

Renata Callegaro

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA
ORGANOFÍLICA A PARTIR DE BENTONITA BRASILEIRA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Márcio Celso Fredel

Coorientador: Prof. Dr. Luciana Maccarini Schabbach

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Callegaro, Renata

Obtenção e caracterização de argila organofílica a partir de bentonita brasileira / Renata Callegaro ; orientador, Márcio Celso Fredel, coorientador, Luciana Maccarini Schabbach, 2017.

104 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, , Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Argilas organofílicas. 3. Beneficiamento de bentonitas. I. Fredel, Márcio Celso. II. Schabbach, Luciana Maccarini. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Renata Callegaro

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA A PARTIR DE BENTONITA BRASILEIRA

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 12 de junho de 2017.

Prof. Dr. Guilherme Barra
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Márcio Celso Fredel
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Dr.^a Luciana Maccarini Schabbach
Coorientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Dr.^a Claudia Merlini
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense

Este trabalho é dedicado aos meus familiares, colegas e amigos que me apoiaram e incentivaram durante este período.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Márcio Celso Fredel e Luciana Maccarini Schabbach pela orientação, disponibilidade, confiança no meu trabalho e outras contribuições.

À Fundação Certi pela oportunidade e incentivo à continuação de minha formação profissional. Ao diretor, Carlos Alberto Fadul e ao gerente, Thiago Mantovani, do Centro de Produção Cooperada pelo ensejo à realização deste mestrado. Aos meus colegas de trabalho pela amizade e colaboração, em especial ao colega Guilherme Rodrigues pela coordenação do projeto correlato a esta dissertação e compartilhamento de conhecimentos.

À empresa T-cota Engenharia e Minerais Industriais e seus colaboradores, particularmente aos engenheiros Nilson Schwartz, Henrique Cislaguei, Frederico Séllos e à Grazielle Chequeto pela amizade, trabalho em equipe e aprendizados. Destaco aqui a importante contribuição de todos os envolvidos na execução dos ensaios e caracterizações e enriquecedoras discussões sobre os resultados.

À minha família pelo apoio e carinho e ao meu namorado Luis Fernando pelo companheirismo nas horas de estudo e incentivo essencial para concluir este trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

À FINEP pelo financiamento do projeto “Nanocompósitos argila-polímero obtido com nanoargilas brasileiras” no contexto do Programa Inova Nano.

Enfim a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

RESUMO

Argilas organofílicas têm sido amplamente empregadas em aplicações industriais e tecnológicas como fluidos de perfuração, adsorventes de compostos orgânicos e aditivos em nanocompósitos argila-polímero, devido, principalmente, às propriedades de troca catiônica, capacidade de expansão, alto poder de adsorção e plasticidade. Com o intuito de produzir uma argila organofílica brasileira, este estudo se propõe a desenvolver um processo de obtenção a partir da bentonita oriunda de Quatro Barras - PR. Para tal, foram realizados tratamentos físicos de purificação, na bentonita selecionada, como peneiramento, sedimentação, hidrociclonagem e centrifugação, com o objetivo de separar a fração esmectita dos demais minerais presentes na bentonita e obter a montmorilonita com maior grau de pureza. As análises de difração de raios X indicaram que o percentual de quartzo do material natural foi reduzido de 12% para 3% em massa, após o material ser submetido à centrifugação. Após purificação, a amostra selecionada sofreu tratamentos químicos de ativação com carbonato de sódio, hidróxido de sódio e resinas catiônicas. Dentre os tratamentos de ativação o carbonato de sódio apresentou o maior aumento da capacidade de troca catiônica, de 67 para 85 meq/100 g. O comportamento hidrofílico da argila foi, então, modificado para organofílico através da troca dos cátions Na^+ e Ca^{++} do espaço interlamelar com um sal quaternário de amônio, cuja introdução ocasionou em um aumento do espaçamento das lamelas do silicato de 1,36 para 3,72 nm, medido através da técnica de difração de raios X. As amostras organofilizadas foram caracterizadas também através das técnicas de fluorescência de raios X, termogravimetria, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos mostraram que o processo de obtenção da argila organofílica foi satisfatório, sendo considerado simples e facilmente reproduzível em escala industrial. Além disso, foi comprovado que os tratamentos realizados para obtenção de argila organofílica resultaram em propriedades finais comparáveis às argilas comerciais.

Palavra(s)-Chave(s): argila organofílica, bentonita, montmorilonita, troca catiônica, organofilização.

ABSTRACT

Organophilic clays have been widely used in several industrial applications, mainly due to its properties, such as cation exchange capacity, swelling capacity, high adsorption and plasticity. The use of clays as adsorbents of organic compounds and additives in clay-polymer nanocomposites has extended the area of application of organophilic clays to beyond drilling fluids, requiring the development of materials with improved properties. In order to produce Brazilian organophilic clay, this study proposes to develop an obtaining process from Quatro Barras bentonite. In order to do this, physical purification treatments were carried out with the selected bentonite, such as sieving, sedimentation, hydrocycloning and centrifugation, with the objective of separation the phase of interest from the other minerals present in the bentonite and obtain a high purity montmorillonite. X-ray diffraction analyzes indicated that the quartz content in the natural material was reduced from 12% to 3% by mass after the material was subjected to centrifugation. After purification, the selected sample was chemical reacted with sodium carbonate, sodium hydroxide and cationic resins. Among the activation treatments, sodium carbonate showed the highest increase in cation exchange capacity, from 67 to 85 meq / 100 g. The hydrophilic behavior of the clay was then modified to organophilic by exchanging the Na⁺ and Ca⁺⁺ cations of the interlamellar space with a quaternary ammonium salt, the introduction of which caused an increase in the spacing of the silicate layer from 1.36 to 3.72 nm, measured by the X-ray diffraction technique. The organophilic samples were also characterized by X-ray fluorescence, thermogravimetry, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The results showed that the obtaining process of organophilic clay was satisfactory, being considered simple and easily reproducible on an industrial scale. In addition, it was proved that the treatments performed provided improvements of the relevant properties to obtain organophilic clays.

Keywords: organophilic clay, bentonite, montmorillonite, cation exchange, organophilization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura da esmectita.....	26
Figura 2 - Hidratação das bentonitas cálcica e sódica.....	29
Figura 3 - Esquema do processo de organofilização das argilas.....	38
Figura 4 - Formação dos nanocompósitos argila-polímero.....	42
Figura 5 - Caminho de difusão tortuoso em nanocompósitos.....	43
Figura 6 - Gráfico de participação das aplicações no mercado mundial de nanoargilas.....	44
Figura 7 - Gráfico de Evolução do consumo e do mercado global de nanocompósitos baseados em nanoargilas.....	45
Figura 8 - Esquemático das etapas de beneficiamento.....	51
Figura 9 - Peneiramento vibratório a úmido.....	53
Figura 10 - Bentonita natural em repouso em copo bêquer.....	54
Figura 11 - Esquema do funcionamento de um hidrociclone.....	55
Figura 12 - Equipamentos de (a) atrição e (b) sistema de hidrociclones.....	55
Figura 13 - Centrífuga de bancada.....	56
Figura 14 - Sistema de coluna de troca iônica de bancada.....	58
Figura 15 - Corpos de prova da análise de FRX.....	60
Figura 16 - Difração de raios X e dedução da Lei de Bragg.....	61
Figura 17 - Bancada de testes de inchamento Foster.....	65
Figura 18 - Determinação da capacidade de troca iônica.....	66
Figura 19 - Difratoograma da bentonita Quatro Barras natural.....	71
Figura 20 - Difratoograma da bentonita americana.....	72
Figura 21 - Difratoograma da bentonita argentina.....	72
Figura 22 - Difratoograma da bentonita paraibana.....	73
Figura 23 - Curva de análise termogravimétrica para a bentonita quatro barras.....	75
Figura 24 - Difratoograma da bentonita purificada por centrifugação.....	78
Figura 25 - Difratoograma do material não-esmectito.....	79
Figura 26 - MEV da amostra purificada por centrifugação com (a) aumento de 500 vezes e (b) aumento de 1.500 vezes.....	80
Figura 27 - MEV do material não-esmectita com (a) aumento de 500 vezes e (b) aumento de 1.500 vezes.....	80
Figura 28 - Difratoogramas das amostras purificada e ativada e organofilizada.....	85
Figura 29 - Difratoogramas das amostras de referência comercial e da amostra organofilizada.....	86
Figura 30 - Espectro de infravermelho da amostra purificada.....	89
Figura 31 - Espectro de infravermelho das argilas organofílicas.....	90

Figura 32 - Curva de análise termogravimétrica para as argilas organofílicas..... 91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos argilominerais.....	27
Tabela 2 - Fórmulas químicas dos filissilicatos.	28
Tabela 3 - Principais estatísticas sobre a produção e consumo de bentonita no Brasil.	46
Tabela 4 - Caracterização da argila bentonita de Quatro Barras.	49
Tabela 5 - Características do sal iônico escolhido.....	51
Tabela 6 - Análise química da bentonita Quatro Barras e outras comerciais.	69
Tabela 7 - Resultados de CTC, Inchamento, pH e perda ao fogo das amostras.....	74
Tabela 8 - Análise química após processos de purificação da bentonita.	76
Tabela 9 - Análise de perda ao fogo das amostras de bentonita.	76
Tabela 10 - Comparativo das análises de CTC e inchamento da bentonita.....	77
Tabela 11 - Análise química do material não-esmectito.	79
Tabela 12 - Análise de CTC e inchamento do material não-esmectito.	79
Tabela 13 - Análise química relativa por EDS das amostras de bentonita.	81
Tabela 14 - Análise química das amostras após ativação.....	82
Tabela 15 - Análise de CTC e inchamento das amostras após ativação.	83
Tabela 16 - Análise química das amostras organofilizadas.....	85
Tabela 17 - Propriedades físicas das amostras de Quatro barras e comerciais.	87
Tabela 18 - Fórmula química dos modificadores orgânicos.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>CTC</i>	Capacidade de troca catiônica (meq/100 g de argila)
<i>d</i>	Distância interplanar da matriz cristalina (nm)
<i>DRX</i>	Difração de raios X
<i>FRX</i>	Fluorescência de raios X
<i>FTIR</i>	Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier
<i>m</i>	Massa (g)
<i>MEV</i>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<i>PF</i>	Perda ao fogo
<i>pH</i>	Potencial Hidrogeniônico
<i>TGA</i>	Análise Termogravimétrica
<i>V_{am}</i>	Volume da solução de azul de metileno no ponto final (mL)
θ	Ângulo de difração (°)
λ	Comprimento de onda dos raios X (nm)

