com isso proporcionando diversas possibilidades de aplicações para as argilas (GITIPOUR *et al.*, 1997).

Como já visto anteriormente, a forma sódica da esmectita permite com mais facilidade a troca dos cátions inorgânicos e das moléculas de água por compostos orgânicos, devido ao seu alto poder de inchamento e valor de CTC. Quando uma esmectita não se encontra naturalmente na forma sódica, pode-se realizar o processo de ativação sódica por meio de uma reação química de dupla troca, reversível, usando-se o carbonato ou o hidróxido de sódio.

Várias rotas podem ser empregadas na síntese de argilas organofílicas. Essas técnicas incluem: adsorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, graftização de compostos orgânicos, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intra-partícula, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação de argilas minerais esmectíticas, tratamentos físicos como liofilização, ultrasom e plasma e a mais comum, que consiste na troca dos íons do espaço interlamelar (PAIVA *et al.*, 2008).

O método referente à troca dos cátions inorgânicos por cátions orgânicos vem sendo utilizado há cinco décadas. Nele é realizada uma modificação superficial da argila bentonítica com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila, geralmente  $\text{Na}^+$  (monovalente), pelos cátions orgânicos, geralmente de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou ainda de outros tipos de sais, em solução aquosa.

A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca catiônica da argila. A técnica consiste basicamente em dispersar a argila em água, adicionar o sal quaternário de amônio previamente dissolvido e manter em agitação sob determinado período, lavar para retirar o excesso de sal que não reagiu, filtrar, secar e desagregar o material obtido. Não existem condições de processamento definidas para preparação das argilas organofílicas, mas um esquema da síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions está ilustrado na Figura 4 (PEREIRA *et al.*, 2007).

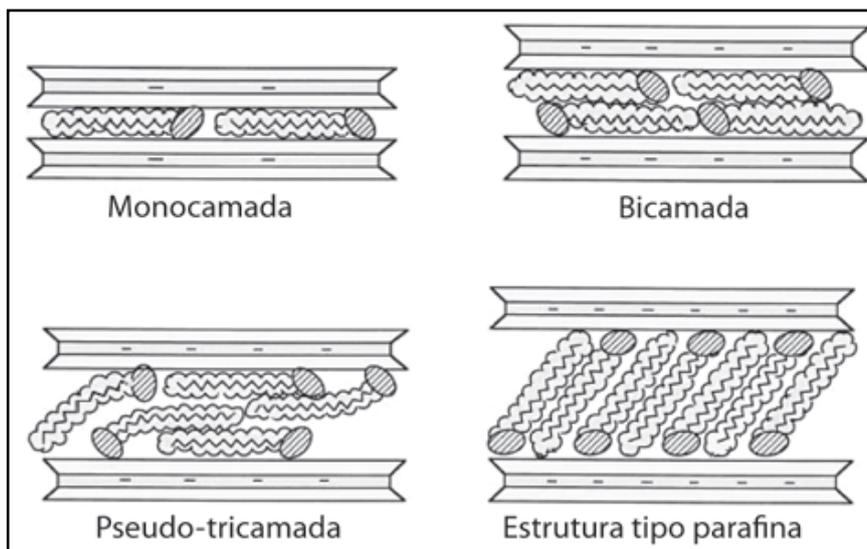


*Figura 4: Esquema de troca de cátions em argila (Adaptada de PAIVA et al., 2008)*

Como alternativa ao método de organofilização em dispersão aquosa, tem-se o método seco, em que o processo reacional entre a argila e o surfactante acontece a temperaturas de aproximadamente 60°C em um misturador de alto cisalhamento. Porém, a síntese em meio aquoso, além de apresentar melhores resultados de troca catiônica, ainda auxilia na remoção de impurezas da argila, substâncias estas que podem ficar retidas no material final quando realizado o processo a seco (BREAKWELL *et al.* 1995).

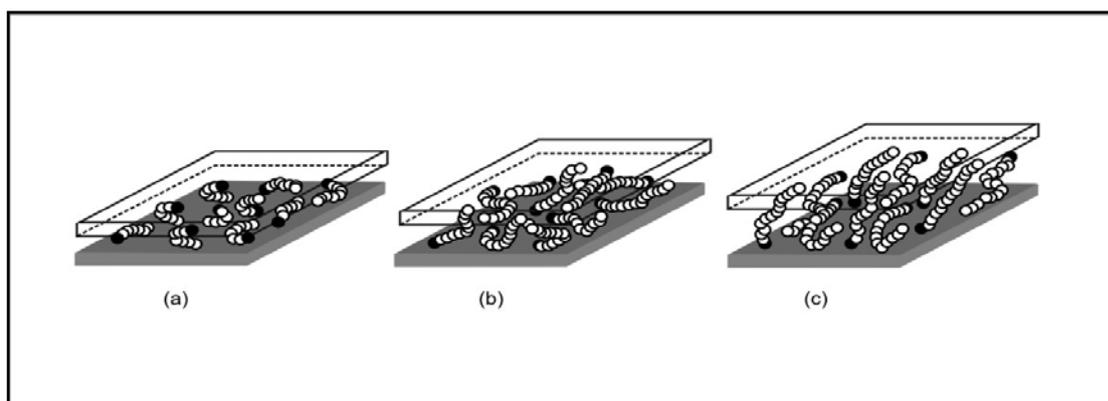
Após a troca catiônica, as argilas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos por possuírem elevado caráter organofílico. O tipo de bentonita sódica, o tipo de sal quaternário de amônio e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir os solventes orgânicos nos quais as argilas irão inchar (PAIVA *et al.*, 2008, PEREIRA *et al.*, 2007).

Dependendo da densidade de carga da argila e do íon surfactante, diferentes arranjos podem ser obtidos na estrutura da argila organofílica, como se pode observar na Figura 5. Os íons de alquilamônio, dependendo da sua estrutura, têm orientação paralela à superfície das camadas de argila como monocamada ou bicamada, ou, dependendo da densidade de empacotamento, os íons podem ficar em posições pseudo-tricamada ou ainda ficar inclinados como estrutura parafínica, podendo ser monocamada ou bicamada.



**Figura 5: Orientações de íons alquilamônio entre galerias da argila (PAIVA et al., 2008)**

A Figura 6 mostra uma representação esquemática das estruturas intercaladas por cadeias alquílicas de sais quaternários de amônio com diferentes comprimentos. Pode ser observado que com o aumento do número de átomos de carbono, as cadeias adotam estruturas mais ordenadas.



**Figura 6: Modelos de agregação das cadeias alquílica: a) cadeias curtas isoladas, monocamada lateral; b) cadeias de comprimento intermediário, desordem no plano e interligação para formar estruturas de quase bicamadas; c) cadeias compridas: ordem das camadas intermediárias aumenta levando à formação de um meio tipo líquido cristalino (Adaptada de PAIVA et al., 2008)**

As argilas organofílicas são utilizadas em um amplo campo de aplicações industriais; na indústria do petróleo, na fundição de metais, como lubrificantes, nas indústrias de tintas, adesivos, cosméticos, plásticos, inseticidas, produtos farmacêuticos, produtos veterinários, fertilizantes, como adsorventes (na clarificação de óleos vegetais), catálise e como meio de

adsorção para aplicações ambientais. Devido às afinidades por compostos orgânicos as bentonitas organofílicas estão sendo largamente estudadas para utilização como adsorvente na retenção de resíduos nocivos, tais como os resíduos industriais e os contaminantes sólidos. As argilas organofílicas podem ser usadas no tratamento de águas contaminadas, sendo indicadas também para revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos, tratamentos de efluentes, em tanques de óleo ou gasolina e em revestimentos de aterros (ALTHER, 1995). Em laboratórios químicos, as argilas organofílicas têm sido utilizadas como catalisadores e como fase estacionária em colunas cromatográficas (BREAKWELL *et al.*, 1995).

### 3.3.1. Surfactantes

Surfactantes são agentes tensoativos, formados por moléculas anfifílicas, cujas estruturas moleculares caracterizam-se por apresentar, no mínimo, duas regiões distintas, uma hidrofílica (polar) que tem afinidade com a água e outra hidrofóbica (apolar) que tem afinidade com moléculas de ácidos graxos (SHAW, 1975, p. 50).

Por causa da capacidade de adsorverem-se em interfaces ar-água, óleo-água, em polímeros produzindo estruturas ordenadas e em sólidos conferindo melhoramento de propriedades de materiais para fins práticos e industriais, eles são utilizados em inúmeras formulações de produtos comerciais, onde podem estar presentes diferentes tipos de interfaces. Sob o ponto de vista coloidal, eles formam sistemas estruturalmente complicados porque podem conter, em equilíbrio, ambas as interfaces, sólido-líquida e líquido-líquida. De qualquer forma, a tendência em acumular-se em diversas superfícies é a propriedade fundamental dos surfactantes (FENDLER e MITTAL, 1982).

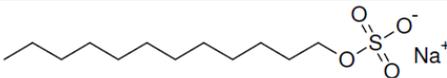
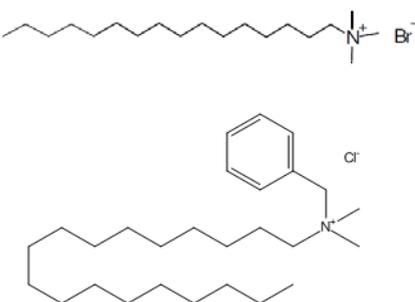
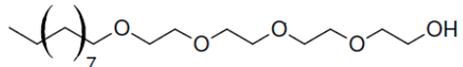
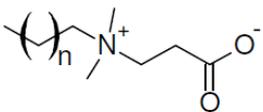
Os tensoativos são classificados conforme a natureza do grupo hidrofílico em:

- a) **Aniônico:** Apresenta na parte hidrofílica da molécula um grupo carregado negativamente.
- b) **Catiônico:** Possui a parte hidrofílica da molécula constituída por um grupo carregado positivamente.
- d) **Não-iônico:** Apresenta na estrutura molecular uma parte polar que interage fortemente com a água, principalmente por ligações de hidrogênio.

c) **Zwitteriônico:** Traz em sua estrutura grupamentos com características ácido-básicas apresentando comportamento aniônico ou catiônico, dependendo do pH do meio no qual se encontram.

Alguns exemplos de surfactantes, classificados de acordo com o grupo polar, podem ser vistos na Tabela 1 (SHAW, 1985, p. 51).

*Tabela 1: Classificação de surfactantes de acordo com o grupo hidrofílico (Adaptada de SHAW, 1985)*

Surfactante	Estrutura	Classificação
Dodecil Sulfato de Sódio		Aniônico
Brometo de cetil trimetil amônio e Cloreto de alquil dimetil benzil amônio		Catiônico
Mono-n-dodecil éter-tetra etilenoglicol		Não – iônico
Propionato de N-alkil-N,N dimetil-β-amônio		Zwitteriônico

Os agregados formados por surfactantes tais como micelas, vesículas, monocamadas, complexos polímero-surfactante e complexos sólido-surfactante são amplamente estudados porque possuem interfaces anisotrópicas que separam uma região aquosa, portanto hidrofílica, de uma região hidrofóbica cujas características são tipicamente de um óleo. O relevante aspecto destas interfaces é de que elas podem controlar propriedades físicas e induzir mudanças de reatividade química e biológica. Estes sistemas têm sido usados com frequência para mimetizar reações químico-biológicas uma vez que, essencialmente *in vivo*, as reações ocorrem em interfaces (FENDLER, 1982, p. 1810).

Dispersões aquosas de argilas bentoníticas são exemplos de sistemas com interface sólido-líquido. Neste caso as lamelas da esmectita estão mais separadas umas das outras,

facilitando a adição dos surfactantes do tipo catiônico (sais quaternários de amônio), que, geralmente, possuem no mínimo doze átomos de carbono em sua cadeia.

### 3.3.2. Sais Quaternários de Amônio

Os sais quaternários de amônio constituem uma vasta categoria de compostos químicos, geralmente possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa ligados diretamente ao átomo de nitrogênio (N) onde se localiza a parte polar da molécula. A maioria dos sais de alquilamônio além de apresentar atividade em superfícies nas soluções aquosas, comum aos surfactantes em geral, também possuem atividade biológica, sendo muito utilizadas no âmbito industrial (DOPIERALA e PROCHASKA, 2008).

Os surfactantes catiônicos estão presentes na formulação de amaciantes de tecidos, fluidificantes nasais, desodorantes, condicionadores de cabelos, emulsões asfálticas e agentes antiestáticos, e suas propriedades de superfície ajudam a melhorar a produção de íons condutores de materiais sólidos utilizados em eletroquímica, sistemas de energia, dispositivos e sensores. Mas, sem dúvida, a extensa utilização dos sais quaternários de amônio deve-se à atividade antimicrobiana desses compostos, que é efetiva contra uma ampla gama de bactérias, fungos e vírus, conferindo-lhes vasta aplicação na indústria farmacêutica, hospitais e em casas como desinfetante em geral: na sanitização de materiais hospitalares, esterilização pré-cirúrgica dos instrumentos, assepsia de lentes de contato, etc. (XUE *et al.*, 2003, *apud* SHAO *et al.*, 2003).

Sais alquilamônios, tais como o Brometo de Cetil Trimetil Amônio (Brometo de Cetrimônio) e o Cloreto de Alquil Dimetil Benzil Amônio (Cloreto de Benzalcônio), também utilizados como materiais anti-sépticos, são comumente aplicados na indústria no processo de organofilização de argilas bentoníticas. (BARBOSA *et al.*, 2006).

Quando uma solução de sal quaternário de amônio é adicionada a uma suspensão aquosa de argilas esmectíticas, os cátions orgânicos ocupam os sítios onde estão presentes os cátions inorgânicos trocáveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ), se acomodando entre as camadas 2:1 do argilomineral que, por sua vez, muda o caráter hidrofílico para organofílico.

A efetiva intercalação dos sais quaternários de amônio entre as camadas dos argilominerais pode ser acompanhada por difração de raios-X (DRX) dos materiais organofílicos, observando-se o aumento da distância interplanar  $d_{001}$ , que passa de valores geralmente situados entre 1,2 e 1,6 nm (dependendo da umidade da amostra) para valores situados geralmente entre 2,0 e 4,0 nm. O valor da distância (001) vai variar com o

comprimento da molécula do sal e com o grau de inclinação que a mesma apresenta em relação ao plano *ab* do argilomineral.

Os cátions das moléculas do sal diminuem a tensão superficial das bentonitas e ainda melhoram seu caráter de molhamento por materiais orgânicos (MENEZES *et al.*, 2008).

### **3.4. Aplicações Industriais das Bentonitas Organofílicas**

Dentre as inúmeras aplicações das bentonitas organofílicas, três delas vêm sendo amplamente pesquisadas devido à intensificação do caráter de molhamento do argilomineral em materiais orgânicos, sendo elas: a utilização como agente tixotrópico em fluidos de perfuração na indústria petrolífera, o desenvolvimento de nanocompósitos argilapolímeros e o uso como material adsorvente de micotoxinas com ação no trato gastrointestinal de animais como aves e suínos.

#### **3.4.1. Bentonita Organofílica na Indústria Petrolífera**

Os fluidos de perfuração podem ser conceituados como composições freqüentemente líquidas destinadas a auxiliar o processo de perfuração de poços de petróleo, poços tubulares e operações de sondagem, sendo indispensáveis durante essas atividades, por desempenharem uma série de funções essenciais, como: resfriar e lubrificar a broca de perfuração, limpar o fundo do poço dos detritos gerados durante a perfuração e transportá-los para a superfície, estabilizar o poço e permitir uma adequada avaliação da formação geológica (AMORIM *et al.*, 2008, *apud* MENEZES *et al.*, 2010).