SUMÁRIO

1	Introdução.....	21
1.1	Objetivos	24
1.1.1	Objetivo Geral.....	24
1.1.2	Objetivos Específicos.....	24
2	Revisão Bibliográfica	25
2.1	Argilas e Argilominerais	25
2.1.1	Bentonita e Montmorilonita	28
2.1.2	Capacidade de inchamento	30
2.1.3	Troca Catiônica.....	31
2.1.4	Área de Superfície.....	32
2.2	Processos de Beneficiamento	33
2.2.1	Purificação das Argilas Bentonitas	34
2.2.2	Tratamentos de ativação ou modificação química.....	35
2.2.3	Organofilização.....	37
2.3	Aplicações das Argilas Organofilicas	39
2.3.1	Fluidos de Perfuração	39
2.3.2	Adsorventes	40
2.3.3	Tintas e Revestimentos	40
2.3.4	Nanocompósitos.....	41
2.3.5	Mercado das nanoargilas.....	44
2.3.6	Potencialidade no Mercado Brasileiro	45
3	Materiais e Métodos	49
3.1	Materiais.....	49
3.2	Métodos.....	51
3.2.1	Purificação	52
3.2.2	Ativação	56
3.2.3	Organofilização.....	58
3.3	Técnicas de caracterização utilizadas.....	59
3.3.1	Análise Química por Fluorescência de Raios X ..	59
3.3.2	Análise Mineralógica por Difração de Raios X ...	60
3.3.3	Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Química por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....	62
3.3.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	63
3.3.5	Termogravimetria	64

3.3.6	Método de Determinação do Inchamento de Foster	65
3.3.7	Método de Determinação da Capacidade de Troca Catiônica por Adsorção com Azul de Metileno	65
4	Resultados e Discussão	69
4.1	Caracterização da argila natural	69
4.1.1	Fluorescência de Raios X	69
4.1.2	Difração de Raios X	70
4.1.3	Capacidade de troca catiônica	74
4.1.4	Análise Termogravimétrica	74
4.2	Caracterização das argilas purificadas	75
4.2.1	Fluorescência de Raios X	75
4.2.2	Capacidade de troca catiônica	77
4.2.3	Difração de Raios X da amostra purificada por centrifugação	77
4.2.4	Fluorescência de Raios X, Difração de Raios X e Capacidade de Troca Catiônica do material não-esmectita.....	78
4.2.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	79
4.2.6	Conclusões parciais sobre a etapa de purificação	81
4.3	Caracterização das amostras ativadas	82
4.3.1	Fluorescência de Raios X	82
4.3.2	Capacidade de Troca Catiônica	83
4.3.3	Conclusões parciais sobre a etapa de ativação.....	84
4.4	caracterização das amostras Organofilizadas	84
4.4.1	Fluorescência de Raios X	84
4.4.2	Difração de Raios X	85
4.4.3	Espectrometria no Infravermelho com transformada de Fourier da argila após organofilização	88
4.4.4	Análise Termogravimétrica	90
4.4.5	Conclusões parciais sobre a etapa de organofilização	91
5	Conclusões	93
6	Sugestões para trabalhos futuros	95
7	Referência Bibliográfica	97

1 INTRODUÇÃO

As argilas são conhecidas e utilizadas pela humanidade há milhares de anos e mais recentemente tornaram-se parte indispensável da vida moderna, na forma de porcelanas, tijolos, telhas e louças sanitárias e como um constituinte essencial de plásticos e borrachas. Outras aplicações dominadas pela indústria utilizam argilas como adsorventes na indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e águas contaminadas, para o ajuste das propriedades reológicas de fluidos de perfuração de petróleo, e como transportadoras de moléculas orgânicas em cosméticos e fármacos (SINHA RAY, 2013).

A modificação superficial de argilas tem tornado possível a preparação de novos materiais e novas aplicações que se aperfeiçoaram ao longo dos anos. O principal foco da modificação de argilas vem sendo direcionado à ciência dos materiais, cujo objetivo é a obtenção de argilas organofílicas para aplicação em nanocompósitos poliméricos. As argilas organofílicas contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais, de modo a construir conjuntos inorgânico-orgânicos com dimensões nanométricas quando dispersos em matriz polimérica ou outros solventes (PAIVA *et al.*, 2008). Durante as últimas décadas os nanocompósitos à base de argila têm atraído o maior interesse dos pesquisadores devido à possibilidade de atingir melhores propriedades, quando comparados ao polímero puro ou aos compósitos convencionais (SINHA RAY, 2013, BERGAYA *et al.*, 2006).

Dentre as propriedades aprimoradas pela adição de argilas nanométricas destacam-se o aumento da resistência mecânica, com possibilidade de redução de peso e de custo de componentes poliméricos e o aumento da barreira a gases, requeridos em embalagens de alimentos e bebidas. Além destas, outras propriedades mecânicas e térmicas podem ser melhoradas, como a resistência à tração, retardância a chamas e a estabilidade térmica dos compósitos (BERGAYA *et al.*, 2006). Outra vantagem destes materiais sobre os demais aditivos poliméricos é que o aprimoramento das propriedades é obtido com pequenas concentrações de argila, em geral menores que 15% em massa (UTRACKI, 2004).

As argilas esmectitas, mais precisamente a montmorilonita presente nas bentonitas, são os argilominerais mais comumente utilizados no campo dos nanocompósitos poliméricos. Suas características químicas e físicas, como alta capacidade de troca iônica, grande razão de aspecto (relação entre a largura e a espessura) e a

capacidade de ser esfoliada em uma única lamela da ordem de 1 nanômetro de espessura, tornam a montmorilonita o argilomineral ideal para esta aplicação (MURRAY, 2007).

A bentonita é um mineral com uma composição bem variável, sendo comum a coexistência de outros materiais constituintes em seu estado natural, como outros minerais argilosos, minerais não argilosos, além de matéria orgânica e outras impurezas (ERDOĞAN e DEMIRCI, 1996). Por outro lado, a aplicação em nanocompósitos poliméricos demanda uma elevada pureza da montmorilonita, de modo que se faz necessário um processo de purificação para que as impurezas não interfiram nas propriedades da argila, agindo negativamente, por exemplo, nas propriedades de troca catiônica e na qualidade dos nanocompósitos em suas aplicações industriais (SINHA RAY, 2013).

Os tratamentos de modificação química, como a ativação e a organofilização, são aplicados às argilas purificadas com a finalidade de melhorar a compatibilidade da argila com o polímero. O tratamento de ativação consiste em métodos de troca catiônica entre a argila e os cátions de sódio, que terá seus detalhes mais bem explicados ao longo deste trabalho. Já a organofilização tem o objetivo de tornar as partículas de silicatos miscíveis em matrizes poliméricas, a superfície hidrofílica dos silicatos é convertida em organofílica, geralmente através de reações de troca iônica com surfactantes catiônicos, sobretudo com sais quaternários de amônia que são os mais utilizados.

Neste contexto, um número expressivo de artigos sobre a aplicação das argilas organofílicas em nanocompósitos vem sendo publicado desde a década de 1990, quando um grupo de pesquisadores da Toyota conseguiu demonstrar os benefícios para melhoria de propriedades do polímero, e atraiu o interesse de diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo (ALLO *et al.*, 2004, BALEK, 1999, CUADROS, 1997, JAREK *et al.*, 2011). No Brasil, as pesquisas são mais recentes e surgem do interesse de explorar os depósitos de bentonita que o país dispõe (BARBOSA *et al.*, 2006, PAIVA *et al.*, 2008, SILVA *et al.*, 2008, ZANINI, 2008).

A maior parte dos estudos envolvendo a obtenção de argilas organofílicas utiliza como argila precursora a bentonita naturalmente sódica, que apresenta maior capacidade de troca catiônica e é mais suscetível ao processo de troca com os sais orgânicos. Apesar de o Brasil possuir reservas abundantes em bentonita, o país não possui reserva conhecida de bentonita sódica. Com isto, tem-se a motivação de aplicar processos e tratamentos específicos para o beneficiamento de

bentonitas cálcicas ou policatiônicas que as tornem aptas à obtenção de argilas organofílicas.

Dentro deste contexto, o presente trabalho propõe-se a estudar um método de preparação de uma argila organofílica a partir da bentonita brasileira, oriunda da região de Quatro Barras, no Paraná e comparar os resultados obtidos com a caracterização de argilas de referência no mercado, verificando o potencial de aplicação desta argila.

A argila foi submetida a uma série de pré-tratamentos de natureza mecânica, seguidos por modificações químicas apropriadas para tornar a argila organofílica. Os tratamentos mecânicos aplicados à argila natural foram baseados na atrição e dispersão da argila, em conjunto com técnicas de peneiramento a úmido e sedimentação, com o objetivo de remover minerais indesejados e aumentar o teor de argilominerais montmoriloníticos. Para os tratamentos químicos, foram realizadas reações de ativação alcalina com NaOH, Na₂CO₃ e resinas catiônicas para tornar a bentonita sódica e melhorar, sobretudo, a sua capacidade de troca de cátions. O tratamento de organofilização foi realizado a partir da troca dos cátions presentes na superfície da argila com um sal quaternário de amônio, tornando a argila hidrofóbica.

Ensaio de caracterização foram aplicados à argila natural, para a sua identificação mineralógica e química. Nesta etapa, técnicas como a Difração de Raios X, Fluorescência de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X, foram empregadas para a caracterização da composição da argila. Para as amostras de argila submetidas aos pré-tratamentos, foram executados ensaios tecnológicos de determinação da capacidade de troca catiônica por adsorção com azul de metileno, e de medição do índice de inchamento pelo método de Foster. O objetivo destes testes foi identificar, através das propriedades físico-químicas, as bentonitas tratadas mais adequadas para o trabalho e avaliar as modificações sofridas através dos tratamentos. Após a organofilização foram realizados ensaios como Difração de Raios X, Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier e Análise Termogravimétrica para verificar a efetiva organofilização da argila.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 **Objetivo Geral**

O presente trabalho tem como objetivo geral o estudo e a aplicação de métodos de purificação e modificação química de uma argila nacional da região de Quatro Barras para obtenção de argila organofílica com características próximas aos materiais disponíveis comercialmente.

1.1.2 **Objetivos Específicos**

Entre os objetivos específicos estão:

- Realizar série de tratamentos para obter uma argila organofílica a partir da bentonita natural de Quatro Barras;
- Avaliar a aplicação de processo de purificação através das técnicas de peneiramento, sedimentação, centrifugação e hidrociclonagem à argila natural de Quatro Barras;
- Avaliar a ativação da argila purificada com a resina de troca catiônica, o carbonato de sódio e o hidróxido de sódio;
- Realizar organofilização da argila purificada e ativada através da troca dos cátions da argila com um sal orgânico e comparar o material obtido com amostras organofílicas comerciais;
- Avaliar as modificações físicas, químicas e mineralógicas sofridas pela argila durante os tratamentos aplicados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta parte será apresentada uma revisão dos conceitos básicos necessários para o estudo das argilas e nanoargilas, quanto à estrutura cristalina, composição química, técnicas de caracterização e de tratamentos aplicados às mesmas. Também será apresentada uma breve revisão bibliográfica de trabalhos que relatam sobre argilas e suas modificações químicas.

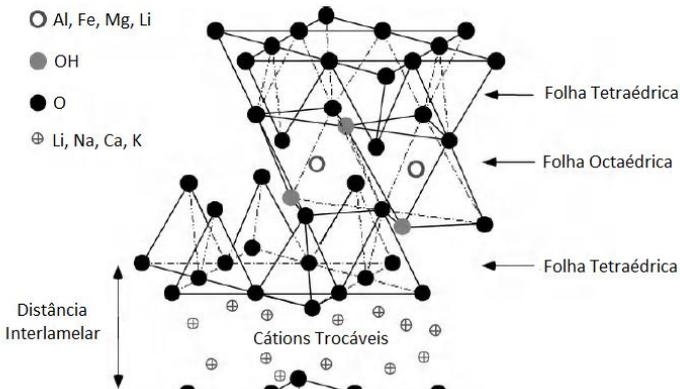
2.1 ARGILAS E ARGILOMINERAIS

As argilas, de modo geral, referem-se a materiais de textura terrosa, de baixa granulometria, e que são constituídos essencialmente por partículas cristalinas micrométricas, conhecidas como argilominerais, que atribuem às argilas as suas principais características, como plasticidade e comportamento hidrofílico (SANTOS, 1975). Devido ao tamanho micrométrico das partículas e estruturas cristalinas únicas dos materiais argilosos, os mesmos apresentam propriedades especiais, como capacidade de troca catiônica, comportamento plástico quando úmidos, habilidades catalíticas e capacidade de inchamento. Entre as diversas aplicações industriais e tecnológicas destacam-se o uso nas indústrias de papel, agrícola, cerâmica, farmacêutica, alimentícia e de plásticos.

Para o mineralogista, argila designa um mineral ou mistura de minerais em que predominam os chamados argilominerais, os quais são silicatos hidroxilados hidratados de alumínio e ou magnésio. Os argilominerais são constituídos por partículas de tamanho médio inferior a 2 μm e de estrutura cristalina lamelar ou fibrosa. As argilas ainda podem conter outros materiais e minerais tais como matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, calcita, feldspato, dolomita e outros minerais residuais cristalinos ou amorfos (SANTOS, 1992).

Os argilominerais são geralmente filossilicatos ou silicatos lamelares, com morfologia plana por causa do arranjo dos átomos na estrutura. A estrutura cristalina dos argilominerais é, em geral, constituída por camadas de tetraedros de sílica e de octaedros de alumina, conforme Figura 1. Diferentes elementos, além do silício e alumínio podem ocupar os sítios tetraédricos e octaédricos dando origem a um grande número de diferentes argilominerais (GOMES, 1988).

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura da esmectita.



Fonte: GIANNELIS *et al.*(1999).

Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos por átomos ou íons de oxigênio e por hidroxila que estão ao redor de pequenos cátions. Na camada tetraédrica o átomo dominante é o cátion Si^{4+} , embora o cátion Al^{3+} possa ocorrer no mesmo sítio. Este é um ponto importante, pois a substituição do Al^{3+} por Si^{4+} produz uma deficiência de carga que deve ser balanceada em algum lugar na estrutura. Ocasionalmente pode ocorrer a substituição por Fe^{3+} e Fe^{2+} no tetraedro (GOMES, 1988).

Na ausência de átomos de impurezas, as faces destas camadas são eletricamente neutras e empilham-se por forças de Van der Waals, deixando entre si um espaço conhecido como distância interlamelar ou galeria. Este é o caso de argilominerais do grupo do talco e pirofilita, que são os mais simples da família 2:1. Quando átomos de impurezas com cargas diferentes das do alumínio e/ou do silício substituem alguns destes átomos na estrutura, surge um desbalanceamento elétrico na superfície das camadas, gerando carga negativa. As galerias passam então a ser ocupadas por cátions inorgânicos que contrabalançam estas cargas negativas.

A definição dos diferentes grupos de argilominerais é feita de acordo com o modo como as folhas tetraédricas e octaédricas se

arranjam, formando lamelas 1:1 – em que uma folha tetraédrica liga-se a uma folha octaédrica (ex: caulinitas); ou ainda, lamelas 2:1 – em que uma folha octaédrica encontra-se entre duas folhas tetraédricas (ex: montmorilonitas).

Conforme exposto na Tabela 1, os argilominerais são divididos em oito grupos. As subdivisões são feitas em função de suas propriedades estruturais tais como: o tipo de empacotamento (1:1 ou 2:1), a carga da célula unitária, o tipo de cátions interlamelares, a distância interplanar basal na forma anidra e hidratada, o grau de substituição na camada de octaedros e pelo tipo de arranjo cristalográfico ao longo dos eixos. Destaca-se que o grupo mais adequado para formação de nanocompósitos é o com empacotamento 2:1, pois apresenta a possibilidade das camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares.

Tabela 1 - Classificação dos argilominerais.

Classe Geral	Família	Grupo	Camada Octaédrica	Argilomineral	
Estrutura Lamelar	Difórmicos 1:1	Caulinita	Diocetaédrica	Nacrita, Caulinita, Haloisita	
		Serpentina	Triocetaédrica	Antigorita, Crisotila, Amesita, Cronstedita	
	Trifórmicos 2:1	Esmectita	Diocetaédrica	Beidelita, Nontronita, Montmorilonita	
			Triocetaédrica	Saponita, Hectorita	
		Vermiculita	Diocetaédrica Triocetaédrica	Vermiculita Vermiculita	
		Mica	Diocetaédrica	Muscovita-ilita, Flogopita	
		Talco-Pirofilita	Diocetaédrica Triocetaédrica	Pirofilita Talco	
		Clorita	Diocetaédrica Triocetaédrica	Dombassita Clinocloro, Chamosita	
	Estrutura Fibrosa	2:1	Paligorsquita	Triocetaédrica	Paligorsquita
			Sepiolita	Triocetaédrica	Sepiolita

Fonte: THENG, (1979).

2.1.1 Bentonita e Montmorilonita

O termo bentonita, segundo a literatura, foi aplicado pela primeira vez a um tipo de argila plástica e coloidal de uma rocha descoberta em Fort Benton, Wyoming, Estados Unidos. Embora, originalmente, o termo bentonita se referisse à rocha argilosa descoberta, atualmente designa a uma argila constituída, principalmente, do argilomineral montmorilonita. Este argilomineral faz parte do grupo esmectita, uma família de argilas com propriedades semelhantes, que inclui além da montmorillonita, a beidelita, nontronita, hectorita e saponita. Cada mineral forma uma estrutura similar, entretanto, quimicamente diferente, como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Fórmulas químicas dos filossilicatos.

Filossilicatos 2:1	Fórmula geral	CTC (meq/100g)	Comprimento da partícula (nm)
Montmorillonita	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100-150
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200-300
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86	50-60

M: cátion; x: grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3); CTC: capacidade de troca catiônica. Fonte: RAY e OKAMOTO, 2003.

O mineral mais comum do grupo da esmectita é a montmorilonita, as variedades cálcicas e sódicas, baseadas no cátion trocável, são as mais abundantes. Do ponto de vista estrutural, os argilominerais da bentonita pertencem ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas. As folhas apresentam continuidade nas direções dos eixos a e b e geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, o que confere a estrutura laminada (COELHO *et al.*, 2007).