A escolha de um fluido de perfuração para poços na indústria petrolífera é feita de acordo com os resultados de inúmeros testes de avaliação. São diversos os fatores a serem considerados, e, dentre eles os principais são: o projeto do poço; as características geológicas do local, como a química de formação; os índices de pressão; a mecânica das rochas; temperatura; a necessidade de limitar os danos ao meio ambiente e obedecer à regulamentação ambiental do local; a logística e a economia em questão. Com isso, o fluido de perfuração deve oferecer um conjunto complexo de propriedades relacionadas, estando entre as cinco principais características a serem definidas e monitoradas durante a perfuração: a densidade e a viscosidade; o bolo de filtro que controla a perda de fluidos; a espessura do reboco da parede; o teor de sólidos e a qualidade da água que compõem (FALODE *et al.*, 2007).

A classificação dos fluidos de perfuração é feita em relação ao meio dispersante líquido, podendo ser de dois tipos: fluidos à base de água e fluidos não aquosos. Nos fluidos à base de água são utilizadas dispersões aquosas de bentonita. No entanto, em perfurações sensíveis ao contato com a água ou com necessidades tecnológicas particulares, utilizam-se fluidos não aquosos que possuem meios orgânicos ao invés de água como agente dispersante. Os meios dispersantes orgânicos mais utilizados são os de alto conteúdo aromático, como óleo diesel marítimo convencional e óleos minerais, entretanto, esses materiais apresentam grande ação poluente (FERREIRA *et al.*, 2008).

No intuito de diminuir os danos ao meio ambiente causados pelos compostos aromáticos e por apresentarem características particulares, bentonitas organofílicas têm sido amplamente utilizadas nas indústrias como agentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo (FERREIRA *et al.*, 2006). Após a troca catiônica, as argilas apresentam as propriedades de dispersar e expandir em meios orgânicos e também melhores valores de viscosidade plástica. A elevação do seu caráter hidrofóbico tende a facilitar a molhabilidade do fluido na lama de petróleo e as bentonitas organofílicas ainda possuem a propriedade de formar dispersões tixotrópicas em meios orgânicos mesmo quando utilizadas em baixas concentrações (FERREIRA *et al.*, 2008).

A escolha da bentonita, do sal quaternário de amônio e do processo de síntese do material organofílico são fatores determinantes para bons resultados nesta aplicação. A presença de grande quantidade de elementos contaminantes na argila dificulta a troca catiônica estequiométrica e o sal quaternário utilizado na organofilização define o grau de compatibilidade entre a argila e o meio orgânico. Sendo assim, a realização de estudos prévios quanto à pureza mineralógica da bentonita e a compatibilidade do sal em determinados solventes orgânicos, bem como o uso de um método que diminua o risco de contaminação e facilite a troca dos íons inorgânicos pelos íons de alquilamônio são fundamentais para a síntese de um material com características indispensáveis para a aplicação em fluidos de perfuração.

### **3.4.2. Bentonita Organofílica em Nanocompósitos Poliméricos**

No intuito de poupar o consumo de polímero e reduzir os gastos nas indústrias do ramo, argilas como a montmorilonita vinham sendo muito utilizadas como enchimento para borrachas e plásticos por vários anos. Com o extenso aumento da aplicação de polímeros, que hoje em dia ocupam espaços antes pertencentes às cerâmicas e aos metais, viu-se a

necessidade de modificar as propriedades desses compostos – atividade que é feita com a incorporação de cargas (talco, carbonato de cálcio, caulim, fibras de vidro, etc.) dando origem aos chamados compósitos poliméricos.

Com a ampliação das pesquisas a respeito de compósitos argila-polímero, as matrizes poliméricas e os organo-silicatos em camadas tornaram-se um conjunto interessante para o desenvolvimento de materiais com propriedades mecânicas características mesmo com baixos teores de carga (até 5% em massa), propriedades de barreira para gases, alta estabilidade térmica e dimensional, o que proporcionou o surgimento dos nanocompósitos (LIANG *et al.*, 2008)

Os nanocompósitos fazem parte da classe de materiais bifásicos, onde pelo menos uma das fases possui dimensões em escala nanométrica. Desta maneira, as propriedades destes materiais não são resultantes da soma das propriedades individuais dos componentes de cada fase. Um nanocompósito pode ser formado entre duas fases orgânicas, duas fases inorgânicas ou entre uma fase orgânica e outra inorgânica. Nanocompósitos formados pela associação argila-polímero são compósitos com matrizes poliméricas que possuem como carga os silicatos, embebidas na matriz polimérica. Geralmente são classificados em três grupos de acordo com suas estruturas: fases separadas, intercalada e delaminada ou esfoliada (PEREIRA, 2007, *apud* POJANAVARAPHAN e MAGARAPHAN, 2008).

A propriedade de troca catiônica das bentonitas é um dos fatores determinantes para sua aplicação industrial, pois com o aumento do distanciamento basal que é efetivado pelo processo de organofilização tem-se uma maior compatibilidade da argila com uma matriz polimérica e, conseqüentemente, uma maior facilidade na intercalação do polímero no interior das galerias, que podem formar monocamadas, bicamadas a até estruturas parafínicas. Os cátions de alquilamônio possuem grupos funcionais que, em alguns casos, iniciam a polimerização de monômeros, o que melhora a resistência da interface entre partículas de argila e a matriz polimérica e também aumentam a temperatura de degradação da argila organofílica.

Vários métodos de obtenção de nanocompósitos poliméricos foram desenvolvidos: polimerização *in situ*, em solução e intercalação por fusão. Pesquisadores da indústria automobilística já obtiveram resultados positivos com nanocompósitos de nylon-argila organofílica sintetizados por meio do processo de polimerização *in situ*. Porém o método de intercalação por fusão tem sido mais empregado, pela possibilidade de se obter nanocompósitos poliméricos sem a utilização de solventes, reduzindo o número de etapas, os riscos ambientais e o custo (AVALOS *et al.*, 2008, *apud* ZHANG e HORROCKS, 2003).

### 3.4.3. Bentonitas Organofílicas como Agente Inativador de Micotoxinas

Micotoxinas são substâncias tóxicas resultantes do metabolismo secundário de diversas cepas de fungos filamentosos, particularmente por espécies de *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Claviceps* e *Alternaria* que se desenvolvem naturalmente como parasitas em plantas vivas ou durante o armazenamento da colheita de frutas, sementes, cereais e subprodutos que são utilizados na alimentação humana e animal. O clima dos países tropicais e subtropicais favorece a ploriferação de fungos e conseqüentemente a produção de micotoxinas, uma vez que fatores como a umidade do ar e do alimento, efeitos climáticos adversos, como períodos de seca ou de umidade prolongados e também as lesões ao produto causadas por insetos, danos mecânicos ou térmicos, contribuem para a contaminação dos alimentos, destacando-se o problema em grãos e rações utilizadas na alimentação animal.

Dentre mais de quatrocentas toxinas conhecidas as mais comuns são as aflatoxinas, ocratoxina A, tricotecenos, zearalenona e fumonisinas (PASHA *et al.*, 2006, *apud* KUMAR *et al.*, 2008). As micotoxinas possuem diferentes estruturas químicas que são responsáveis por efeitos biológicos distintos, podendo ser cancerígenas, mutagênicas, estrogênicas, neurotóxicas ou ainda imunotóxicas. Aflatoxinas B<sub>1</sub> e M<sub>1</sub> têm demonstrado serem carcinogênicas para animais e seres humanos. Uma vez que ingeridas, cada micotoxina induz a diferentes sinais clínicos e lesões, sempre causando diversos efeitos deletérios à saúde (JAYNES *et al.*, 2006, *apud* ABBÈS *et al.*, 2008).

Micotoxicose é o termo utilizado para definir qualquer enfermidade causada aos homens e animais pela exposição às micotoxinas. Os quadros tóxicos variam de acordo com a micotoxina, seu efeito dose-dependente, espécie animal e até mesmo entre indivíduos da mesma espécie. A micotoxicose é caracterizada por estar relacionada à alimentação, não é contagiosa, não é infecciosa e é sempre causada pelas toxinas produzidas por fungos (GRASSI *et al.*, 2006, *apud* VRIES *et al.*, 2003). São caracterizadas por síndromes difusas, porém, com predomínio de lesões em determinados órgãos, como fígado, rins, tecido epitelial e sistema nervoso central, dependendo do tipo de micotoxina. Existe, também, a possibilidade de ocorrência simultânea de duas ou mais micotoxinas, o que pode conduzir à potencialização de seus efeitos tóxicos sobre o organismo susceptível. A maioria destas doenças ocorre após o consumo de grãos ou produtos à base de grãos contaminados com micotoxinas, sendo menos comuns outros modos de exposição, com isso, as micotoxinas têm sido foco de discussão a respeito de segurança alimentar e impactam fortemente o mercado alimentício de grãos e ração animal (RICHARD, 2007).

O Brasil destaca-se mundialmente nos setores de avicultura e suinocultura e como consequência disso é um dos maiores produtores de ração animal. Para reduzir o problema de contaminação por micotoxinas, as indústrias do ramo vêm buscando meios para detoxificar as rações levando em consideração não somente a redução das micotoxinas, mas também o fato de que o processo empregado não seja tóxico ou a substância empregada não tenha uma degradação tóxica nem, tampouco, reduza o valor nutritivo dos alimentos.

A Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), instituiu uma série de critérios para determinar se o processo de descontaminação pode ser aceito, o qual deve:

- Destruir, inativar ou eliminar a toxina;
- Não produzir resíduos tóxicos ou carcinogênicos nos produtos finais, ou em alimentos obtidos a partir de animais que se alimentaram de uma dieta detoxificada;
- Manter o valor nutritivo e a aceitabilidade do produto;
- Não alterar as propriedades tecnológicas importantes de forma significativa;
- Destruir todos os esporos e micélios fúngicos para que não possam, em condições favoráveis, proliferar e produzir novas micotoxinas.

Com isso, os compostos adsorventes nutricionalmente inertes têm sido uma importante ferramenta da indústria no combate à contaminação de alimentos, principalmente de grãos e rações animais. A eficiência da adsorção depende das propriedades do adsorvente e da estrutura da micotoxina e os resultados são determinados pelo desempenho animal de acordo com o ganho de peso, o consumo de ração, a mortalidade e efetivamente pelas concentrações de micotoxina correspondente ao sangue, tecido e órgãos.

Na indústria de alimentação animal, o emprego de argilas selecionadas e processadas, seguidas pelo carvão ativado e alguns polímeros especiais como aditivos sequestrantes de micotoxinas está sendo a cada dia mais visado, com o objetivo de reduzir, principalmente, as doenças causadas pela absorção dessas toxinas por aves e suínos (MALLMANN *et al.*, 2006, *apud* SALAY e MERCADANTE, 2002).

Segundo HUWIG *et al.* (2001), alguns estudos iniciais no ano de 1990 interpretavam o mecanismo de adsorção dos aluminossilicatos como uma quimissorção que geralmente apresenta ligações fortes. Dois anos mais tarde, o emprego de diferentes modelos de isotermas de adsorção revelou que no caso de afinidade entre o adsorvente e a micotoxina

ocorre a formação de complexos bastante estáveis à faixa de temperaturas de 25 a 37°C, o que evita a degradação do adsorvente no organismo do animal.

Bentonitas organofílicas misturadas às rações animais vêm apresentando resultados bastante expressivos com relação à eficiência na adsorção de micotoxinas. Através de testes *in vivo* pode-se observar que as montmorilonitas orgânicas diminuem a biodisponibilidade das toxinas no intestino de aves (MAGNOLI *et al.*, 2008).

Testes feitos com argilas organicamente modificadas também apresentaram resultados positivos para a adsorção da zearalenona, micotoxina responsável por inúmeros problemas em suínos, como o crescimento anormal das mamas, aumento do número de natimortos, diminuição do peso e vulvovaginite. O caráter hidrofóbico da micotoxina favoreceu a adsorção na fase orgânica da superfície da argila organofílica (DAKOVIC *et al.*, 2007, *apud* RAMOS *et al.*, 1996).

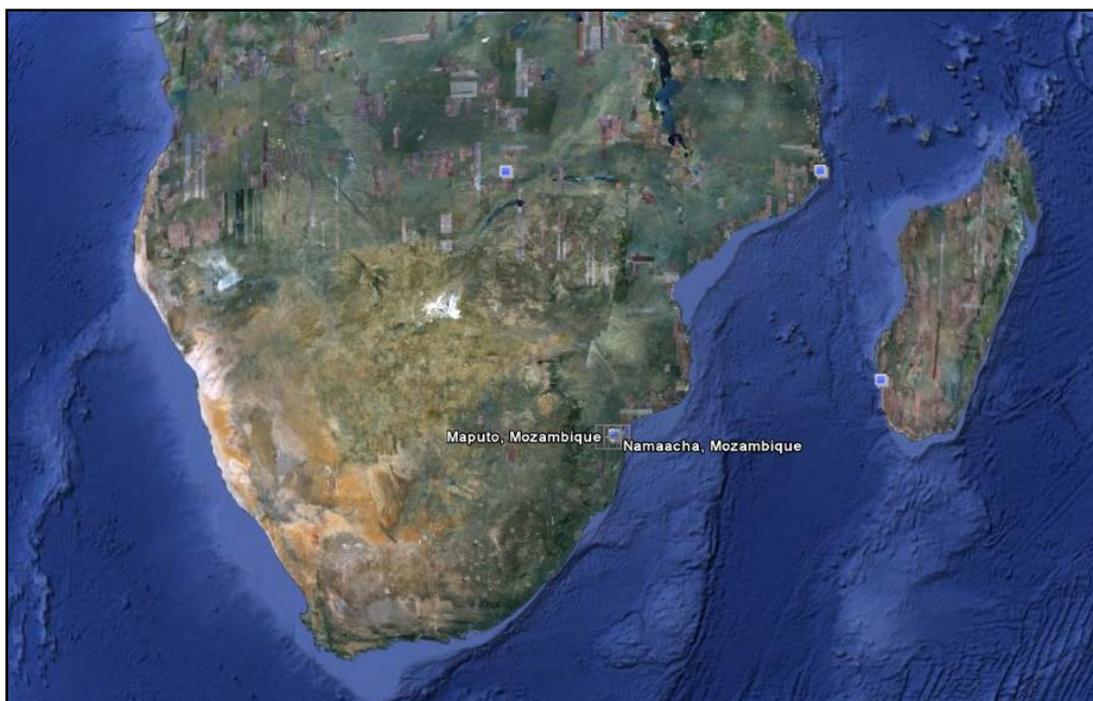
Os aspectos positivos com relação à adsorção, a biodegradabilidade, a não toxicidade, o baixo custo e a facilidade na síntese das argilas organofílicas, as tornam materiais bastante promissores com relação à aplicação como aditivo adsorvente de micotoxinas em ração animal. É importante salientar que para que o produto seja selecionado como adsorvente de micotoxinas são considerados dois critérios: os resultados de avaliações *in vitro* e *in vivo*. E ainda, para que um produto seja liberado para comercialização no Brasil, o mesmo deve ser devidamente registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Este registro somente é obtido após a realização de uma avaliação *in vivo* do produto que demonstre sua atividade adsorvente. Para manutenção do registro, é necessário apresentar, anualmente, um laudo de avaliação *in vitro* com resultado satisfatório. Tanto as avaliações *in vivo* como *in vitro* devem ser realizadas em laboratório credenciado pelo MAPA (MALLMANN *et al.*, 2006).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritas as metodologias utilizadas na síntese da bentonita organofílica, informações sobre os materiais e técnicas analíticas aplicados para caracterização da bentonita Coral e das amostras de bentonita organofílica.

### 4.1. Materiais

Para a preparação da Bentonita Organofílica descrita neste trabalho, foram utilizadas amostras da bentonita Coral *in natura* (não beneficiada), fornecida pela Companhia de Minerais Industriais de Moçambique Ltda. (MIMOC), oriunda da região Namaacha – Província de Maputo – Moçambique (Figura 7). A escolha da bentonita africana para a realização deste trabalho foi incentivada por características específicas da argila, tais como alta pureza mineralógica, bom grau de inchamento em água e elevada capacidade de troca catiônica. Ressalta-se que o presente trabalho de pesquisa faz parte do projeto Pró África com suporte financeiro do CNPq (2009-2011).



*Figura 7: Imagem de satélite da região de Namaacha – Maputo – Moçambique  
(Fonte: Google Earth® 2008)*

Os sais quaternários de amônio utilizados na organofilização da bentonita foram o Brometo de Cetrimônio e o Cloreto de Benzalcônio ambos da marca VETEC e com grau de pureza de 98%. Estes sais de alquilamônio foram escolhidos por serem amplamente utilizados na organofilização de bentonitas e apresentar um menor valor com relação a outros sais do mesmo grupo.

#### 4.1.1. Aspectos Geológicos da Bentonita Coral

A bentonita Coral natural da Companhia de Minerais Industriais de Moçambique Ltda. (MIMOC) é derivada da alteração de finos fragmentos vulcânicos, rochas riolíticas, tufo e vidros vulcânicos de segunda fase eruptiva.

A idade geológica da formação das rochas varia do período jurássico ao quaternário e a topografia do depósito de bentonita da MIMOC é quase plana, coberta por densa vegetação em alguns pontos (Figura 8).



*Figura 8: Imagem de satélite do depósito de Bentonita da MIMOC  
(Fonte: Google Earth® 2008)*

A espessura da camada de argila é de variação considerável, situando-se entre valores de 2,1m a 10,6m. Na Figura 9 pode-se observar que a área é drenada por pequenos afluentes e córregos que estão ligados ao rio Umbeluzi, o principal rio da região.



*Figura 9: Imagem de satélite (aproximada) do depósito de Bentonita da MIMOC  
(Fonte: Google Earth® 2008)*

A mina de beneficiamento da MIMOC está localizada a cerca de 10 km da linha ferroviária e a 45 km a sudoeste da província de Maputo, capital de Moçambique. A planta é de 32 km ao sul da nova rodovia “Maputo Corredor” e também é ligada à Estrada Nacional 2 de Maputo e Suazilândia.

A mina de beneficiamento já é explorada por vários anos e, atualmente, a empresa tem duas grandes áreas com licença adequada, garantindo o abastecimento por um longo período. No ano de 2000, a mina foi inundada por causa da chuva que afetou o sul da região de Moçambique. Hoje, a MIMOC emprega cerca de 35 pessoas, contribuindo com a redução da pobreza de mais de 175 pessoas, pois cada família possui em média 5 membros.

O produto é fornecido para vários clientes em todo o Sul da África, Zimbábue e Moçambique, sendo destinada uma parcela de apenas 25% da produção para fornecimento local, principalmente para utilização em fluidos de perfuração e nas indústrias de fundição.

Atualmente, os principais objetivos da MIMOC têm sido explorar um programa de avaliação e seleção, a fim de aumentar a produção de bentonita a granel, a reabilitação, para a

expansão da planta de processamento, controlando a melhoria da qualidade em todas as fases da produção e também a aquisição de equipamentos para aumento da infra-estrutura, tais como: um secador de sombra, caminhões, escavadeiras, transformador, etc. Visando a redução no impacto negativo ao meio ambiente, a MIMOC vem desenvolvendo a instalação de filtros nas plantas de beneficiamento, para eliminar a emissão de poeira.

#### 4.1.2. Aspectos Físico-Químicos da Bentonita Coral

A amostra de bentonita Coral chegou ao Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), acompanhada do laudo técnico contendo o resultado de testes físico-químicos realizados no Departamento de Engenharia Química da Universidade Eduardo Mondlane – Maputo – Moçambique, sob a supervisão do Prof. Dr. Antonio Cumbane. Os aspectos físico-químicos podem ser visualizados na Tabela 2.

*Tabela 2: Testes Físico-Químicos da Bentonita Coral fornecidos pela MIMOC*

<b>Teste Físico-Químico (Bentonita In Natura)</b>	<b>Resultado</b>
Cor	Branca
pH	7,5 – 9,5
Porcentagem de Umidade	6,5 – 9,6%
Peneiramento a 150µm	98%
Peneiramento a 75µm	97,5%
Resistência a seco	280 a 300 kPa
<b>Ensaio Tecnológico (Bentonita Ativada com Na<sup>+</sup>)</b>	<b>Resultado</b>
Capacidade de Troca Catiônica	80meq/100g de argila
Índice de inchamento	25mL/2g

#### 4.2. Métodos

A seguir são discriminadas todas as etapas do processamento da bentonita Coral, até sua transformação em bentonita organofílica.

#### **4.2.1 Processamento Mecânico**

A qualidade de uma bentonita está diretamente ligada à sua composição e pureza mineralógica, sendo que o melhoramento do último aspecto é factível em laboratório com o emprego de técnicas bastante simples.

As etapas do processamento mecânico realizadas na bentonita Coral natural estão descritas nos itens apresentados a seguir:

- Formação de uma dispersão aquosa de bentonita, a uma concentração de 50% do sólido em água.
- Atrição da suspensão de bentonita em agitador mecânico (marca/modelo: Nova Ética/M-110) a 1500rpm por 1 hora;
- Peneiramento vibratório da barbotina em malha ABNT nº 200 (75µm);
- Secagem em estufa a 60 °C;
- Desagregação em moinho excêntrico (marca/modelo: SERVITECH/CT-242)

Com a realização das etapas acima ocorre a redução do teor de sílica livre (quartzo), dos carbonatos e de outros minerais inertes indesejáveis que possam estar presentes na esmectita, evidenciando a fração de montmorilonita e uniformizando levemente as partículas da argila.

O processamento mecânico da bentonita Coral natural foi realizado no LABMAC, em Florianópolis (SC).

#### **4.2.2. Preparação das Amostras de Bentonitas Organofílicas**

Após o processamento mecânico, amostras da bentonita Coral natural foram organofilizadas através do contato da dispersão aquosa de bentonita com a solução do sal quaternário de amônio (Brometo de Cetrimônio ou Cloreto de Benzalcônio).

As variáveis do processo de organofilização eram o tipo de sal de alquilamônio e sua concentração, ou seja, em cada amostra de 100g de argila foi utilizada a solução de um dos sais em uma dada concentração para que ocorresse o beneficiamento. As concentrações expressas em miliequivalentes (meq) foram pré-determinadas de acordo com o resultado da capacidade de troca catiônica da argila e apresentam os valores de 30, 50, 80 e 100meq.

Para facilitar o entendimento na Tabela 3, as amostras de bentonita organofílica foram codificadas de acordo com o sal utilizado e sua concentração em solução. A bentonita *in natura* utilizada na síntese teve o nome Coral mantido. Foram preparadas oito amostras de bentonita organofílica com duplicata, totalizando 16 ensaios.

*Tabela 3: Codificação das amostras de acordo com o sal de alquilamônio e sua concentração*

Amostra	Processo de Organofilização	
	Sal Quaternário de Amônio	Concentração (meq)
A1	Brometo de Cetrimônio	30
A2	Brometo de Cetrimônio	30
A3	Brometo de Cetrimônio	50
A4	Brometo de Cetrimônio	50
A5	Brometo de Cetrimônio	80
A6	Brometo de Cetrimônio	80
A7	Brometo de Cetrimônio	100
A8	Brometo de Cetrimônio	100
B1	Cloreto de Benzalcônio	30
B2	Cloreto de Benzalcônio	30
B3	Cloreto de Benzalcônio	50
B4	Cloreto de Benzalcônio	50
B5	Cloreto de Benzalcônio	80
B6	Cloreto de Benzalcônio	80
B7	Cloreto de Benzalcônio	100
B8	Cloreto de Benzalcônio	100

A síntese da bentonita organofílica foi efetuada colocando-se uma suspensão contendo 100g de argila natural em 500mL de água deionizada sob agitação mecânica a 1500rpm durante 4 horas. A dispersão foi deixada em repouso por 30 minutos, e em seguida foram adicionados 500mL da solução de sal quaternário de amônio em uma das concentrações utilizadas, o sistema foi novamente colocado sob agitação por mais 4 horas.

Após esse período, o recipiente foi fechado e a suspensão deixada em repouso por 24 horas. O material obtido foi filtrado a vácuo e lavado com 2 litros de água deionizada para retirada do excesso de sal. Os aglomerados foram secos em estufa na temperatura de 60 °C e desagregados em moinho excêntrico até formação de um material pulverulento. Após isso, a argila organofílica foi passada em malha ABNT nº 200, para posterior caracterização.

### **4.2.3 Métodos de Caracterização**

Neste segmento são relatadas todas as técnicas analíticas empregadas na caracterização da bentonita Coral *in natura*, bem como das amostras de bentonita organofílica preparadas com ambos os sais de alquilamônio.

Os testes de Inchamento de Foster e de Capacidade de Troca Catiônica foram os primeiros a serem realizados com a bentonita Coral, visto que bons resultados nestes ensaios eram fator determinante para o processo de organofilização da argila ao natural. Caso contrário, uma ativação sódica da argila seria necessária para melhor eficiência do processo.

Os resultados foram favoráveis para a síntese da argila organofílica com a bentonita Coral *in natura* e, após a realização dos ensaios de organofilização, todas as amostras foram analisadas através da Difração de Raios-X (DRX). Com o resultado das análises de DRX, foram separadas duas amostras de bentonita organofílica (uma para cada sal de amônio) para realização dos demais testes de caracterização. A escolha das organofílicas foi baseada no aumento da distância interlamelar, ou seja, foram selecionadas as amostras que apresentaram um maior distanciamento de lamelas após o processo de organofilização.

#### **4.2.3.1. Índice de Inchamento de Foster**

A determinação do Índice de Inchamento de Foster é feita segundo o procedimento mostrado na Figura 10. Em uma proveta graduada de 100mL, previamente avolumada com água destilada ou solvente orgânico (para o caso de teste em bentonitas organofílicas) é adicionado 1g de amostra de argila (seca em estufa e peneirada ABNT nº 200) de forma lenta e gradual.

Após 24 horas de repouso total, sem que haja qualquer interação mecânica com o sistema, o aumento do volume da dispersão é observado. O índice de inchamento é dado pela leitura direta da escala da proveta, na unidade mL/g de argila.



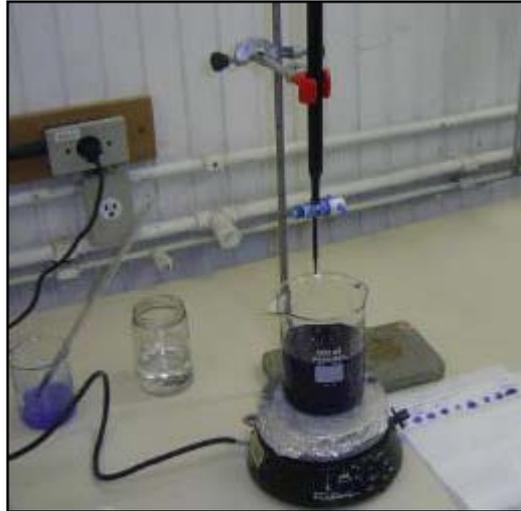
*Figura 10: Sistema para determinação do Índice de Inchamento de Foster*

Os ensaios de inchamento da bentonita Coral e das amostras de bentonita organofílica foram realizados no LABMAC, em Florianópolis (SC).

#### **4.2.3.2. Capacidade de Troca Catiônica**

O teste da capacidade de troca catiônica foi realizado somente na amostra de bentonita Coral e o resultado foi mensurado segundo o método de adsorção com azul de metileno, baseado na norma ASTM C 837 – 84 (Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay), em que o índice de CTC é calculado a partir do volume de azul de metileno adicionado à dispersão argilosa, até a obtenção visual do ponto de saturação.

Essa técnica é bastante utilizada para determinação da CTC e da superfície específica para argilas por ser rápida, simples, de baixo custo e apresentar boa reprodutibilidade. É baseada na rápida adsorção dos cátions de azul de metileno em materiais com superfície negativa quando em solução aquosa, conforme a Figura 11.



*Figura 11: Ensaio de CTC com adsorção de azul de metileno*

O mecanismo de troca neste caso é irreversível e desacelera à medida que os sítios de troca vão sendo preenchidos pelos novos cátions e o ensaio é realizado de acordo com as seguintes etapas:

- Preparo de uma dispersão de 2 g da bentonita Coral (previamente seca) em 300 g de água destilada;
- Ajuste do pH da suspensão de argila com ácido sulfúrico 0,1N até a obtenção de valores na faixa de 2,5 a 3,8;
- Após estabelecido o pH, a suspensão é mantida em agitação e é feita a adição de 5mL de uma solução de azul de metileno 0,01N em intervalos de 2 minutos;
- Antes de cada adição com azul de metileno, uma pequena alíquota da mistura é retirada e disposta sobre um papel-filtro, onde se encontra o registro do volume correspondente;
- O procedimento é repetido até que se observe a formação de uma auréola azul clara ao redor da gota, de contorno bem definido e diâmetro constante em pelo menos três das próximas medidas, caracterizando que o ponto final foi atingido;

A capacidade de troca catiônica da amostra é calculada pela seguinte fórmula:

$$CTC[meq/100g] = \frac{V}{m} \quad (1)$$

Em que:

CTC [meq/100g] = Capacidade de Troca Catiônica;

V [mL] = Volume da solução de azul de metileno adicionada até o ponto final;

m [g] = massa da argila utilizada.

O ensaio de CTC pela técnica de adsorção com azul de metileno da bentonita Coral foi realizado no LABMAC, em Florianópolis (SC). Uma amostra da bentonita Coral também foi enviada para o Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais – LDCM, do Centro de Tecnologia em Materiais (CTCmat) do SENAI-SC localizado na cidade de Criciúma, SC, para realização do ensaio de determinação da capacidade de troca catiônica por espectrometria de absorção atômica, segundo PR-CRI-106.

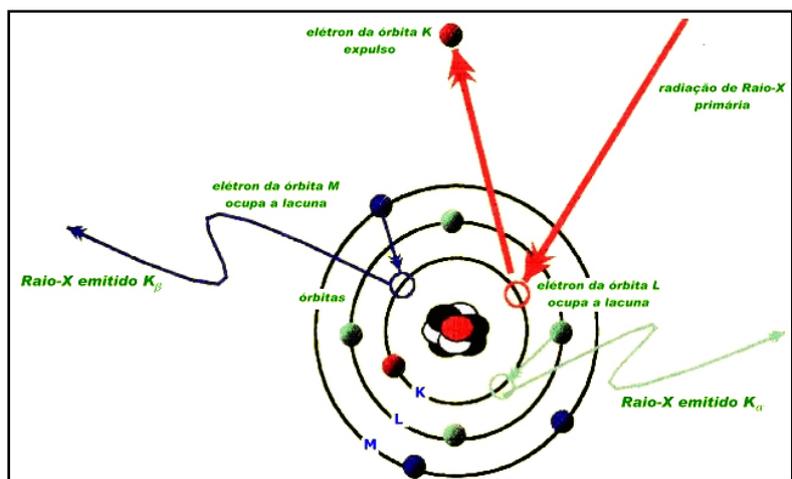
#### **4.2.3.3. Fluorescência de Raios-X**

A Fluorescência de Raios-X (FRX) é uma técnica analítica bem estabelecida para estimar a composição química de diversos materiais, dentre eles, rochas e sedimentos.