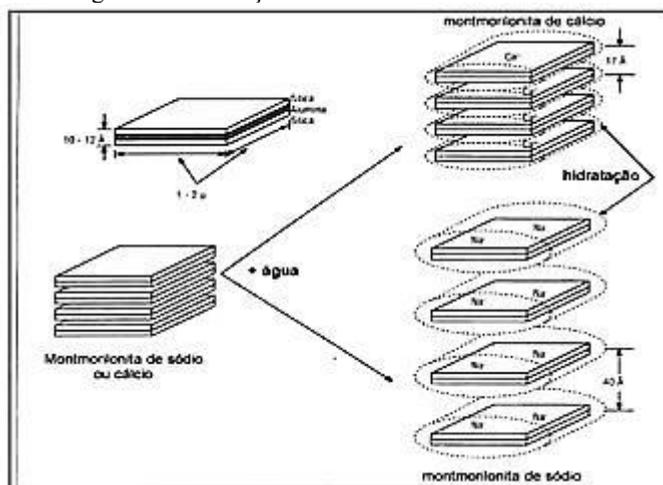
As placas da montmorilonita apresentam perfil irregular, e por terem dimensões nanométricas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 100 nm, a espessura pode ser tão pequena quanto 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários microns, o

que resulta em uma elevada razão de aspecto, podendo chegar a aproximadamente 1000 (PAIVA *et al.*, 2008).

As camadas de alumina adjacentes tendem a repelir umas as outras, por forças polares relativamente fracas e de van der Waals, formando lacunas denominadas de galerias ou camadas interlamelares. As superfícies de cada lamela possuem uma carga negativa gerada por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado cristalino, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ . As cargas negativas tendem a ser balanceadas com a presença de cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente. Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais (PAIVA *et al.*, 2008).

A depender do cátion trocável predominante, as bentonitas podem ser cálcicas ou sódicas. As bentonitas sódicas expandem várias vezes o seu volume, quando em contato com a água, e apresentam um aspecto de gel, enquanto que as bentonitas cálcicas expandem menos ou simplesmente não expandem, como se pode observar na Figura 2. Quando se dá a presença equilibrada de dois ou mais cátions interplanares, a bentonita é classificada como intermediária ou policatiônica (não sendo comum a existência de argilas magnesianas). Bentonitas policatiônicas e cálcicas são os tipos mais encontrados no Brasil (AMORIM *et al.*, 2006, REZENDE, 2008).

Figura 2 - Hidratação das bentonitas cálcica e sódica.



Fonte: LUMMUS e AZAR, (1986).

As bentonitas sódicas são as que fomentam um maior interesse comercial, uma vez que apresentam boa empregabilidade em aditivos para fluidos de perfuração, aglomerantes para moldes de fundição e ainda, segundo alguns autores na síntese de argilas organofílicas (SANTOS, 1975). Entre as propriedades da bentonita, responsáveis pelo seu alto emprego industrial, podem ser citadas:

- i. Capacidade de inchamento;
- ii. Capacidade de troca catiônica;
- iii. Área superficial.

2.1.2 Capacidade de inchamento

A capacidade da bentonita de expandir-se em suspensão aquosa recebe o nome técnico de inchamento e é muito explorada em aplicações que requerem condições reológicas definidas, como no caso de fluidos de perfuração de petróleo e aglomerantes de areia de fundição, cuja alta viscosidade relaciona-se ao grau de impermeabilização e vedação (ERDOĞAN e DEMIRCI, 1996).

Esta propriedade é mais pronunciada em bentonitas sódicas devido ao elevado poder de hidratação dos cátions monovalentes de sódio, o que permite a adsorção de várias moléculas de água a estes íons, provocando o distanciamento das camadas lamelares da argila, causando um aumento de até 20 vezes sobre o volume inicial da dispersão (AMORIM *et al.*, 2006).

A adsorção contínua de moléculas de água pode distanciar as camadas adjacentes até o ponto em que as forças de atração entre elas sejam tão fracas que acontece a esfoliação de suas lamelas em unidades individuais. A existência de um elevado número de partículas com dimensões coloidais confere à argila um aumento significativo da área de superfície total, este efeito combinado com a inserção de moléculas funcionais amplia o campo de aplicações das bentonitas. No caso das bentonitas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa. Diferentemente das bentonitas sódicas que se apresentam defloculadas em um sistema homogêneo, as bentonitas cálcicas quando em meio aquoso, mostram-se floculadas e separadas da porção de água, depositando-se no fundo do recipiente (ROSÁRIO, 2010).

Além da natureza do cátion trocável predominante, a capacidade de inchamento das argilas bentonitas é influenciada por outras propriedades específicas do material como grau de pureza, área de superfície, carga da camada, distribuição das cargas interlamelares (LAIRD, 2006). Estudos têm mostrado também a atuação de outros fatores sobre o inchamento, como o seu aumento em decorrência de substituições octaédricas de íons Mg^{2+} , e a sua redução mediante a presença de íons de ferro na constituição estrutural do argilomineral montmorilonítico (FOSTER, 1954, BERGAYA *et al.*, 2006).

Como forma de classificação, valores de inchamento inferiores a 2,0 mL/g são considerados como “não inchamento”, de 3,0 a 5,0 mL/g como inchamento “baixo”, de 6,0 a 8,0 mL/g como inchamento “médio” e acima de 8,0 mL/g como inchamento “alto” (VALENZUELA DÍAZ, 1994, *apud* FERREIRA *et al.*, 2008).

2.1.3 Troca Catiônica

Os minerais argilosos possuem cátions fixados na superfície exterior dos seus cristais e nos espaços interlamelares estruturais que podem ser trocados por outros cátions presentes em soluções aquosas circundantes, através de um processo estequiométrico, segundo o qual cada cátion adsorvido provoca a liberação de um cátion anteriormente fixado (GOMES, 1988). O intercâmbio entre os íons é uma importante propriedade dos argilominerais, pois os cátions trocáveis influem intensamente sobre as suas propriedades físico-químicas e tecnológicas, sem que haja qualquer alteração estrutural no retículo cristalino.

A capacidade de troca catiônica das bentonitas possui duas origens: (i) uma proveniente das cargas negativas permanentes, causadas pela substituição isomórfica nas camadas tetraédricas e octaédricas da montmorilonita; (ii) e outra que é dependente do pH, causada pela protonação e desprotonação nos sítios laterais, que representa cerca de 10% da carga total (BERGAYA *et al.*, 2006). Os cátions trocáveis que fazem o balanço das cargas negativas da superfície da argila são Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e H^+ , e pequenas quantidades de K^+ e Li^+ em algumas esmectitas (ELZEA KOGEL *et al.*, 2006).

A quantidade de cátions trocáveis é expressa em miliequivalentes (meq) por 100 g de argila e é chamada de capacidade de troca catiônica (CTC). Os valores de CTC de esmectitas relativamente puras estão entre 70 e 130 meq/100 g, dependendo da natureza do cátion trocável, do tamanho de partícula, da temperatura e outras condições, como

concentração na solução aquosa, presença de solventes orgânicos e o pH da solução. Como resultado, tem-se uma dificuldade na determinação precisa da CTC, que requer uma troca completa de todos os cátions trocáveis por cátions "indicadores" que não estão presentes na amostra do argilomineral. (INGLETHORPE *et al.*, 1993)

Algumas condições facilitam a troca dos cátions do argilomineral como a concentração dos íons trocáveis e adsorvidos, a dimensão, a natureza e seu potencial de hidratação. A elevada área específica dos argilominerais facilita os fenômenos de troca entre os íons dos argilominerais e o estado líquido. O segundo aspecto refere-se ao potencial de expansão das camadas basais quando colocadas em contato com a água, que além de aumentar o volume interplanar basal, facilita as reações físico-químicas de troca iônica. (GUERRA *et al.*, 2009; SANTOS, 1992).

A propriedade de troca catiônica é de fundamental importância para efetivação de todos os processos que utilizam os cátions intercambiáveis e interplanares como substituíveis por íons de determinado interesse. A síntese de argilas organofílicas, por exemplo, se dá pela substituição dos íons de sódio, cálcio e magnésio por cátions quaternários de amônio. Caso a argila não apresente naturalmente uma alta capacidade de troca catiônica a mesma pode ser melhorada através da ativação com a troca dos cátions bi ou trivalentes por cátions monovalentes. Da mesma forma, todos os métodos de adsorção e intercalação de cátions em montmorilonitas são baseados em processos de troca catiônica, uma vez que a propensão das montmorilonitas em sorver espécies catiônicas de uma solução é dada diretamente por ela (KAHR e MADSEN, 1995, SANTOS, 1975, COSTA FILHO *et al.*, 2005 *apud* ROSÁRIO, 2010).

2.1.4 Área de Superfície

Os argilominerais montmoriloníticos possuem uma área superficial da ordem de 150 a 800 m²/g, considerada elevada, devido em parte às pequenas dimensões das partículas, mas também devido à estrutura lamelar dos silicatos, que resultam em mais áreas externas, internas e de extremidades. Em razão da espessura das camadas ser da ordem de 1 nm e as dimensões laterais variar de 30 nm até alguns micrometros a montmorilonita apresenta elevada razão de aspecto (SILVA, 2011).

As características de alta área de superfície e presença de cátions trocáveis tornam a superfície das argilas fisicamente adsorptivas e quimicamente ativas, conferindo importância tecnológica nas aplicações como reações catalíticas, clareamento de óleos e processos adsorptivos em geral. A configuração lamelar com capacidade expansiva das bentonitas permite a intercalação de solventes polares como álcoois, glicóis e aminas nas suas galerias, provocando alterações nos distanciamentos basais destas argilas, cujas magnitudes dependem do tamanho da molécula introduzida e do cátion trocável predominante (ZANINI, 2013).

2.2 PROCESSOS DE BENEFICIAMENTO

As argilas esmectitas são encontradas misturadas ou associadas a outros materiais em seu estado natural, como outros grupos de argilominerais, tais como a illita, caulinita e clorita; minerais não argilosos, como quartzo, feldspato, carbonatos e óxidos; além de matéria orgânica e outras impurezas (ERDOĞAN e DEMIRCI, 1996). Com a ampliação do campo de aplicação dos argilominerais na manufatura de materiais avançados, cresceu a necessidade de processos de purificação e beneficiamento das argilas, tanto para aperfeiçoar suas propriedades características, quanto para separar os componentes indesejados.