A identificação e quantificação dos elementos químicos presentes na amostra é feita sob a forma de óxidos e os resultados são apresentados em dados de porcentagem relativa, fornecendo teores dos elementos de traços até a totalidade (WELTJE e TJALLINGII, 2008).

É uma das mais importantes ferramentas para a análise química, pois é capaz de identificar praticamente todos os elementos químicos (de Z=4 – Berílio, a Z=92 – Urânio) podendo ser aplicada em diversos tipos de amostras, incluindo as de estado sólido e líquido, sem a necessidade de um tratamento exaustivo para a preparação das matrizes e, ainda, oferecendo a vantagem de ser um método analítico não destrutivo. Em contrapartida, a técnica não informa como o elemento está combinado nem em que fase se encontra.

A técnica baseia-se na emissão de raios-X que são absorvidos pelos átomos que, por sua vez, ficam momentaneamente excitados. Após esse processo praticamente instantâneo os átomos liberam a energia recebida voltando ao seu estado fundamental e emitindo fluorescência, que é proporcionada pela ocupação da vacância eletrônica por um elétron de uma camada superior (Figura 12).



*Figura 12: Fluorescência em nível atômico*

Os raios-X emitidos pelos átomos possuem um brilho característico para cada elemento e a intensidade dessa fluorescência é proporcional à concentração do elemento na amostra (SCHMIDT *et al.*, 1999).

Os ensaios de Fluorescência de Raios-X foram realizados em um Espectrômetro da marca Philips, modelo – PW 2400, do Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR), Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR), em Curitiba (PR), com as amostras no formato de pastilhas fundidas.

#### **4.2.3.4. Difração de Raios-X**

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a Difração de Raios-X (DRX) é a mais indicada para extrair dados de materiais cristalinos, sendo amplamente utilizada na determinação das fases mineralógicas presentes em argilas. Isto é possível, pois a estrutura dos argilominerais é ordenada na forma de planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos curtos comprimentos de onda dos raios-X.

Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração, ou seja, a estrutura cristalina funciona como uma rede de difração tridimensional na qual os fótons são desviados para todas as direções. A interferência no espalhamento dos raios-x pode ser destrutiva, que resulta nos mínimos de intensidade, ou construtiva, ocorrendo os máximos de intensidade, como mostra a Figura 13.

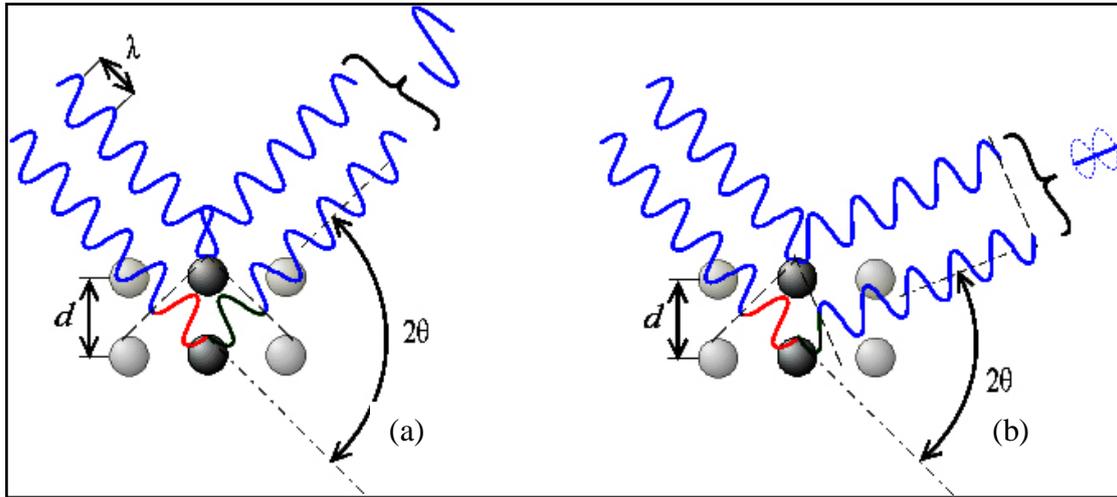


Figura 13: Espalhamento de raios-X (a) construtivo e (b) destrutivo.

A lei de Bragg permite estudar a direção das difrações de raios-x, quando a incidência dos fótons na superfície da estrutura cristalina produz interferências construtivas. Para isso, dois feixes de raios-X, paralelos entre si, devem incidir sobre dois planos também paralelos, separados por uma distância  $2d\text{sen}\theta$  e a diferença do caminho percorrido ser um número inteiro de comprimento de onda da radiação  $\lambda$  (Figura 14).

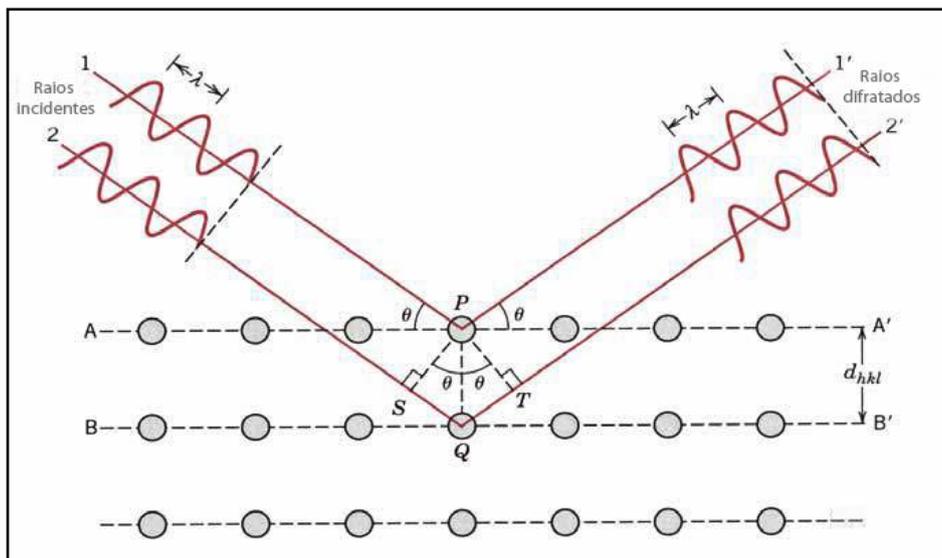


Figura 14: Difração de raios-X em estrutura cristalina

Matematicamente, a Lei de Bragg é representada por:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (2)$$

Em que,  $n$  é a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X,  $d$  é a distância interplanar do cristal e  $\theta$  é o ângulo de difração (ALBERS *et al.*, 2002).

Os difratogramas gerados podem ser interpretados com base em padrões internos, padrões externos, largura do pico, etc., mas nas amostras em pó o resultado apresenta um conjunto de reflexões nos quais parâmetros de rede e as intensidades relativas são únicos para cada substância cristalina. Essa propriedade permite identificar uma substância, comparando com o difratograma com o de outra substância conhecida (difratograma padrão) (OUHADIA e YONGB, 2003).

Dentre os diversos planos que podem ser definidos, o plano cristalográfico (001) é o mais importante para a ciência e tecnologia de argilas e argilominerais, visto que fornece a reflexão basal característica de cada grupo de argilomineral. Montmorilonitas, por exemplo, pertencem ao grupo de argilominerais com distância interplanar basal entre 12 e 15Å. Assim, a técnica de DRX permite uma rápida identificação e classificação experimental dos principais grupos existentes, bem como o aumento do distanciamento causado pela incorporação na estrutura do argilomineral dos sais de alquilamônio, como ocorre na síntese das argilas organofílicas (SOUZA SANTOS, 1989, p. 265 – 266).

Características como a rapidez e a não destruição das amostras tornam a difração de raios-X uma técnica versátil na caracterização de outros diversos materiais, limitando-se apenas quanto a materiais pouco ou não-cristalinos (ALBERS *et al.*, 2002).

As medidas de DRX da bentonita Coral e de todas as amostras de bentonita organofílica sintetizadas foram realizadas com irradiações variando de 5 a 25° 2 $\theta$ , com intervalo de 0,05 ° 2 $\theta$  para cada 1s, em um aparelho da marca PanAnalytical, modelo – X’pert PRO Multi-Purpose com radiação Cu K $\alpha$   $\lambda=1,5418\text{Å}$  a 40 kV e 30 mA, pertencente ao Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX) do Departamento de Física da UFSC, em Florianópolis (SC).

#### **4.2.3.5. Análise da Distribuição do Tamanho de Partículas**

Todos os solos, em sua fase sólida, contêm partículas de diferentes tamanhos e em proporções variadas. A determinação do tamanho das partículas e suas respectivas porcentagens de ocorrência permitem obter a função distribuição de partículas do solo e é denominada distribuição do tamanho de partícula.

A análise do tamanho de partícula tem papel importante na caracterização de uma argila, visto que tem relação direta com a composição mineralógica, fator variável de acordo

com as condições e períodos de formação do material; já nas aplicações tecnológicas os testes de distribuição do tamanho de partículas realizados nos sedimentos argilosos possibilitam uma homogeneização do material que acarreta em melhor qualidade e valor agregado do produto final (SILVA *et al.*, 2004 *apud* VIEIRA *et al.*, 2007)

A fração argila está associada às partículas com tamanho inferior a 2 $\mu$ m, tamanho característico dos argilominerais, sendo a fração com maior tamanho de partículas, geralmente, formada por componentes denominados impurezas, como quartzo (areias e siltes), feldspatos, carbonatos e matéria orgânica (VIEIRA *et al.*, 2005).

Os argilominerais são responsáveis pela plasticidade, que é uma propriedade tecnológica essencial na indústria cerâmica, pois possibilita o emprego de diversas técnicas de conformação, permitindo a obtenção de peças com formatos geométricos variados e com resistência mecânica adequada para o manuseio. Na fabricação da cerâmica vermelha, por exemplo, são utilizadas na composição da massa somente argilas, para evitar problemas de processamento e inconstância das propriedades finais requeridas ao produto. A separação da fase argila por tamanho de partícula é indispensável para aplicações onde são necessárias as características de elevada área superficial, típica dos minerais constituintes da fração argila (VIEIRA *et al.*, 2007).

Para a síntese de nanocompósitos, esse processo de purificação objetiva, além da eliminação dos acessórios (quartzo, matéria orgânica, etc.), a separação das fases de outros argilominerais, tais como: a caulinita e illita, no intuito de obter argilas com dimensões nanométricas (RODRIGUES *et al.*, 2007).

As distribuições de tamanho de partículas dos materiais com maior granulação (areias e pedregulhos) são obtidas através do processo de peneiramento de uma amostra seca em estufa, enquanto que, para argilas, se utiliza a sedimentação dos sólidos no meio líquido. Para sólidos com partículas tanto na fração grossa (areia) quanto na fração fina (argilas) se torna necessária a análise do tamanho de partícula conjunta.

As amostras da bentonita Coral e das bentonitas organofílicas foram dispersas em água até atingir a obscuridade de 15% (definida pelo índice de refração do material), após a total dispersão a amostra passa por uma célula de quartzo na qual é incidido o laser, que após ser difratado, gera os resultados da distribuição de partículas do material.

As análises de distribuição do tamanho de partículas da bentonita Coral e das amostras de bentonita organofílica foram realizadas no equipamento da marca CILAS, modelo 1064, pertencente ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LCM), situado no Instituto

de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas (IPAT), da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), localizada em Criciúma, SC.

#### **4.2.3.6. Análise Termogravimétrica**

Em uma análise termogravimétrica (TG), a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral linearmente com o tempo). Um gráfico de massa ou do percentual da massa em função do tempo é chamado *termograma* ou *curva de decomposição térmica*.

Os instrumentos comerciais modernos para termogravimetria consistem de uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás de purga de modo a fornecer uma atmosfera inerte (ou reativa) e um computador para o controle, aquisição e apresentação de dados.

A caracterização térmica de uma substância aquecida a temperaturas elevadas por meio das técnicas termogravimétricas fornece informações a respeito da cinética e variações de entalpia de reações de decomposição (que aparecem como picos em sentidos opostos para reações endotérmicas ou exotérmicas), composição química de produtos intermediários, estabilidade térmica, temperaturas de transições de fases e calores de reação (SKOOG *et al.*, 2002, p. 705-706).

Os ensaios termogravimétricos foram realizados em uma faixa de temperatura de 20 a 700 °C a uma taxa de 20°C/min. As análises térmicas da bentonita Coral e das amostras de bentonita organofílica foram realizadas em um analisador térmico da marca TA Instruments, modelo TGA Q 500 pertencente ao LDCM, do CTCmat, no SENAI-SC de Criciúma, SC.

#### **4.2.3.7. Espectrometria no Infravermelho**

A radiação infravermelha (IV) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade está situada entre a faixa de comprimento de onda de 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup>, região onde aparecem as bandas mais características dos compostos químicos orgânicos.

As moléculas orgânicas absorvem a radiação no infravermelho em frequências inferiores a 100 cm<sup>-1</sup>, convertendo-a em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado, e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em

uma série de linhas separadas. Já a absorção da radiação no infravermelho em frequências de  $10.000\text{ cm}^{-1}$  a  $100\text{ cm}^{-1}$  faz com que as moléculas orgânicas convertam-na em energia de vibração molecular. O processo de absorção também é quantizado, mas o espectro de vibração das moléculas é constituído de uma série de bandas.

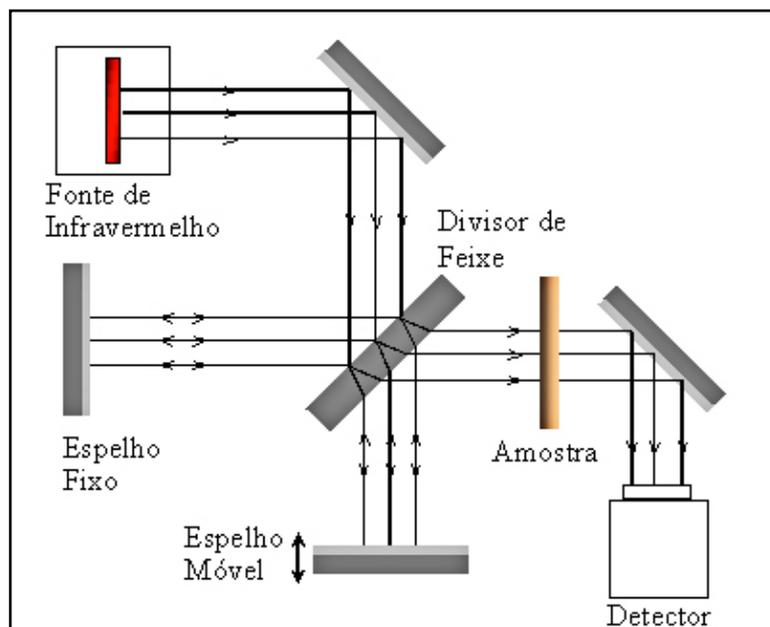
As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorvância (A) e as vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e deformações angulares.

Nos resultados da espectrometria no infravermelho, mesmo uma molécula simples pode ter como resultado um espectro bastante complexo. Dá-se, então, a importância da correlação pico a pico entre espectros de uma substância desconhecida e de uma substância padrão.

O espectro de infravermelho é característico da molécula como um todo. Porém, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença dessas bandas características que permite ao usuário da técnica a obtenção de informações referentes à estrutura da molécula através do exame do espectro e da consulta a tabelas.

Os espectrofotômetros de infravermelho, durante muitos anos, utilizaram um feixe de luz infravermelha através da amostra, tendo a radiação varrida por dispersão na rede de difração. O resultado era obtido pela rotação da rede de difração e as áreas de absorção eram detectadas e lançadas em gráficos das frequências contra as intensidades.

Nos últimos anos a espectrometria com transformadas de Fourier (FT-IR) se desenvolveu e apresenta várias vantagens sobre os instrumentos de dispersão, tais como: uma maior rapidez na análise, apresentar dados com conversão digital, dispensar o uso de monocromador e a facilidade na manipulação dos resultados (Figura 15).



**Figura 15: Espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier**

Com esse instrumento, a radiação contendo todos os comprimentos de onda de interesse é separada por dois feixes, um deles permanece fixo e o outro é móvel. A transformação de Fourier em posições sucessivas do espelho dá origem ao espectro completo de infravermelho (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

Em bentonitas orgânicas o espectro de infravermelho apresenta bandas características das moléculas do sal de alquilamônio utilizado no processo de organofilização. Para a realização dos ensaios de infravermelho 5% em massa das amostras de bentonita Coral e das bentonitas organofílicas foram previamente prensadas (60KN) com 95% em massa de KBr na forma de pastilhas e os espectros foram gerados na região de  $4000$  a  $750\text{cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas no espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21 com transformada de Fourier do Laboratório de Materiais da UNESC, Criciúma, SC.

#### **4.2.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite a observação e caracterização de diversos materiais (orgânicos e inorgânicos) sólidos em escala micrométrica ( $\mu\text{m}$ ) e nanométrica (nm). O microscópio de varredura eletrônica é amplamente utilizado na investigação da microestrutura superficial de materiais como metais, polímeros, vidros e cerâmicos, sendo utilizado também para fazer a análise química elementar da amostra em observação quando o aparelho possui uma microsonda acoplada.

Nas análises de MEV a superfície a ser observada é irradiada por um feixe fino de elétrons e como resultado da sua interação com a amostra, uma série de radiações são emitidas como: elétrons secundários (ES), elétrons retroespalhados (ERE), raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc.

Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que a amostra é varrida pelos elétrons primários, os sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações de superfície. Os sinais dos ES fornecem imagem de topografia e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os sinais dos ERE fornecem a imagem característica da variação da composição do material. Os sinais de raios-X são característicos para cada elemento e propiciam informações qualitativas e quantitativas da composição elementar da amostra analisada, essa técnica é chamada espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX) e quantifica elementos com: número atômico (Z) maior que 11 e com fração mássica superior a 0,1% (GOLDSTEIN *et al.*, 2007, p. 2, 135 e 297).

Para analisar a superfície das amostras de argila, que são espécimes não condutores, foi necessário o recobrimento de cada amostra por uma película micrométrica de material condutor, nesse caso, o material condutor foi o metal ouro.

As imagens das superfícies da bentonita Coral e das amostras de bentonita organofílica foram geradas com ampliações de 100 a 1000 vezes e com energia de 5 e 15 kV. Os ensaios de MEV foram realizados em um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Jeol, modelo JSM – 6390 LV com sonda de EDX da marca Thermo, modelo 6733A-1NES-SN acoplada, pertencente ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, Florianópolis, SC.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo, serão apresentados os resultados dos ensaios tecnológicos e dos testes analíticos utilizados na caracterização da bentonita Coral e das amostras organofilizadas.

### **5.1. Ensaio Tecnológicos**

Como descrito anteriormente, um bom índice de inchamento e uma alta capacidade de troca catiônica da argila são indispensáveis para um processo de organofilização efetivo. No

caso de resultados desfavoráveis pode-se realizar a ativação sódica da argila, aumentando a concentração de  $\text{Na}^+$  no espaço interlamelar e, assim, melhorando estas propriedades. Os ensaios tecnológicos foram realizados na bentonita Coral conforme a metodologia apresentada no capítulo 4 desta dissertação.

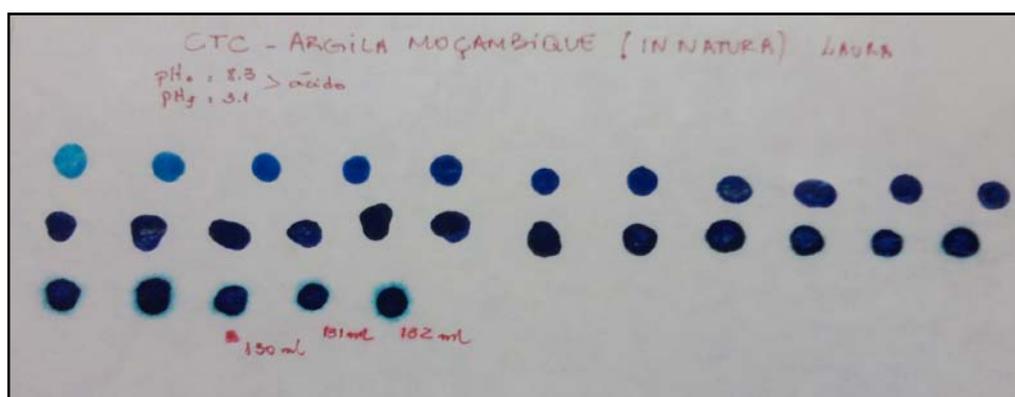
### 5.1.1. Inchamento e Capacidade de Troca Catiônica da Bentonita Coral

Segundo SOUZA SANTOS (1989) o inchamento é atribuído à hidratação dos cátions interlamelares e comprova o predomínio da fase esmectita na composição da argila. O Índice de Inchamento de Foster para a bentonita Coral em água está ilustrado na Figura 16. O resultado apresentado foi de 7,0mL/g de argila – valor considerado como inchamento médio.



*Figura 16: Inchamento da bentonita Coral em água*

Com relação à capacidade de troca catiônica, pode-se observar o ponto final, caracterizado pela formação da auréola azul mais clara, após a adição de 130mL da solução de azul de metileno (Figura 17).



*Figura 17: Resultado da CTC por adsorção de azul de metileno*

O resultado da CTC para bentonita Coral foi de 65,00meq/100g de argila – valor considerado bom para uma bentonita sem ativação prévia.

Diferentemente do ensaio de adsorção com azul de metileno realizado no LABMAC, o resultado da CTC obtido pela análise de espectrometria de absorção atômica apresenta a capacidade máxima de troca para cada cátion separadamente, como descrito na Tabela 4.

*Tabela 4: Resultado da CTC por espectrometria de absorção atômica*

Cátions	CTC (meq/100g de argila)
Na <sup>+</sup>	31,90
Mg <sup>2+</sup>	24,06
Ca <sup>2+</sup>	11,00
K <sup>+</sup>	0,57
<b>Total</b>	<b>67,53</b>

O cátion que apresentou maior capacidade de troca catiônica foi o Na<sup>+</sup>, que faz ligações mais fracas, seguido do Mg<sup>2+</sup> e do Ca<sup>2+</sup>, e a capacidade de troca catiônica total foi de 67,53meq/100g de argila, valor bem próximo do encontrado com o ensaio de adsorção e dentro da faixa apresentada por esmectitas (40 a 150meq/100g de argila).

Os resultados de inchamento e de CTC da bentonita Coral foram considerados bons para uma argila *in natura* e comprovaram sua viabilidade para processo de organofilização nestas condições, descartando a etapa de ativação com íons de Na<sup>+</sup>.

## **5.2. Técnicas de Caracterização**

Neste subcapítulo, serão apresentados os resultados das técnicas de caracterização aplicadas na bentonita Coral e nas amostras já organofilizadas.

### **5.2.1. Análise Química por Fluorescência de Raios-X**

Como comentado na metodologia experimental, a análise química da bentonita Coral foi feita a partir da técnica de FRX. Para uma melhor interpretação, os resultados são

apresentados na Tabela 5 juntamente com a análise química de duas bentonitas comerciais, segundo dados de ARANHA e COELHO (2003):

- Bentonita Chocolate: proveniente da Paraíba e submetida a um tratamento de ativação alcalina para torná-la sódica, é a bentonita comercial mais importante do Brasil;
- Bentonita de Wyoming: Oriunda da região de Wyoming, EUA, é considerada a bentonita sódica natural mais importante do Mundo.

*Tabela 5: Análise química da bentonita Coral e outras comerciais (Fonte: Aranha e Oliveira, 2003)*

Amostra	Constituintes (% em massa)										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.F.
Coral	71,3	10,8	3,08	0,39	0,23	1,05	2,57	0,01	0,19	0,02	10,41
Chocolate, PB*	54,3	15,8	10,4	0,63	0,42	0,75	2,80	0,01	0,80	0,23	12,7
Wyoming, EUA*	65,3	15,9	3,50	1,20	0,45	1,80	2,10	0,05	0,14	0,09	9,80

A bentonita Coral de Moçambique apresenta composição química característica de uma argila naturalmente sódica. O alto teor de sílica é devido, principalmente, à elevada quantidade de sílica livre presente na amostra, proveniente da fase de quartzo, que será observada à frente com a análise mineralógica. Com relação à porcentagem de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, percebe-se que a bentonita Coral é pouco aluminosa, não sendo considerada como material refratário (SOUZA SANTOS, 1989, p. 216).

O alto valor de perda ao fogo é referente às moléculas de água intercaladas no espaço interlamelar e às hidroxilas presentes no argilomineral. Também pode estar relacionado ao elevado teor de sílica livre e à quantidade de matéria orgânica, que neste caso é considerada maior na bentonita Coral do que nas bentonitas comerciais. Quanto ao teor de ferro da bentonita de Moçambique, o valor apresentado é baixo, fato já esperado devido à coloração branca da amostra.

Os altos teores de sódio indicam uma maior substituição isomórfica na estrutura do argilomineral, corroborando em uma maior carga nas lamelas e com isso, alta concentração de cátions interplanares para obtenção do equilíbrio das cargas. A bentonita Chocolate, mesmo tendo sido previamente ativada com íons Na<sup>+</sup>, ainda possui valor do teor de sódio abaixo do apresentado pela bentonita Coral *in natura*.

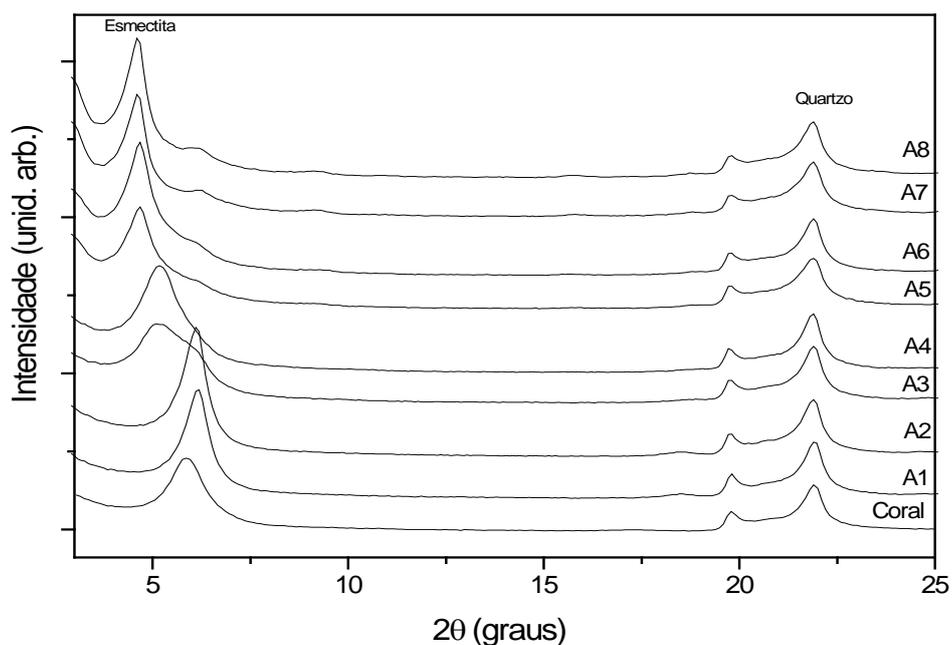
O alto teor de magnésio e o baixo teor de cálcio são referentes às características geológicas da bentonita Coral, o magnésio e o cálcio estão localizados nas galerias do argilomineral (MUCHANGOS, 2006).

É conveniente destacar a limitação do uso da fluorescência de raios-X na caracterização de uma argila e salientar a importância das outras técnicas na caracterização química e mineralógica do material.

### 5.2.2. Análise Mineralógica por Difração de Raios-X

A análise mineralógica por DRX foi realizada na bentonita Coral e nas 16 amostras organofilizadas, pois esta técnica, além de confirmar o caráter predominante da fase esmectítica, também mostrou informações referentes às alterações no valor do distanciamento interplanar, fato que comprova a incorporação dos sais quaternários de amônio entre as lamelas do argilomineral.

Os difratogramas das amostras organofilizadas com o sal Brometo de Cetrimônio são apresentados na Figura 18, juntamente com resultado da bentonita Coral para uma melhor visualização da variação do distanciamento basal com o processo de organofilização.

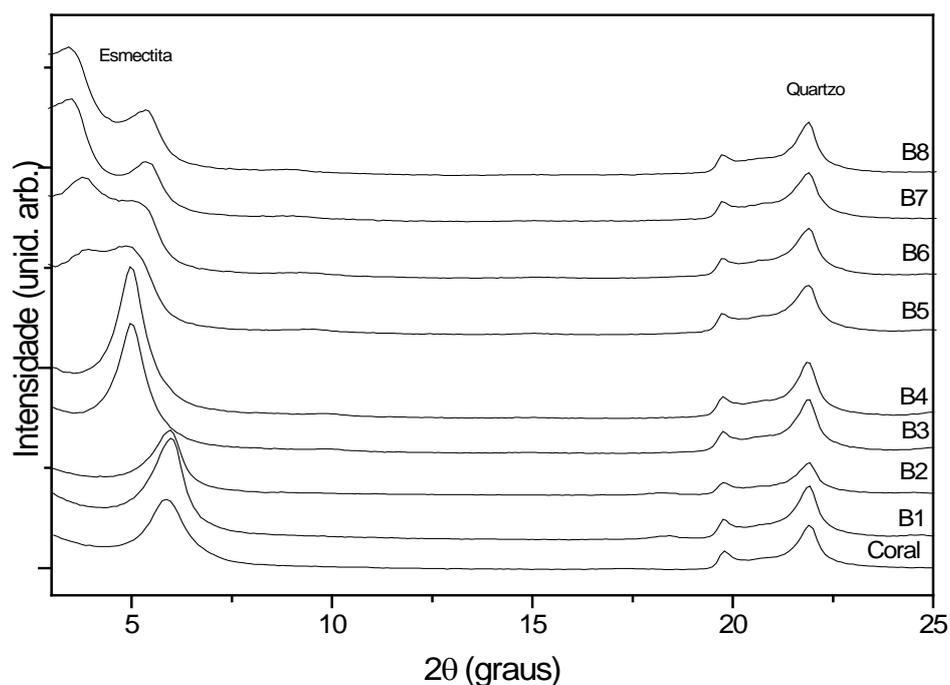


*Figura 18: Difratogramas de raios-X das amostras organofilizadas com Brometo de Cetrimônio e da bentonita Coral (ver Tabela 3)*

Como mostram os difratogramas, o pico referente à fase de esmectita vai sendo deslocado para a esquerda à medida que a organofilização é feita com soluções mais concentradas de Brometo de Cetrimônio, indicando que o distanciamento basal aumenta com o aumento da concentração do sal, com exceção das amostras preparadas com concentração de 30meq/100g de argila. Supõe-se que em baixas concentrações as moléculas do sal de alquilamônio não conseguem entrar na galeria do argilomineral e estando a argila em solução já existe a perda de cátions de  $\text{Na}^+$ , fato este que ocasiona uma pequena diminuição do distanciamento na referida concentração.