O uso das argilas *in natura* em determinados processos torna-se inviável pelos seguintes fatores: (i) as impurezas não esmectíticas alteram as propriedades da argila; (ii) a baixa concentração de montmorilonita pode ser insuficiente para prover às bentonitas suas propriedades mais importantes; (iii) as composições químicas e mineralógicas, quando heterogêneas e inconstantes, impedem a reprodutibilidade de suas características principais, tornando-as inaptas a aplicações mais específicas (ROSÁRIO, 2010).

A produção específica de argila organofílica visando nanocompósitos poliméricos, exige a purificação da bentonita e a quantidade de impurezas não deve exceder 5%, pois estas prejudicam principalmente a capacidade de expansão e de troca catiônica da argila que são essenciais para as etapas seguintes de ativação com sódio e organofilização. Ademais, as impurezas também afetam as propriedades e a qualidade dos nanocompósitos em suas aplicações industriais, como é o caso do seu uso em filmes e garrafas nas indústrias de alimentos e

bebidas, onde as impurezas prejudicam drasticamente as propriedades de barreira do material (UTRACKI, 2004).

2.2.1 Purificação das Argilas Bentonitas

O método mais utilizado para obter a montmorilonita purificada é o fracionamento por sedimentação após a remoção dos carbonatos, hidróxidos, e materiais orgânicos. Contudo, argilas 100% puras só são alcançadas em escala laboratorial, enquanto que em escala industrial é comum a obtenção de 90% de pureza. A purificação dos argilominerais pode envolver duas etapas: (i) remoção de materiais não-esmectíticos por tratamentos físicos ou químicos; e (ii) fracionamento por sedimentação para facilitar a remoção de impurezas remanescentes maiores que o tamanho das partículas de argila (como o quartzo) que podem ficar presas entre os agregados não esfoliados (BERGAYA, 2006).

Existem registros de processos de desagregação que utilizam alta temperatura e pressão, em que CLOCKER *et al.* (1976) propuseram um processo baseado no tratamento de suspensões de argila com vapor a altas pressões (temperaturas próximas de 243°C e pressões da ordem de 34-36 kgf/cm²), para favorecer a hidratação. Posteriormente o sistema foi rapidamente depressurizado, favorecendo a expansão da argila em água. O método provoca a delaminação da estrutura e permite separar, em hidrociclones, as frações não coloidais, já que as partículas não argilosas não apresentam expansão.

A patente US 6,050,509, Method of manufacturing polymer-grade clay for use in nanocomposites, da AMCOL (“American Colloid Corporation”) propõe um processo de purificação para remover impurezas cristalinas, como o quartzo, e outros materiais não-coloidais da argila natural (CLAREY *et al.*, 2000). Primeiramente, a argila seca é misturada com água em um *blunger* (agitador) onde as impurezas mais grosseiras, como pedras e areia, são separadas da montmorilonita por sedimentação. O material mais fino é direcionado, então, para uma célula de atrição, onde é desaglomerado e segue para uma série de hidrociclones que separam as impurezas maiores que 50 µm. Posteriormente a parte mais fina da argila é centrifugada, onde se obtém um d_{90} de 3,2 µm, compatível com o tamanho das partículas de argilominerais.

Outra proposta de purificação é baseada nas diferentes densidades dos minerais. Soluções ou solventes com densidades superiores à de uma esmectita permitem a sua flutuação. Foram propostos alguns solventes orgânicos tais como tetrabrometo de etano ou bromofórmio. O uso destes solventes mostrou ser impróprio, já que estes não só foram absorvidos pelas esmectitas, como também são de difícil eliminação e são carcinogênicos. Uma solução encontrada foi o uso de solução aquosa de lítio meta-tungstenato, que pode atingir densidades de até 3,4 g/mL (TOTTEN *et al.*, 2002). O processo, no entanto, não é viável comercialmente devido ao seu elevado custo.

Grande parte das pesquisas atuais sobre a purificação das bentonitas utilizam processos de sedimentação para separação da montmorilonita, principalmente por serem eficientes, economicamente viáveis, e não representarem riscos à saúde, segurança e meio ambiente. Uma destas pesquisas trata de um método de separação das frações de argilas expansíveis baseado na Lei de Stokes, denominado elutriação. Partindo da premissa que o argilomineral montmorilonita possui uma propriedade particular de se expandir na presença de água, aumentando seu volume e reduzindo sua densidade, foi proposta por ZANINI (2008) e ALVES (2012) a aplicação do processo de elutriação para purificação da bentonita. Para isto foram utilizadas colunas bi-diamétrais nas quais é aplicado um fluxo de água contrário ao movimento gravitacional de queda das partículas, devidamente controlado de forma a obter velocidades adequadas do fluido, com o intuito de adquirir uma distribuição praticamente monomodal de tamanho de grãos.

2.2.2 Tratamentos de ativação ou modificação química

As aplicações industriais das bentonitas demandam a seleção de características específicas, como grau de inchamento, capacidade de troca catiônica e outras propriedades, a maior demanda identificada no mercado é por bentonitas sódicas, sendo a maior delas a aplicação na extração de petróleo e gás, e a mais recente aplicação, em nanocompósitos poliméricos. Países, como o Brasil, que não dispõem de bentonita sódica natural utilizam processos de troca dos cátions interlamelares bi ou trivalentes, como cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) por cátions monovalentes, como sódio (Na^+), lítio (Li^+) e hidrogênio (H^+) para ativar as propriedades requeridas.

Este tratamento é chamado de ativação alcalina e baseia-se em reações de dupla troca simples e reversíveis entre os íons interplanares dos argilominerais esmectíticos e os íons Na^+ presentes na solução salina (RADOJEVIĆ e MITROVIĆ, 2007). O processo de troca é estequiométrico, ou seja, os íons hidratados do sólido cristalino são substituídos, equivalentemente, pelos íons de sódio dissociados da solução. Na utilização do carbonato de sódio como reagente, por exemplo, o cátion Ca^{2+} interplanar é hidratado e substitui o Na^+ do reagente, formando um carbonato insolúvel, enquanto que o sódio o substitui como cátion trocável interlamelar (SANTOS, 1975).

O método mais conhecido de ativação sódica foi patenteado na Alemanha em 1933, pela empresa Erbsloh & Co. Consiste em adicionar a barrilha (Na_2CO_3), em soluções concentradas ou ainda sob a forma de pó, sobre o minério, sendo homogeneizado através de trabalho mecânico para sua distribuição e intercalação. Da mesma maneira outros reagentes a base de sódio, como NaOH e NaCl foram testados em diversos trabalhos de pesquisa que buscam a potencialização da troca catiônica, melhoria do grau de inchamento e redução dos tempos de reação (BALTAR e DA LUZ, 2003).

Outro procedimento é descrito na patente americana US 2,966,506 (JORDAN *et al.*, 1960), a qual cita a utilização de uma coluna de troca iônica para remover pelo menos 95% dos cátions multivalentes (divalentes e trivalentes) dos espaços interlamelares da montmorilonita e troca-los por cátions monovalentes, como sódio, lítio e hidrogênio. Uma dispersão aquosa da bentonita de Wyoming é preparada contendo aproximadamente 2-4% de sólidos. Esta argila tem capacidade de troca de 82 meq/100 g, dos cátions trocáveis 63% são de sódio e o percentual remanescente é principalmente de cálcio e pouco de magnésio. Após remoção dos contaminantes não-argilosos por centrifugação, a capacidade de troca foi medida em 98 meq/100 g e o sódio compreendendo 70% dos cátions. Após centrifugação a dispersão contendo 2% de sólidos passou por uma coluna contendo uma resina sódica de troca conhecida pelo nome comercial de Amberlite IR-120. A dispersão passou pela coluna de troca iônica a uma taxa de 7,6 litros por minuto e após troca apresentou uma capacidade de troca de 98 meq/100 g e o sódio compreendendo mais de 90% dos cátions.

O trabalho realizado por ROSÁRIO *et al.* (2008) propôs o estudo dos efeitos de reagentes, concentração e tempo no processo de ativação alcalina de bentonitas através do planejamento fatorial. Os modelos obtidos neste trabalho e os índices estatísticos indicaram que todas as

variáveis consideradas influenciam significativamente o inchamento da argila, com 95% de confiança. O mesmo não ocorre com a capacidade de troca de cátions, cujos efeitos não foram estatisticamente significativos.

A maior parte das pesquisas acadêmicas utiliza o carbonato de sódio como reagente, embora outros compostos de sódio possam ser utilizados também. A via úmida aparece mais frequentemente nos estudos, pois favorece o intercâmbio iônico, porém em aplicações convencionais a ativação pode ser realizada através de pulverização da solução sobre um lote de bentonita seca.

2.2.3 Organofilização

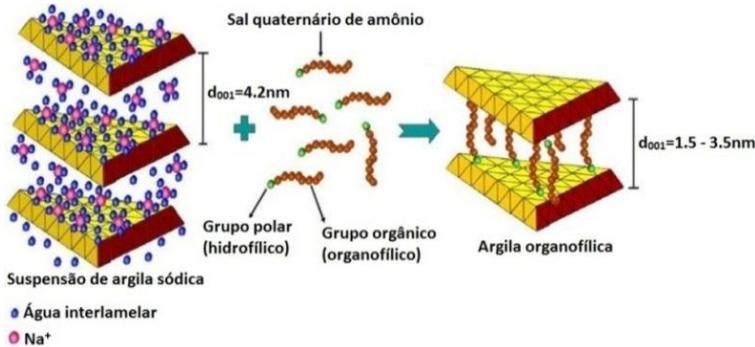
A modificação superficial das argilas é uma área que tem recebido especial atenção nos últimos anos, principalmente devido ao fato de ampliar o uso destes materiais. A obtenção de argilas organofílicas permite, por exemplo, sua aplicação na proteção do meio ambiente, como adsorventes de poluentes orgânicos, e como componentes em nanocompósitos poliméricos. O principal objetivo da organofilização, quando aplicada aos silicatos lamelares, é torna-los compatível com componentes orgânicos, ou seja, modificar quimicamente a superfície hidrofílica dos silicatos convertendo-a em organofílica.