A estrutura molecular do Brometo de Cetrimônio conta com uma cadeia de 12 carbonos – por tratar-se de uma cadeia longa, a incorporação das moléculas nos espaços interlamelares é ordenada, preservando a estrutura do retículo cristalino mesmo quando a argila foi submetida ao processo de organofilização com uma alta concentração de sal de alquilamônio.

Já os difratogramas das amostras organofilizadas com o Cloreto de Benzalcônio (Figura 19), mostram uma desestruturação do retículo cristalino quando usada a concentração de 100meq do sal.



*Figura 19: Difratogramas de raios-X das amostras organofilizadas com Cloreto de Benzalcônio e da bentonita Coral (ver Tabela 3)*

Isso se deve ao fato de que o Cloreto de Benzalcônio possui uma estrutura molecular indefinida, podendo contar cadeias de 8 a 18 carbonos (XUE *et al.*, 2004), predominando moléculas com 12 e 14 nas formas mais puras do reagente – este fato mais a presença do anel benzênico em sua parte polar fazem com que as moléculas do sal tenham maior dificuldade em se acomodar no espaço interlamelar do argilomineral, provocando a desordem do retículo cristalino.

Porém, o deslocamento do pico de montmorilonita comprova a organofilização das amostras. A distância basal foi calculada para todas as argilas – com exceção das amostras B5, B6, B7, B8, devido ao colapso estrutural – no intuito de selecionar as amostras com melhor distanciamento para realização das demais análises de caracterização.

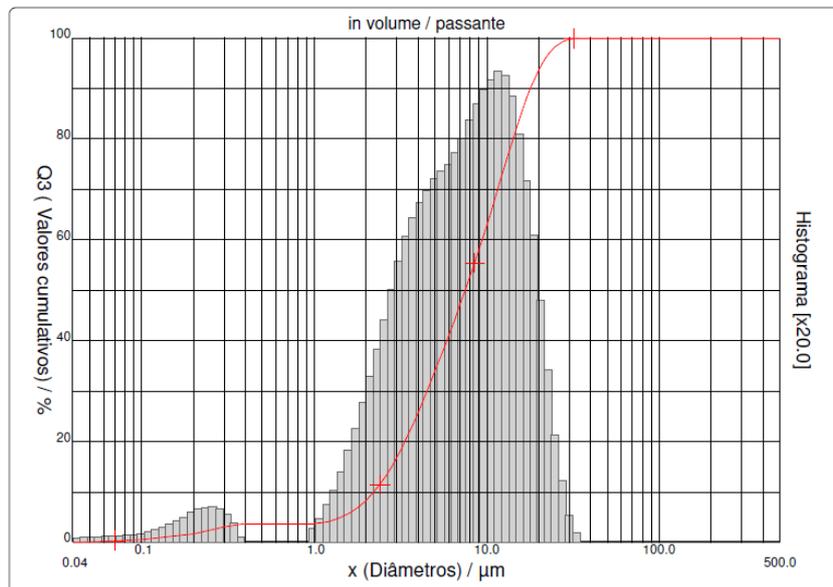
*Tabela 6: Distâncias interlamelares das amostras de argila*

Amostra	Distância Interlamelar (Å)
Coral	15,17
A1	14,40
A2	14,52
A3	17,30
A4	17,14
A5	18,78
A6	18,95
A7	19,15
A8	19,15
B1	14,72
B2	14,72
B3	17,62
B4	17,80

A bentonita Coral apresentou um valor de distanciamento do plano (001) = 15,17Å, característico dos argilominerais esmectíticos, e as amostras selecionadas para as próximas etapas de caracterização foram a A6 (80 meq de Brometo de Cetrimônio) e a B4 (50 meq de Cloreto de Benzalcônio) por apresentarem valores de distanciamento basal altos utilizando concentrações de sal dentro da capacidade de troca catiônica da amostra de bentonita Coral natural.

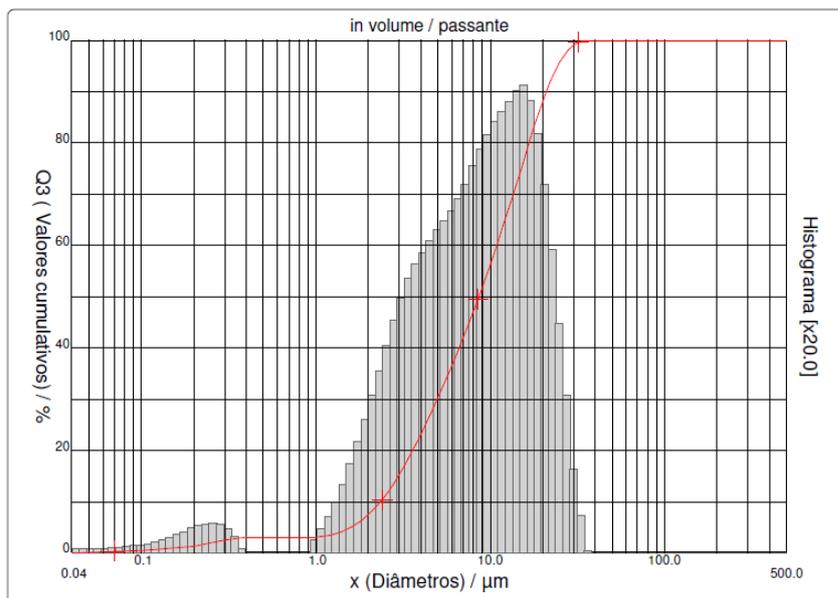
### 5.2.3. Análise da distribuição do tamanho de partículas

A Figura 20 apresenta a distribuição de tamanho de partículas da bentonita Coral. As partículas apresentam um diâmetro médio de  $8,94\mu\text{m}$ , sendo que 10% possuem diâmetro menor do que  $2,21\mu\text{m}$ , 50% encontram-se abaixo de  $7,51\mu\text{m}$  e 90% têm diâmetro menor do que  $17,97\mu\text{m}$ .



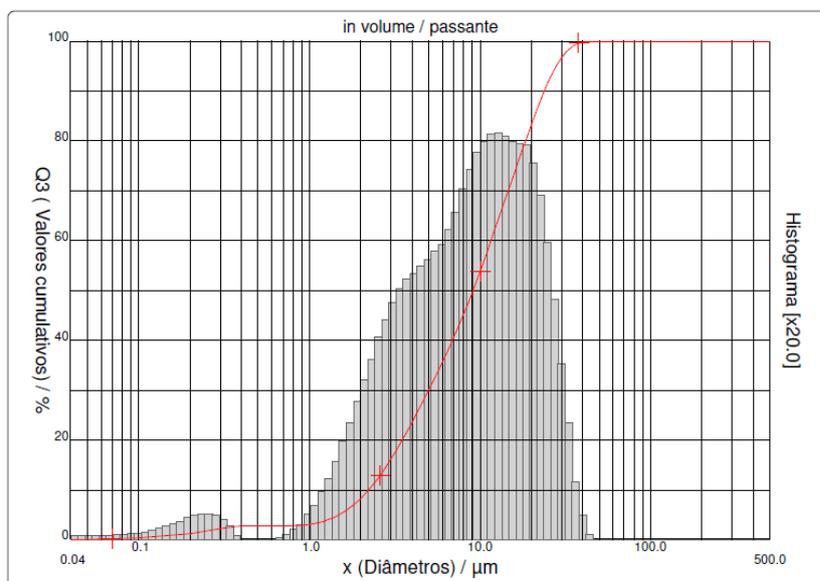
*Figura 20: Curva de distribuição do tamanho de partículas da bentonita Coral*

O resultado da análise do tamanho de partículas da amostra organofílica A6 é apresentado na Figura 21. A bentonita orgânica sintetizada com 80meq de Brometo de Cetrimônio apresenta diâmetro médio de partículas de  $10,29\mu\text{m}$ , em que, 10% possuem diâmetro menor do que  $2,34\mu\text{m}$ , 50% encontram-se abaixo de  $8,62\mu\text{m}$  e 90% têm diâmetro menor do que  $20,99\mu\text{m}$ .



**Figura 21: Curva de distribuição do tamanho de partículas da bentonita organofílica A6**

A Figura 22 apresenta a análise do tamanho de partículas da amostra organofílica B4. A bentonita orgânica sintetizada com 50meq de Cloreto de Benzalcônio apresenta diâmetro médio de partículas de 11,23 $\mu\text{m}$ , sendo que, 10% possuem diâmetro menor do que 2,23 $\mu\text{m}$ , 50% encontram-se abaixo de 9,10 $\mu\text{m}$  e 90% têm diâmetro menor do que 23,87 $\mu\text{m}$ .

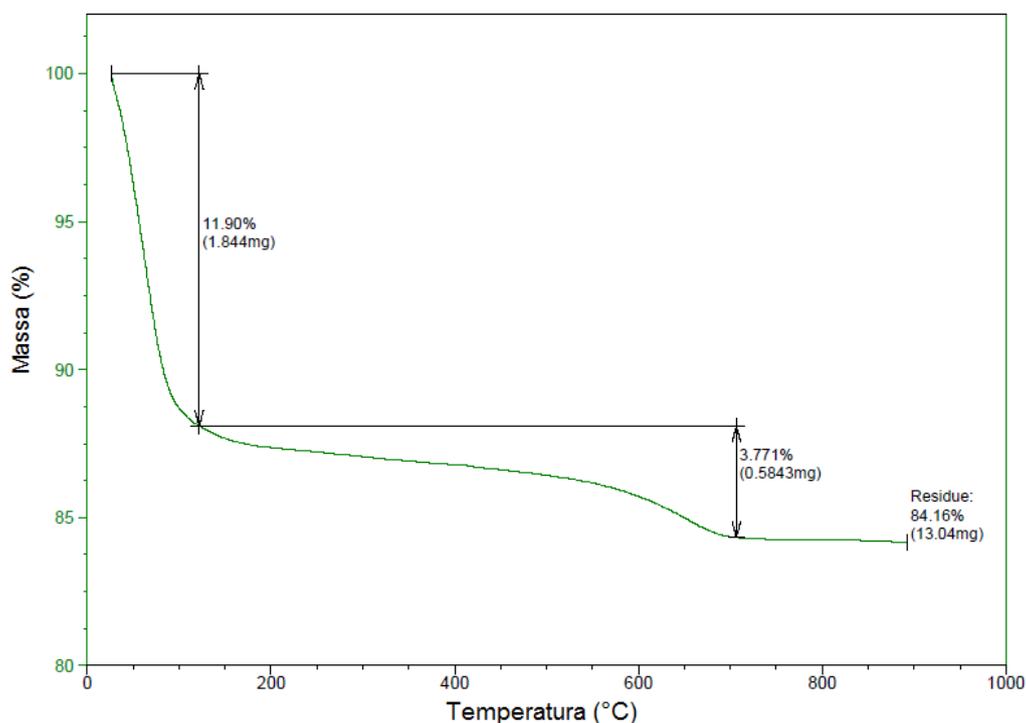


**Figura 22: Curva de distribuição do tamanho de partículas da bentonita organofílica B4**

As amostras orgânicas apresentaram um tamanho de partícula maior do que o da bentonita Coral, aumento que pode ser interpretado pela formação de aglomerados após a organofilização. Uma melhor interpretação deste fato poderá ser feita através dos resultados de microscopia eletrônica de varredura das três amostras.

#### 5.2.4. Análise Termogravimétrica

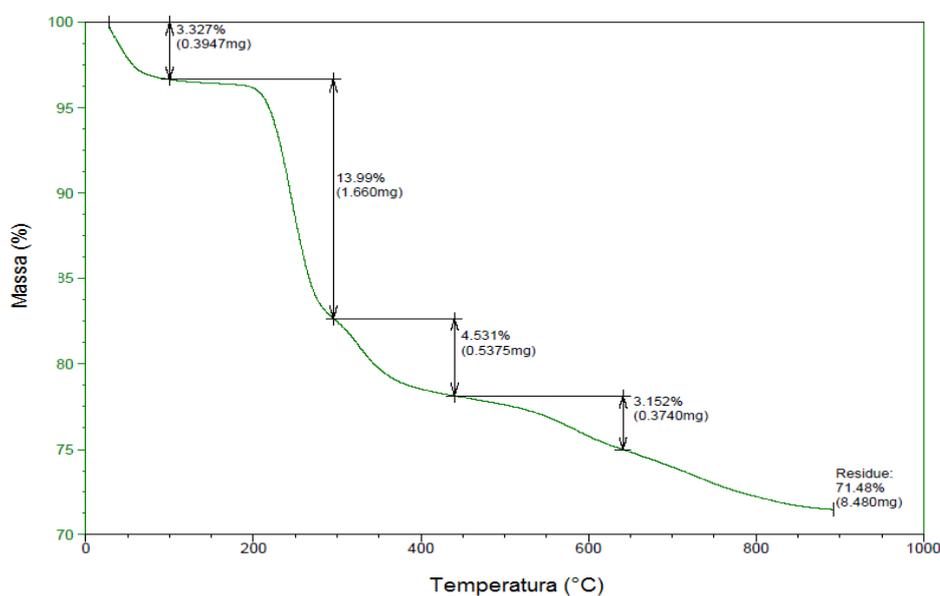
Na amostra de bentonita Coral o resultado da análise termogravimétrica mostra uma intensa perda de massa em 130°C, indicando a perda da água adsorvida. Próximo a 700°C é observada a perda das hidroxilas estruturais. Em montmorilonitas com excesso de Fe isso ocorre próximo a 500°C, pois também existe a perda das hidroxilas do  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , fato que não ocorreu na análise térmica da bentonita Coral que possui em sua composição baixo índice de teor de ferro. Após a temperatura de 700°C a massa permanece constante e a estrutura cristalina é preservada (Figura 23).



*Figura 23: Curva de análise termogravimétrica para amostra de bentonita Coral*

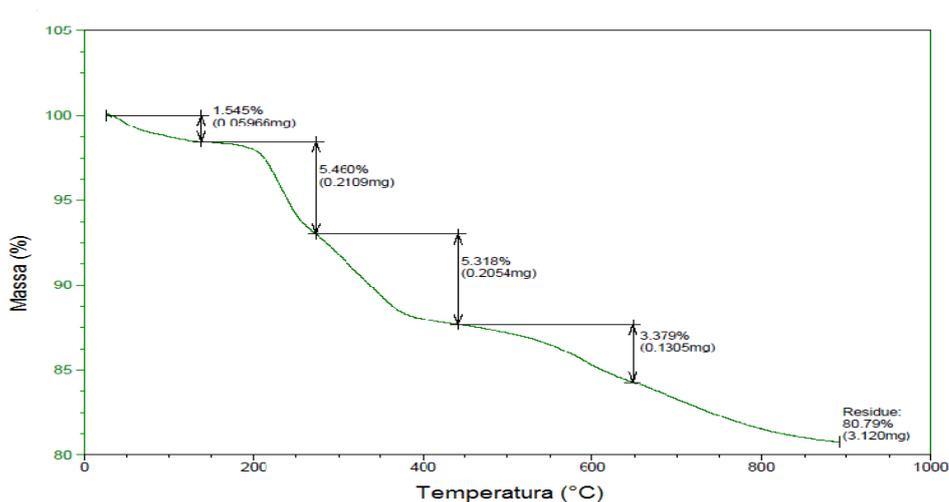
Na Figura 24, a curva de TG referente à amostra A6 apresenta uma perda de massa menos intensa em 100°C para o desprendimento da água adsorvida, comprovando o caráter hidrofóbico da argila orgânica.

A perda de massa entre 300 e 400°C é atribuído à decomposição inicial do brometo de cetrimônio. Entre 450 e 600°C é observada a perda de massa relacionada à decomposição final do sal orgânico e também a perda de massa referente à combustão do resíduo carbonoso anterior.



*Figura 24: Curva de análise termogravimétrica para amostra A6*

A bentonita organofílica B4 (Figura 25), preparada com cloreto de benzalcônio, apresenta uma curva termogravimétrica com o mesmo perfil da curva da amostra A6, a diferença está na temperatura em que ocorre a perda de massa referente à decomposição do sal.



*Figura 25: Curva de análise termogravimétrica para amostra B4*

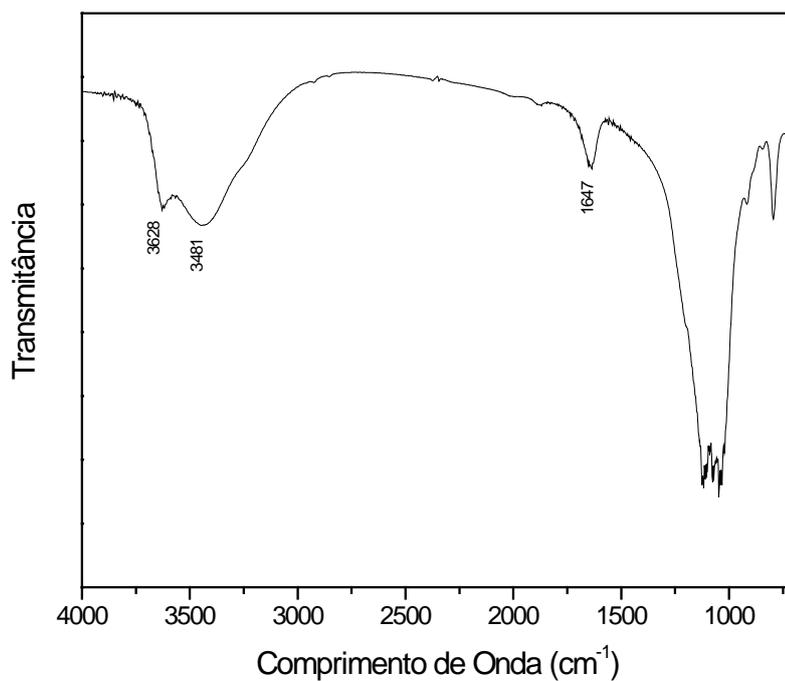
A perda de massa referente à água adsorvida também é menos intensa do que a apresentada pela bentonita natural e aparece a 130°C, provando o aumento do caráter hidrofóbico da amostra. A perda de massa atribuída à decomposição inicial do sal de alquilamônio já se inicia em 250°C – isto se deve ao fato de que o cloreto de benzalcônio possui um ponto de fusão mais baixo do que o brometo de cetrimônio.

Entre 450 e 650°C aparece à perda de massa proveniente da decomposição final do sal orgânico seguida da perda referente à combustão do resíduo carbonoso.

### **5.2.5. Análises de Espectrometria no Infravermelho com transformada de Fourier**

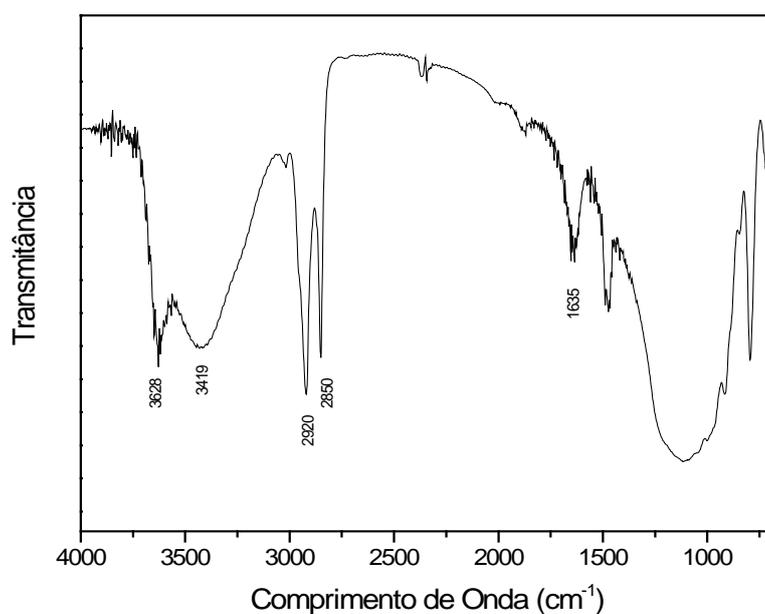
A Figura 26 mostra a análise de FT-IR realizada na bentonita Coral. Pode-se observar entre 3700 e 3200 $\text{cm}^{-1}$  as bandas características do estiramento da ligação Si-OH, grupamento presente na estrutura cristalina da montmorilonita.

Na região de 1600 $\text{cm}^{-1}$ , a banda representa água adsorvida no material, resultado de possível umidade na amostra. Entre 1100 e 830 $\text{cm}^{-1}$  os sinais são característicos do estiramento da ligação Si-O, também presente no retículo cristalino da esmectita.

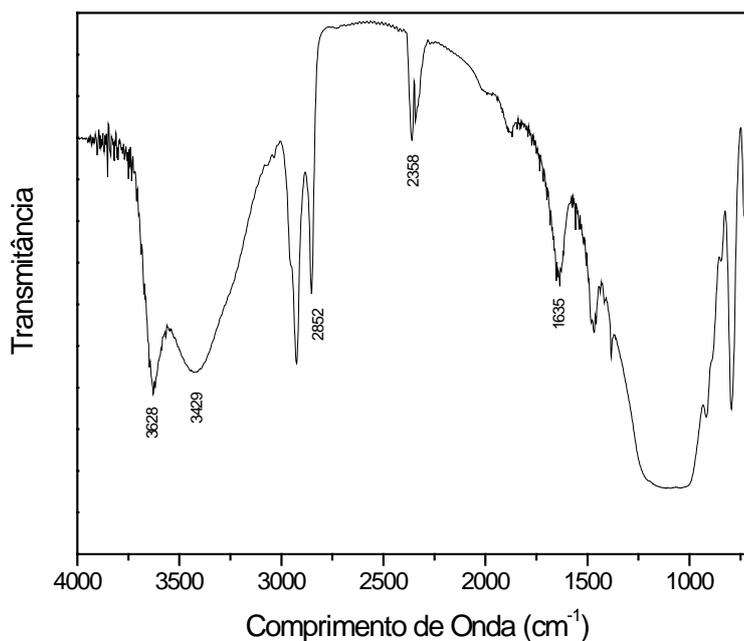


*Figura 26: Espectro de infravermelho da bentonita Coral*

O espectro das amostras organofílicas A6 e B4 são, respectivamente, representados pelas Figuras 27 e 28 e apresentam todas as bandas características das ligações presentes na estrutura da montmorilonita e do quartzo que apareceram no resultado da bentonita Coral.



*Figura 27: Espectro de infravermelho da bentonita organofílica A6*



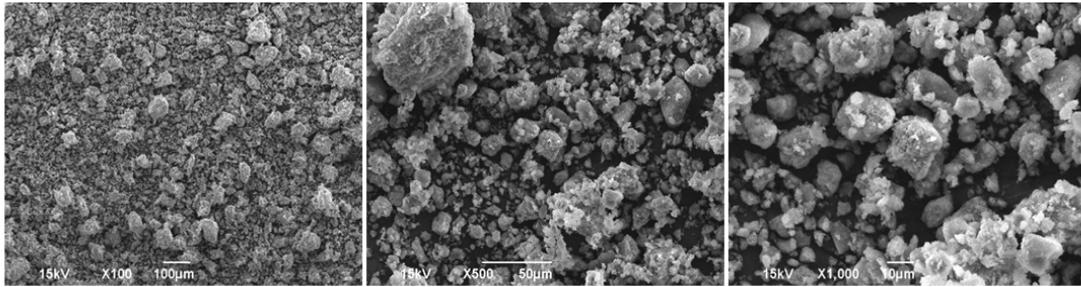
**Figura 28: Espectro de infravermelho da bentonita organofílica B4**

O que difere entre os espectros da bentonita Coral e das organofílicas é a presença do sinal entre  $2.920$  e  $2.850\text{cm}^{-1}$  que representa a deformação axial de um carbono alifático ligado à amina – que comprova a presença dos sais de alquilamônio na amostra – e o sinal próximo a  $1500\text{cm}^{-1}$  atribuído a deformação angular  $\text{CH}_3$  (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

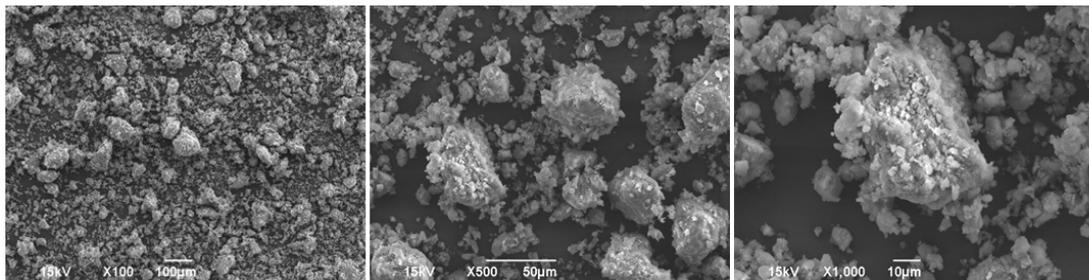
### 5.2.6. Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias com aumentos de 100, 500 e 1000 vezes das amostras Coral, A6 e B4 são representadas, respectivamente, pelas Figuras 29, 30 e 31. Com a observação dos resultados da MEV podemos verificar que as três amostras apresentam a morfologia bastante similar e tamanhos de partícula com alta irregularidade.

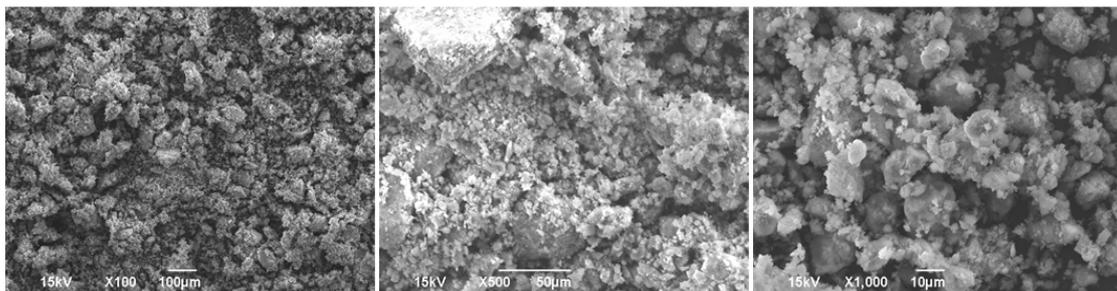
As mudanças observadas após o processo de organofilização comprovam os resultados da análise de distribuição do tamanho de partícula da sessão 5.2.3 desta dissertação: as bentonitas orgânicas possuem diâmetro maior devido à formação de aglomerados constituídos por partículas compactados.



**Figura 29: Micrografias da bentonita Coral com aumento de 100, 500 e 1000 vezes**

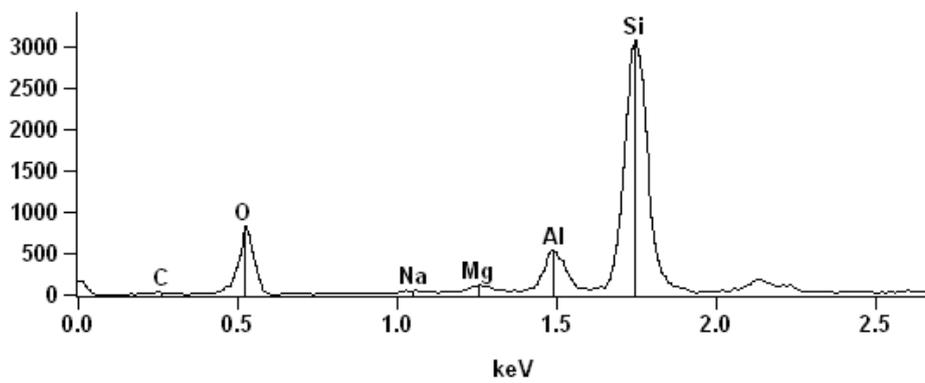


**Figura 30: Micrografias da bentonite organofílica A6 com aumento de 100, 500 e 1000 vezes**

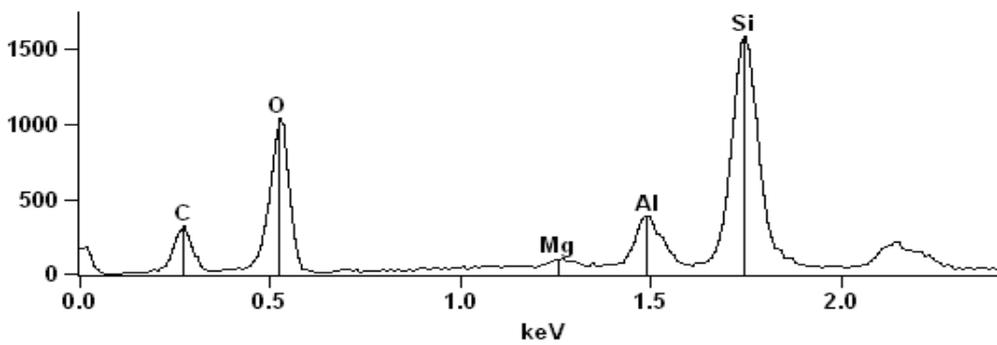


**Figura 31: Micrografias da bentonite organofílica B4 com aumento de 100, 500 e 1000 vezes**

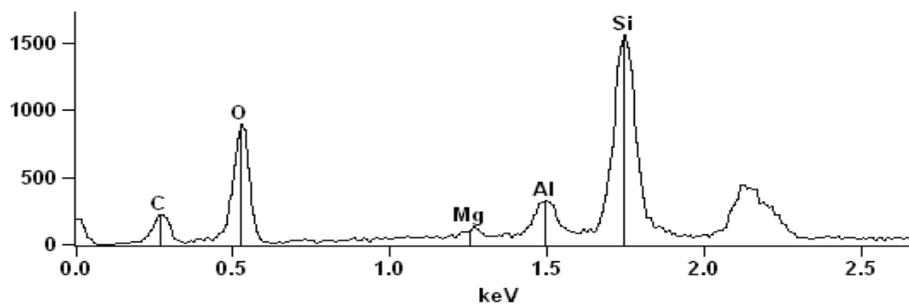
Juntamente com a microscopia eletrônica de varredura, foram feitas análises elementares pontuais das amostras de bentonite por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX). Os resultados, apresentados nas Figuras 32, 33 e 34.



*Figura 32: Análise de EDX da bentonita Coral*



*Figura 33: Análise de EDX da bentonita organofílica A6*



*Figura 34 – Análise de EDX da bentonita organofílica B4*

O resultado do EDX para bentonita Coral apresentou em sua composição Si e Al, característicos da estrutura do argilomineral esmectítico. Já nas amostras A6 e B4, além da presença de Si e Al, o sinal de carbono comprovou a incorporação do sal de alquilamônio. De acordo com essa e todas as outras técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, pode-se comprovar a síntese de bentonitas organofílicas.