A modificação superficial da argila é realizada através da substituição dos cátions presentes nas galerias da argila por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (tensoativos catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa (KAKEGAWA, N., OGAWA, M., 2002). Diferentes tipos de surfactantes têm sido utilizados para preparar argilas organofílicas, incluindo surfactantes catiônicos, aniônico-catiônicos e não iônicos. Os materiais formados possuem estrutura e propriedades que dependem tanto da argila utilizada quanto do tipo de surfactante (HE *et al.*, 2010).

A obtenção de argilas organofílicas pode ser feita por várias técnicas, como: (i) adsorção ou interações íon-dipolo, (ii) troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, (iii) reação com ácidos, (iv) polimerização interlamelar, (v) desidroxilação e calcinação, bem como em (vi) tratamentos físicos tais como liofilização, ultrassom e plasma (PAIVA *et al.*, 2008).

Dentre essas técnicas a troca de íons tem sido a mais empregada na modificação de argilas. Tal técnica consiste na substituição dos cátions trocáveis presente nas galerias do argilomineral por cátions orgânicos, conforme ilustra a Figura 3. Em suspensão aquosa as lamelas do argilomineral são separadas, desfazendo os empilhamentos e propiciando a intercalação e a troca com os cátions orgânicos de cadeias longas, usualmente cadeias contendo 12 ou mais átomos carbono, sendo os cátions de sais quaternários de amônio os mais empregados (BARBOSA *et al.*, 2006). As argilas quando secas possuem espaçamentos da ordem de 1,0 a 1,5 nm que em suspensão aquosa expandem para valores próximos de 4,2 nm e após a organofilização e secagem podem resultar em distâncias basais de até 3,5 nm devido a intercalação do componente orgânico.

Figura 3 - Esquema do processo de organofilização das argilas.



Fonte: MARTINS *et al.*, (2007).

Os cátions trocáveis são preferencialmente os de sódio, pois são monovalentes, o que facilita a troca devido às ligações entre o cátion e a argila serem mais fracas e a hidratação ser maior, resultando em maiores aberturas do espaçamento interlamelar. A maioria das argilas naturais contém cátions bivalentes e requerem procedimentos de intercâmbio com o sódio, prévios ao tratamento de organofilização.

O resultado do tratamento de organofilização das argilas betoníticas é a redução da tensão superficial e mudança do caráter de molhamento pela matriz polimérica. As argilas apresentam também a propriedade de inchar em solventes orgânicos e um caráter organofílico bastante elevado. Estudos sobre a interação entre argilas e compostos

orgânicos são apresentados, entre outros, por THENG (1947), LAGALY (1984) e YARIV e CROSS (2002).

A presença de cátions quaternários de cadeias alquílicas longas (C16 ou C18) promove o aumento da reflexão basal das argilas. Pode-se dizer que a composição química e as dimensões dos cátions determinam a distância interplanar basal da argila organofílica, bem como controlam um conjunto amplo de propriedades, especialmente adsorptivas e coloidais, que levam ao seu grande uso industrial atual. Além disso, os cátions alquilamônio e alquifosfônio podem ter grupos funcionais e reagir com a matriz polimérica ou, em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros, melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica (BARBOSA *et al*, 2006).

2.3 APLICAÇÕES DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS

As argilas organofílicas ou *organoclays* são materiais híbridos compostos por moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas do argilomineral ou adsorvidas na superfície. Este tipo de material tem sido utilizado em diversas aplicações, como adsorventes, agentes de controle reológico, tintas, lubrificantes, cosméticos, fluidos de perfuração, etc (PAIVA *et al*, 2008).

Todavia, a aplicação que tem atraído maior interesse nas últimas décadas é o uso das argilas organofílicas como aditivos funcionais em polímeros. Dentre os aditivos utilizados na preparação de nanocompósitos poliméricos, a argila é o material dominante e representa 70% do volume de mercado (MARKARIAN, 2005).

A seguir descreve-se sobre o uso de argilas organofílicas em algumas das principais aplicações.

2.3.1 Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração são utilizados durante a perfuração de poços de petróleo com a finalidade de transportar os detritos da perfuração até a superfície. Além disso, o fluido é responsável pela sustentação mecânica das paredes do poço, contenção da produção indesejável de fluidos presentes na formação, lubrificação e resfriamento da broca (TRIGGIA *et al.*, 2001).

As argilas bentoníticas têm sido usadas há muitos anos como agentes dispersos na composição dos fluidos de perfuração (CAENN & CHILLINGAR, 1996). No Brasil essas argilas são amplamente fornecidas para a indústria do petróleo e são provenientes das reservas de argilas bentoníticas do município de Boa Vista, no estado da Paraíba. As argilas bentoníticas são modificadas por um tratamento orgânico, em meio aquoso, com sal quaternário de amônio, que substituem os cátions da superfície interlamelar, tornando-as organofílicas e dispersáveis somente em meios orgânicos. (VAN OLPHEN, 1991).

2.3.2 Adsorventes

A possibilidade das argilas serem quimicamente modificadas permite que possuam uma grande afinidade por compostos orgânicos, tornando-as adequadas para aplicação na adsorção e retenção de resíduos industriais e poluentes orgânicos. Desse modo, o interesse no uso de argilas como material alternativo vem ganhando força devido ao seu baixo preço, abundância de reservas mundiais e pelo fato de não agredirem o meio ambiente quando descartadas (KOH & DIXEL, 2001).

Dentre as aplicações estão o tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes industriais, no revestimento de tanques de óleo ou gasolina e em revestimentos de aterros sanitários. Estudos mostraram que a eficiência na adsorção de moléculas orgânicas por argilas organofílicas pode ser aumentada pelo uso de radicais alquilamônios de cadeia longa. Conforme esses estudos, os radicais alquilamônios de partículas longas, funcionam como dispersante e estabilizador da suspensão das partículas de argila em solução, evitando que elas decantem, aumentando a área disponível para adsorção da molécula orgânica (KOCH, 2002, SENG *et al.*, 1996).

2.3.3 Tintas e Revestimentos

As nanoargilas quando aplicadas em tintas e revestimentos possuem três funções básicas: (i) impedir a sedimentação; (ii) impedir o escoamento; e (iii) impedir a formação de gotas. Em aplicações mais sofisticadas argilas organofílicas finamente moídas por via úmida são adicionadas para melhorar a uniformidade e o aspecto final da superfície. Em aplicações menos sofisticadas, como as pinturas de

sinalização do trânsito, é mais comum a utilização de argilas organofílicas moídas grosseiramente por via seca. Em geral, o conteúdo de argilas organofílicas em tintas situa-se entre 0,2 e 3,0% em peso (ELZEA KOGEL *et al.*, 2006).

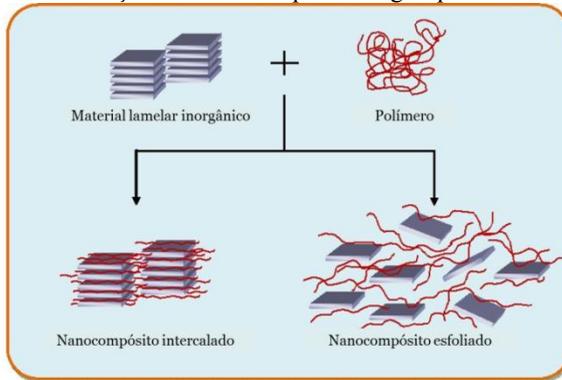
Estudos recentes têm demonstrado que o uso de argilas organofílicas em revestimentos confere aos polímeros uma maior resistência ao fogo. Os resultados são atribuídos aos efeitos de barreira ou uma interação específica entre o polímero e a argila que produzem uma mudança na energia livre da mistura. Em um novo estudo, foi avaliado o desempenho ao fogo de um revestimento à base de silicone contendo grafite expansível e argila organofílica, demonstrando que o uso destas produz uma maior resistência ao fogo (GARDELLE, 2013).

2.3.4 Nanocompósitos

O interesse nas argilas organofílicas advém de sua aplicabilidade como um material de reforço em compósitos poliméricos devido as suas propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas. E principalmente por causa de suas características tecnológicas, como sua capacidade de esfoliação/intercalação, sua grande razão de aspecto e área superficial, alta capacidade de troca catiônica, e possibilidades de modificação química da superfície (PAVLIDOU & PAPASPYRIDES, 2008).

Os nanocompósitos são formados através da esfoliação ou da intercalação das lamelas do aluminossilicato com uma matriz polimérica, através de processos de obtenção como por fusão, em que o polímero é aquecido e por cisalhamento são formados os nanocompósitos com configurações que pode ser intercalada ou esfoliada, conforme a Figura 4.

Figura 4 - Formação dos nanocompósitos argila-polímero.

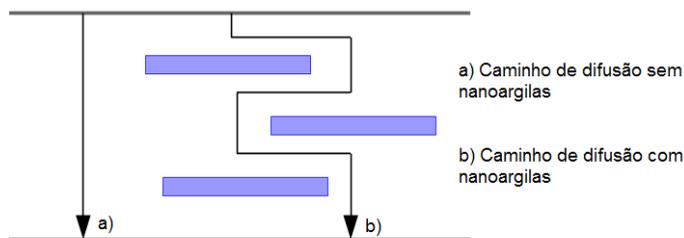


O primeiro estudo com nanocompósitos poliméricos foi realizado por KOJIMA *et al.* (1993), que consistiu na dispersão de partículas nanométricas de argila em poliamida-6 e, com quantidade de carga muito pequenas, obtiveram grandes melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas. Outro estudo de grande importância na disseminação dos nanocompósitos foi conduzido por VAIA *et al.* (1993), mostrou ser possível obter nanocompósitos através da intercalação no polímero, método que dispensa o uso de solventes orgânicos e simplifica a produção.

Desde então, os nanocompósitos poliméricos demonstraram aprimoramento nas propriedades mecânicas, térmicas, retardância a chamas e de barreira gasosa (KALEDOVA *et al.*, 2013), quando comparados aos polímeros convencionais, sem perdas significativas na transparência ou na resistência. Apresentam vantagens sobre os compósitos convencionais, à medida que para alcançar propriedades semelhantes aos nanocompósitos, estes, em geral, necessitam de adições de 50% em peso de material enquanto que os nanocompósitos têm, em média, adição de 10% de carga.

A melhora nas propriedades de barreira a gases, como vapor d'água, oxigênio e gás carbônico, em compósitos de polímero e argila é atribuída principalmente ao caminho tortuoso para a difusão desses fluidos, conforme ilustra a Figura 5. As camadas impermeáveis de nanoargila distribuídas na matriz polimérica aumentam o caminho efetivo de difusão dificultando a permeação de moléculas de gases. (CUSSLER, *et al.*, 1988; YANO, *et al.*, 1997).

Figura 5 - Caminho de difusão tortuoso em nanocompósitos.



Fonte: adaptado de CUSSLER et al., 1988.

As propriedades de barreira adquiridas pelos polímeros são de grande interesse da indústria e possuem diversas aplicações possíveis. Na indústria de alimentos, por exemplo, embalagens com nanoargilas podem manter os produtos frescos por mais tempo, diminuindo significativamente o desperdício. Além disso, a menor permeabilidade reduz também a perda de fluidos em câmaras de ar, demonstrando o potencial da tecnologia no mercado dos pneumáticos, em tanques de combustível, entre outros (THOMAS, *et al.*, 2012).

Outra importante aplicação das nanoargilas em matrizes poliméricas é na melhora das propriedades mecânicas desses compostos. A inserção dos nanoaditivos pode levar ao ganho significativo em características como o módulo e a resistência à tração, mesmo ao utilizarem-se quantidades pequenas de aditivos, sendo o compósito de nylon 6/nanoargilas produzido pela Toyota o primeiro grande sucesso na produção destes compósitos (KOJIMA, *et al.*, 1993).

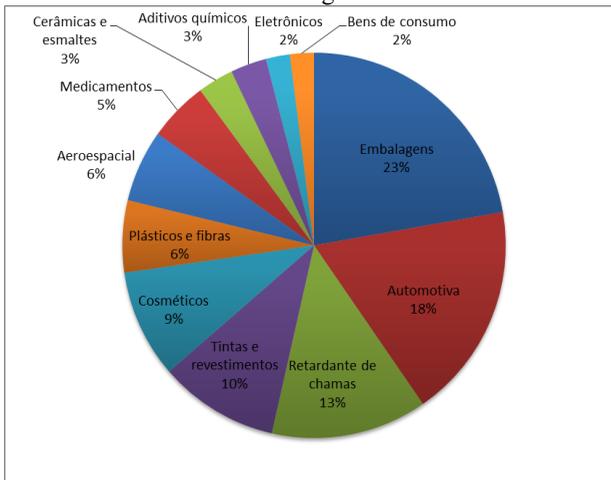
O impacto da melhora nas propriedades mecânicas dos polímeros se estende a diversas indústrias, visto que os polímeros são materiais leves e relativamente baratos. Os nanocompósitos possuem grande potencial de emprego em indústrias de alta tecnologia, como a automobilística e a aeronáutica (MATTAUSCH, 2015).

Além disso, as nanoargilas surgem como uma alternativa mais segura e ambientalmente correta em aplicações de polímeros com retardantes de chamas, visto que o uso delas reduz a adição necessária de compostos halogenados (MARTINS, *et al.*, 2014). A aplicação das nanoargilas neste campo já está presente na indústria, e destaca-se seu uso em dispositivos eletrônicos, revestimentos de fios e cabos e nos tecidos. Um dos fatores que fomentam esta aplicação é a regulamentação mais rígida sobre a utilização de compostos brominados e clorados.

2.3.5 Mercado das nanoargilas

O mercado global das nanoargilas apresentou crescimento significativo nos últimos 10 anos devido a uma necessidade crescente por materiais mais leves, duráveis, de alta resistência e de baixo custo em uma ampla gama de aplicações incluindo automotiva, aeroespacial, filmes e embalagens. De acordo com estudo da consultoria tecnológica FUTURE MARKETS (2011), as aplicações das nanoargilas nos principais setores é seccionada conforme Figura 6, a nível mundial. Destacam-se principalmente os setores de embalagens (22%), automobilístico (18%) e retardantes de chamas (13%), que somam mais de metade das aplicações.

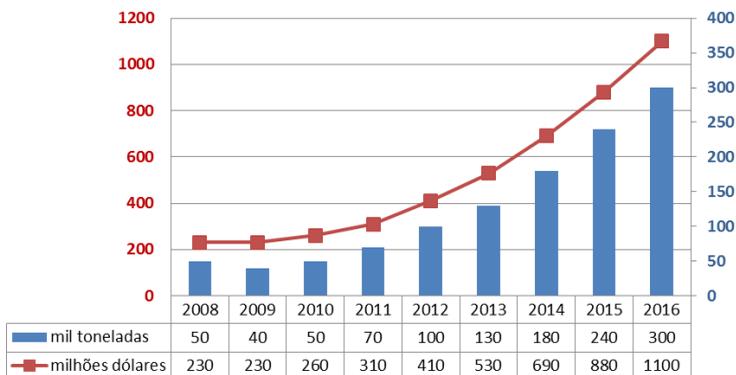
Figura 6 - Gráfico de participação das aplicações no mercado mundial de nanoargilas.



Fonte: FUTURE MARKETS, (2011).

O mercado global de nanocompósitos baseados em nanoargilas em 2013 movimentou o montante de US\$ 530 milhões, equivalente a 130 mil toneladas, com uma taxa de crescimento anual de 15%. A Figura 7 apresenta um gráfico do estudo de mercado desenvolvido pela BCC RESEARCH (2014) e com a evolução do consumo e do mercado global de nanocompósitos baseado em nanoargilas.

Figura 7 - Gráfico de Evolução do consumo e do mercado global de nanocompósitos baseados em nanoargilas.



Fonte: Adaptado de BCC RESEARCH (2014).

No Brasil, o Ministério da Indústria e Comércio Exterior (MDIC) encomendou um estudo de viabilidade econômica de uma indústria de insumos nanométricos para a produção de embalagens plásticas para alimentos. A estimativa apontada pelo estudo é que a demanda nacional de nano insumos para embalagens plásticas para a indústria de alimentos em 2016 chegue a 390 toneladas, podendo gerar receitas de até R\$ 41 milhões, o que, a princípio, viabilizaria a introdução de uma indústria local. Segundo os cálculos da consultoria, para cada tonelada de embalagem plástica produzida, a indústria de transformação deverá usar 80% de resinas convencionais e 20% de masterbatches obtidos com nanotecnologia (NANOBUSINESS, 2012).

2.3.6 Potencialidade no Mercado Brasileiro

O cenário nacional referente à obtenção de argila organofílica para nanocompósitos é dependente das importações, em maior parte da Europa e Estados Unidos, o que traz dificuldades para o desenvolvimento de nanocompósitos pelas indústrias do país. Apesar de o Brasil possuir importantes reservas de bentonita, a produção de nanoargilas comerciais é quase inexistente. Na Tabela 3 pode-se acompanhar a evolução da produção interna, exportação e importação de bentonita, de acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (SILVA, 2014).

Segundo o DNPM, o Brasil possui reservas estimadas em 36,1 milhões de toneladas distribuídas geograficamente entre: Paraná (44,2%), São Paulo (24,1%), Paraíba (21,2%), Bahia (8,5%) e Rio Grande do Sul (2,0%). Em 2014, a produção bruta de bentonita foi de 405.169 toneladas, diminuição de 21,0% em relação a 2012. A Paraíba concentrou 47,7% de toda a produção, seguida da Bahia, com 39,7%, São Paulo, com 8,1%, e Paraná, com 4,6%.

Tabela 3 - Principais estatísticas sobre a produção e consumo de bentonita no Brasil.

Discriminação		Unidade	2012	2013	2014
Produção	Bruta (R.O.M.)	t	512.975	403.351	405.169
	Comercializada Bruta	t	117.475	100.783	78.840
	Moída Seca	t	35.700	39.263	49.775
	Comercializada Moída Seca	t	36.033	39.398	46.711
	Ativada	t	286.016	305.746	344.611
	Comercializada ativada	t	287.302	309.358	346.654
Importação	Bentonita Primária	t	159.622	128.076	115.653
		10 ³ US\$-FOB	27.469	28.060	23.409
	Bentonita Ativada	t	4.234	5.167	6.635
		10 ³ US\$-FOB	6.571	6.126	5.516
Exportação	Bentonita Primária	t	17.356	14.615	16.629
		10 ³ US\$-FOB	11.102	9.536	11.367
	Bentonita Ativada	t	794	549	629
		10 ³ US\$-FOB	191	141	219
Consumo Aparente ⁽¹⁾	Bentonita Ativada + Moída Seca	t	469.041	466.835	498.395
Preços Médios ⁽²⁾	In natura	R\$/t	27,67	34,66	40,07
	Moída Seca	R\$/t	257,64	245,27	226,84
	Ativada	R\$/t	417,76	428,35	437,8

Fonte: DNPM/DIPLAM, SECEX/MDIC.

(1) Produção comercializada + importação – exportação de bentonita ativada + moída seca; (2) preço médio nominal informado pelas empresas; (R.O.M.) run of mine; (NCM) nomenclatura comum do MERCOSUL.

Dentre as empresas que declararam a distribuição da produção bruta, os principais usos foram para extração e beneficiamento de minerais, extração de petróleo e gás, fundição, filtros, pelotização, graxas e lubrificantes e construção civil.

Para bentonita moída seca, foi informado o uso de 95,5% da produção com as seguintes aplicações: graxas e lubrificantes 37,1%, argila branca 36,2%, filtros 18%, indústrias de óleos comestíveis 3,0% e tratamento de água/esgoto 1,3%.