## 6. CONCLUSÕES

Os ensaios iniciais realizados com a bentonita Coral de Moçambique permitiram concluir que esta argila possui excelentes capacidades de inchamento e de troca catiônica, descartando a etapa de ativação com íons de  $\text{Na}^+$  e possibilitando que o processo de organofilização fosse realizado com a argila em sua forma natural.

Os resultados das análises química e mineralógica da bentonita Coral comprovaram o caráter predominante do argilomineral esmectítico. A mudança no distanciamento basal observada nos difratogramas das amostras orgânicas, quando comparadas ao resultado da bentonita *in natura*, sugere a incorporação dos sais de alquilamônio nas galerias do argilomineral.

Com a análise de DRX também foi possível perceber que o aumento da distância interlamelar é diretamente proporcional a concentração do sal quaternário de amônio. As moléculas do brometo de cetrimônio apresentaram maior facilidade em orientar-se junto ao espaço interplanar, o que não ocorreu com o cloreto de benzalcônio que, quando utilizado em altas concentrações (80 e 100meq) provoca um desordenamento da estrutura cristalina.

Bandas características das deformações axiais do carbono ligado à amina e da deformação angular do  $\text{CH}_3$  foram observadas na análise de FT-IR e, juntamente, com as alterações na perda de massa observadas nos termogramas pode-se comprovar um efetivo processo de organofilização da bentonita Coral.

Não foram observadas alterações morfológicas substanciais nas bentonitas orgânicas, mas a irregularidade na distribuição do tamanho de partículas observada na bentonita Coral foi aumentada nas amostras orgânicas que tendem a formar aglomerados.

Contudo, o método para síntese da bentonita organofílica de Moçambique é considerado efetivo, rápido e de baixo custo, havendo possibilidade da realização de testes para sua implementação industrial como aditivo em ração animal para adsorção de micotoxinas bem como na síntese de nanocompósitos argila-polímero, materiais vastamente pesquisados na atualidade.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-WAHHAN, M. A., BACHA, H., OUESLATI, R., Efficacy of Tunisian montmorillonite for in vitro aflatoxin binding and in vivo amelioration of physiological alterations. **Applied Clay Science**, v.42, p. 151-157, 2008.

ALBERS, A. P. F., MELCHIADES, F. G., MACHADO, R., BALDO, J. B., BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios-X. **Cerâmica**, v. 48, p. 305, 2002.

ALTHER, G. R., Organically modified clay removes oil from water. **Waste Management**, v. 15, n. 08, p. 623-628, 1995.

AMORIM, L. V., FARIAS, K. V., VIANA, J. D., BARBOSA, M. I. R., PEREIRA, E., FRANÇA, K. B., LIRA, H. L., FERREIRA, H. C., Fluidos de perfuração à base de água. Parte I: Efeitos de aditivações poliméricas nas propriedades reológicas. **Cerâmica**, v. 51, p. 128-138, 2005.

AMORIM, L. V., VIANA, J. D., FARIAS, K. V., BARBOSA, M. I. R., FERREIRA, H. C., Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Revista Matéria**, v. 11, n. 1, p. 30-40, 2006.

ARANHA, I. B.; OLIVEIRA, C. H., Caracterização, Ativação e Modificação Superficial de Bentonitas Brasileiras. In: Carlos Adolpho Magalhães Baltar, Adão Benvindo da Luz (Org.). **Insumos Mineraiis para a Perfuração de Poços de Petróleo**. Cap. 2, Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), p. 21-46, 2003.

AVALOS, F., ORTIZ, J. C., ZITZUMBO, R., LÓPEZ-MANCHADO, R. V., ARROYO, M., Effect of montmorillonite intercalant structure on the cure parameters of natural rubber. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 3108-3115, 2008.

BARBANTI, D., D'ORAZIOH, M., VERSAR, P. A., The use of bentonite as a moisture regulating system 1. Study on some sorption properties of bentonites for their potential use in food technology. **Journal of Food Engineering**, v.33, p. 206, 1997.

BARBOSA, R., OLIVEIRA, A. D., MELO T. J. A., Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, v. 52, p. 264-268, 2006.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**, v.1, **Developments in Clay Science**. Amsterdam: Elsevier Science, 2006.

BREAKWELL, I. K., HOMER, J., LAWRENCE, M. A. M., McWHINNIE, W. R., Studies of organophilic clays: the distribution of quaternary ammonium compounds on clay surfaces and the role impurities. **Polyhedron**, v. 14, n. 17, p 2211-2518, 1995.

CAGLAR, B., AFSIN, B., TABAK, A., EREN, E., Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, p. 242-248, 2009.

COELHO, A. C., SOUZA SANTOS, P., Argilas Especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, 2007.

COSTA FILHO, A. P., GOMES, A. S., LUCAS, E. F., Preparação e caracterização de organobentonita modificada com lonenos alifáticos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 212-217, 2005.

DAKOVIC, A., MATIJASEVIC, S., ROTTINGHAUS, G. E., DONDUR, V., Adsorption of zearalenona by organomodified natural zeolitic tuff. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, p. 8-13, 2007.

DOPIERALA, K.; PROCHASCA, K., The effect of molecular structure on the surface properties of selected quaternary ammonium salts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 321, p. 220-226, 2008.

FALODE, O. A., EHINOLA, O. A., NEBEIFE, P. C., Evaluation of local bentonitic Clay as oil well drilling fluids in Nigeria. **Applied Clay Science**, v. 39, p. 19-27, 2008.

FENDLER, J. H., MITTAL, K. L., **Solution behavior of surfactants: theoretical and applied aspects**. New York: Plenum, 1982.

FENDLER, J. H., **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, p. 1809-1817.

FERREIRA, H. S., MARTINS, A. B., FERREIRA, H. C., NEVES, G. A., Uso da Difração de Raios-X para controle de processo de organofilização. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 1,1, p. 28-36, 2006.

FERREIRA, H. S., MENEZES, R. R., MARTINS, A. B., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C., Análise de influência do tratamento de purificação no comportamento do inchamento de argilas em meios não aquosos. **Cerâmica**, v. 54, p. 77-78, 2008.

GITIPOUR, S., BOWERS, M. T., HUFF, W., BODOCSI, A., The efficiency of modified bentonite clays for removal of aromatic organics from oily liquid wastes. **Spill Science e Technology Bulletin**, v. 4, n. 3, p. 155-164, 1997.

GOLDSTEIN, J. I., NEWBURY, D. E., ECHLIN, P., JOY, D. C., LYMAN, C. E., LIFSHIN, E., SAWYER, L., MICHAEL, J. R., **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalyses**, 3<sup>a</sup> ed., Springer Science + Business Media, LLC, 2003.

GRASSI, T. F., PIRES, P. W., BARBISAN, L. F., PAI-SILVA, M. D., SAID, R. A., CAMARGO, J. L. V., Liver lesions produced by aflatoxins in *Rana catesbeiana* (bullfrog). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 68, p. 71-78, 2007.

GRENNE-KELLY, R., The specific surface areas of montmorillonites. **Clay Minerals. Bull.**, v. 5, p. 392, 1964.

GUGGENHEIM, S., MARTIN, R. T., Definition of Clay and Clay mineral: joint report of the aipea and CMS nomenclature committees. **Clay Minerals**, v. 30, p. 257-269, 1995.

HUWIG, A., FREIMUND, S., KAPPELI, O., DUTLER, H., Mycotoxin detoxication of animal feed by different absorbents. **Toxicology Letters**, v. 122, p. 179-188, 2001.

JAYNES, W. F., ZARTMAN, R. E., HUDMANN, W. H., Aflatocin B<sub>1</sub> adsorption by clays from water and corn meal. **Applied Clay Science**, v. 36, p. 197-205, 2007.

KAHR, G., MADSEN, F. T., Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. **Applied Clay Science**, v. 9, p. 327-336, 1995.

KARNLAND, O., OLSSON, S., NILSSON, U., SELLIN, P., Experimentally determined swelling pressures and geochemical interaction of compacted Wyoming bentonite with highly alkaline solutions. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 32, p. 275-286, 2007.

KOMINE, H., Simplified evaluation for swelling characteristics of bentonites. **Engineering Geology**, v. 71, p. 265-279, 2004.

KUMAR, V., BASU, M. S., RAJENDRAN, T. P., Mycotoxin research and mycoflora in some commercially important agricultural commodities. **Crop Protection**, v. 27, p. 891-905, 2008.

LAIRD, D. A., Influence of layer charge on swelling of smectites, **Applied Clay Science**, v. 34, p. 74-87, 2006.

LEITE, I. F., RAPOSO, C. M. O., SILVA, S. M. L., Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, v. 54, p. 303-308, 2008.

LIANG, Y., CAO, W., LI, Z., WANG, Y., WU, Y., ZHANG, L., A new strategy to improve the gas barrier property of isobutylene-isoprene rubber/clay nanocompósitos. **Polymer Testing**, v. 27, p. 270-276, 2008.

LIU, L., Permeability and expansibility of sodium bentonite in dilute solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 358, p. 68-78, 2010.

MAGNOLI, A. P., TALLONE, L., ROSA, C. A. R., DALCERO, A. M., CHIACCHIERA, S. M., SANCHEZ, R. M. T., Comercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminater with aflatoxin, **Applied Clay Science**, v. 40, p. 63-71, 2008.

MALMANN, C. A., DILKIN, P., GIACOMINI, L. Z., RAUBER, R. H., **Crêterios para a sele o de um bom sequestrante para micotoxinas**. Trabalho publicado nos anais da Conferência APINCO de Ciência e Tecnologia Avícolas, p. 213-224, 2006.

MASSINGA JÚNIOR, P. H., FOCKE, W. W., PHILLIP, L. V., ATANASOVA, M., Alkyl ammonium intercalation of mozambican bentonite. **Applied Clay Science**, doi:10.1016/j.clay.2010.04.017, 2010.

MENEZES, R. R., ÁVILA JÚNIOR, M. M., SANTANA, L. N. L., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C., Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. **Cer mica**, v. 54, p. 152-159, 2008.

MENEZES, R. R., MARQUES, L. N., CAMPOS, L. A., FERREIRA, H. S., SANTANA, L. N. L., NEVES, G. A., Use of statistical design to study the influence of CMC on the rheological properties of bentonite dispersions for water-base drilling fluids. **Applied Clay Science**, doi:10.1016/j.clay.2010.03.013, 2010.

MORILLO, E. PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L., MAQUEDA, C., Mechanisms of interaction between montmorillonite and 3-aminotriazole. **Clay Minerals**, v. 26, p. 269-279, 1991.

MUCHANGOS, A. C., The mobility of rare-earth and other elements in the process of alteration of rhyolitic rocks to bentonite (Lebombo Volcanic Mountains Chain, Mozambique). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 88, p. 300-303, 2006.

OUHADIA, V. R., YONGB, R. N., Impact of clay microstructure and mass adsorption coefficient on the quantitative mineral identification by XRD analysis. **Applied Clay Science**, v. 23, p 141-148, 2003.

PAIVA, L. B., MORALES, A. R., DÍAZ, F. R. V., Argilas organofílicas; características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

PASHA, T. N., FAROOQ, M. U., KHATTAK, F. M., JABBAR, M. A., KHAN, A. D., Effectiveness of sodium bentonite and two commercial products as aflatoxin absorbents in diets for broiler chickens. **Animal Feed Science and Technology**, v. 132, p. 103-110, 2007.

PEREIRA, K. R. O., RODRIGUES, M. G. F., DÍAZ, F. R. V., Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, 2, p 01-08, 2007.

POJANAVARAPHAN, T., MAGARAPHAN, R., Prevulcanized natural rubber latex/clay aerogel nanocompósitos. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1968-1977, 2008.

RAMOS, A. J., HERNÁNDEZ, E., PLÁ-DELFINA, J. M., MERINO, M., Intestinal adsorption of zearalenona and in vitro study of non-nutritive sorbent materials. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 128, p. 129-137, 1996.

RICHARD, J. L., Some major mycotoxins and their mycotoxicoses – An overview. **Internacional Journal of Food Microbiology**, v. 119, p. 3-10, 2007.

RODRIGUES, A. W., BRASILEIRO, M. I., ARAÚJO, W. D., ARAÚJO, E. M., NEVES, G. A., MELO, T. J. A., Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I Tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 003, p. 219-227, 2007.

ROSSETTO, E., ROSA, B., PENHA, F. G., PERGHER, S. B. C., Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. **Química Nova**, v. 32, n. 8, 2009.

SALAY, E., MERCADANTE, A. Z., Mycotoxins in Brazilian corn for animal feed: occurrence and incentives for the private sector to control the level contamination. **Food Control**, v. 13, p. 87-92, 2002.

SANTOS, C. P. F., MELO, D. M. A., MELO, M. A. F., SOBRINHO, E. V., Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, v. 48, p. 308, 2002.

SCHIMIDT, F., BUENO, M. I. M. S., EINZWEILER, J., **Determinação de alguns metais em solos por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva com modelagem por redes neurais**. Proceedings of the IV Brazilian Conference on Neural Networks, p. 396-399, 1999.

SHAO, H., JIANG, L., MENG, W-D., QING, F-L., Synthesis and antimicrobial activity of a perfluoroalkyl-containing quaternary ammonium salt. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 124, p. 89-91, 2003.

SHAW, D. J., **Introdução à química dos Colóides e de Superfícies**. Tradução: Maar, J. H., Editora Edgard Blücher, 1975.

SILVA, E. M., LIMA, J. E. F. W., RODRIGUES, L. N., AZEVEDO, J. A., Comparação de modelos matemáticos para o traçado de curvas granulométricas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 39, n. 4, 2004.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 6<sup>a</sup> ed., Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos S. A., São Paulo, 2000.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., **Princípios de Análise Instrumental**. 5<sup>a</sup> ed., Editora Bookman S. A., São Paulo, 2002.

SMITH, J. A., JAFF, P. R., CHLOU, C. T., Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water. **Environment Science & Technology**, v. 24, p. 1167-1172, 1990.

SOUZA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, v.1, 2<sup>a</sup> ed., Editora Edgard Blücher LTDA. São Paulo, 1989.

SOUZA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, v.3, 2<sup>a</sup> ed., Editora Edgard Blücher LTDA. São Paulo, 1992.

STEYN, P. S., Mycotoxins, general view, chemistry and structure. **Toxicology Letters**, v. 82/83, p. 843-851, 1995.

TEIXEIRA-NETO, E., TEIXEIRA-NETO, A. A., Modificação química de argila: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-811, 2009.

VIEIRA, C. M. F., MONTEIRO, S. N., DUALIBI, J., Considerações sobre o uso da granulometria como parâmetro de controle de uma argila sedimentar. **Cerâmica Industrial**, v. 10, 2005.

VIEIRA, C. M. F., TERRONES, L. A., SÁNCHEZ, R., MONTEIRO, S. N., Características e efeito da fração granulométrica  $< 2\mu$  no comportamento da queima de uma argila. **Cerâmica**, v. 53, p. 249-254, 2007.

WELTJE, G. J., TJALLINGII, R., Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 274, p. 423-438, 2008.

XUE, Y., HIEDA, Y., KIMURA, K., TAKAYAMA, K., FUJIHARA, J., TSUJINO, Y., Kinect characteristics and toxic effects of benzalkonium chloride following intravascular and oral administration in rats. **Journal of Chromatography B**, v. 811, p. 53-58, 2004.

ZHANG, S., HORROCKS, R., A review of flame retardant polypropylene fibres. **Progress Polymer Science**, v. 28, p. 1517-1538, 2003.