Para bentonita ativada, a destinação de 95,0% do total da produção foi distribuída para os seguintes usos: pelletização de minério de ferro 51,7%, fundição 18,5%, ração animal 14,8%, outros produtos químicos 7,3%, extração e beneficiamento de minerais 2,0%, extração de petróleo e gás 0,4% e construção civil 0,3%.

O cenário da produção de bentonita no Brasil mostra-se pouco desenvolvido em relação ao emprego de tecnologias para agregação de valor à cadeia produtiva. Os produtos da bentonita bruta sofrem pouco ou nenhum beneficiamento restringindo seu campo de utilização. Por outro lado, as reservas brasileiras apresentam potencial para o fornecimento de matéria-prima para novas aplicações, como em polímeros, tintas e adsorventes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritos os ensaios utilizados para obtenção da bentonita organofílica e são dadas informações sobre os materiais utilizados. As técnicas analíticas aplicadas para caracterizar a argila natural e as amostras modificadas também são descritas.

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizadas amostras de argila bentonita da região de Quatro Barras (Paraná), que contém a maior porção das reservas medidas de bentonita do Brasil (correspondente a 38,6% do total) e, no entanto, é a menos explorada comercialmente, produzindo apenas 0,2% de toda a bentonita bruta brasileira (REZENDE, 2008).

A argila foi concedida pela empresa Bentonita do Brasil Mineração SA, de jazida localizada em Quatro Barras (PR). Na empresa, o minério é apenas seco em forno rotativo com aquecimento indireto e moído em moinho martelo, não passando posteriormente por nenhum processo de beneficiamento.

De maneira sinérgica, o negócio da Bentonita do Brasil é sustentado por 2 unidades complementares: Unidade de mineração de bentonitas funcionais (Bentonita do Brasil) e Unidade de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (composta pela T-minas Mineraias Industriais e T-cota Engenharia e Mineraias Industriais, empresa líder no Brasil na area de P&D&I de mineraias industriais não metálicos). Ressalta-se que, a maior parte dos experimentos realizados neste trabalho foi desenvolvida nas dependências da T-cota, em Tijucas-SC.

Em uma pesquisa preliminar, a bentonita de Quatro Barras foi caracterizada por FRAJNDLICH e RIELLA (2006) e citada por ROSÁRIO (2010), as principais propriedades fisico-químicas da bentonita natural constam na Tabela 4.

Tabela 4 - Caracterização da argila bentonita de Quatro Barras.

PARÂMETROS	VALORES
pH	5,6
Densidade Aparente de Sólidos	0,81 g/cm ³
Umidade	7,1%
DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS	VALORES

10% das partículas abaixo de	0,77 μm
50% das partículas abaixo de	2,63 μm
90% das partículas abaixo de	9,66 μm
100% das partículas abaixo de	23,0 μm

Fonte: Extraído de FRAJNDLICH e RIELLA, 2006 *apud* ROSÁRIO, 2010.

Ainda no mesmo trabalho, a difração de raios X indicou a presença de grande quantidade de quartzo na bentonita, (aproximadamente 30%) e apenas cerca de 40% do argilomineral montmorilonita. A fórmula teórica da montmorilonita foi definida como: $\text{Ca}_{0,2}(\text{Al},\text{Mg})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

No presente trabalho, a argila bentonita de Quatro Barras foi caracterizada e comparada com outras 3 bentonitas, afim de avaliar as similaridades e particularidades entre os depósitos de diferentes países ou estado:

- Bentonita americana (EUA) da fabricante Best Bentonite, proveniente da região de Wyoming, referência mundial na produção e comercialização de bentonitas naturalmente sódicas;
- Bentonita argentina (ARG) da mineradora Jose Cholino e Hijos SRL, referência latino-americana pela bentonita de ótima qualidade e grande variedade de aplicação;
- Bentonita brasileira proveniente do estado da Paraíba (PB), fornecida pela empresa BENTONISA - Bentonita do Nordeste S.A., considerada como uma das bentonitas de maior relevância nacional, tradicionalmente comercializada em todo o país.

No trabalho presente, além da bentonita natural, foram utilizados reagentes para ativação alcalina da bentonita, o carbonato de sódio (Na_2CO_3) da VETEC, o hidróxido de sódio (NaOH) da DINÂMICA e resina de troca catiônica (copolímero estireno divinilbenzeno na forma Na^+), da SIGMA ALDRICH. Para organofilização foi utilizado o tensoativo iônico cloreto de diestearil dimetil amônio $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}^+]\text{Cl}^-$, de nome comercial Praepagen WB, da CLARIANT, com características principais resumidas na Tabela 5.

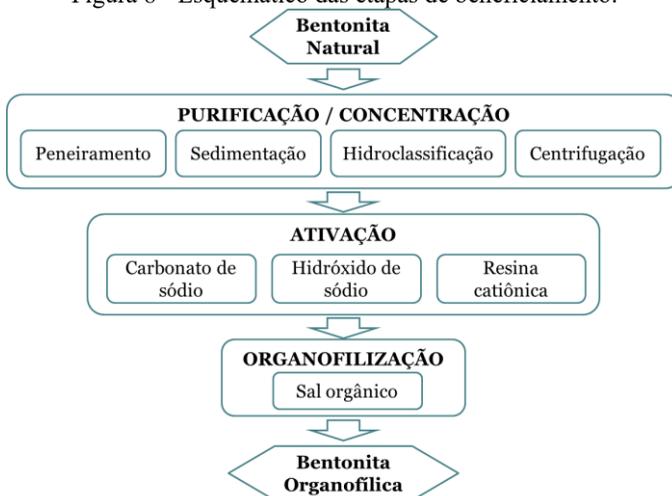
Tabela 5 - Características do sal iônico escolhido.

Nome comercial	Massa molar [g/mol]	% de ativo	Fórmula química
Praepagen	557,5	75	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$ <p>R = C₁₆ / C₁₈</p>

3.2 MÉTODOS

As etapas de beneficiamento realizadas neste trabalho estão sintetizadas na Figura 8, onde os diferentes experimentos realizados em cada etapa são mostrados.

Figura 8 - Esquemático das etapas de beneficiamento.



O processo inicia-se com a purificação da argila, no qual a bentonita, na sua forma natural, é submetida a um método de separação. Os métodos avaliados foram: peneiramento a úmido com peneira vibratória, sedimentação gravimétrica, hidroclassificação com sistema de hidrociclone e centrifugação com centrífuga de bancada. Após a condução de experimentos, as amostras foram caracterizadas e os

resultados obtidos indicaram a centrifugação como melhor método para purificação da argila.

Seguindo com o processo de beneficiamento da argila, a amostra purificada por centrifugação foi utilizada para os experimentos de ativação com diferentes reagentes, o carbonato de sódio, o hidróxido de sódio, e as resinas de troca iônica. As amostras ativadas foram caracterizadas e a ativação com carbonato de sódio apresentou os melhores resultados.

Por fim, a amostra ativada com carbonato de sódio foi selecionada para reagir com o sal quaternário de amônio, para obtenção de argilas organofílicas. Neste caso, as alternativas avaliadas foram os parâmetros de processo, temperatura e tempo, que terão seus resultados avaliados na sequência.

A seguir descrevem-se em maiores detalhes as etapas de beneficiamento realizadas e métodos ensaiados.

3.2.1 Purificação

Como já mencionado, a bentonita é constituída por muitos minerais associados e impurezas (como material orgânico e sílica livre) que prejudicam a sua qualidade e muitas vezes reduzem as propriedades esperadas da montmorilonita. Portanto, para reduzir a quantidade de minerais não-esmectíticos e concentrar a fração montmorilonítica, foram propostos alguns processamentos baseados na separação das fases por granulometria e gravimetria a fim de avaliar qual seria o mais adequado.

Para a purificação, dispersões aquosas de bentonita com diferentes concentrações em água foram formadas e submetidas a uma intensa atrição em agitador mecânico. Neste processo, as partículas individuais são agitadas intensivamente em uma dispersão de alto conteúdo de sólidos, o que ocasiona desaglomeração das partículas finas. Após desaglomeração a dispersão foi submetida a diferentes métodos de separação, com o intuito de evidenciar o mais adequado para a bentonita de Quatro Barras, conforme descrito a seguir.

3.2.1.1 Peneiramento a úmido

As dispersões foram vertidas em um conjunto de peneiras, com diferentes aberturas de malhas, para retenção das partículas maiores,

como grãos de areia e material orgânico. O ensaio foi realizado em peneira vibratória de laboratório, conforme mostra a Figura 9.

Figura 9 - Peneiramento vibratório a úmido.



Após peneiramento, a fração passante foi selecionada e foram realizadas análise química por fluorescência de raios X (FRX), análise mineralógica em difração de raios X (DRX), ensaios de capacidade de troca catiônica (CTC) e inchamento, a fim de verificar a eficácia do método empregado em purificar a montmorilonita.

Devido à limitação deste método em utilizar malhas de menores aberturas (menores que 25 μm) foram propostos outros métodos de separação como a sedimentação, centrifugação e hidroclassificação aplicados ao material passante do peneiramento.

3.2.1.2 Sedimentação.

Considerado o método mais simples e de menor custo de separação de fases de minerais argilosos, a sedimentação, ou decantação, trata-se basicamente da diluição da bentonita em solução aquosa por meio de agitação mecânica e posterior repouso da solução. A força da gravidade atua verticalmente nas partículas da solução e acontece a separação das fases por diferença de densidade dos elementos constituintes do material, sendo que os elementos de maior densidade decantam mais rapidamente que os de menor densidade.

A suspensão foi mantida em repouso em um copo béquer por tempo suficiente para garantir a sedimentação de material não coloidal e separação das fases. A Figura 10 mostra a bentonita natural em repouso em um copo béquer de 250 ml e após o tempo de sedimentação evidenciando a separação de fases por esse processo.

Figura 10 - Bentonita natural em repouso em copo béquer.



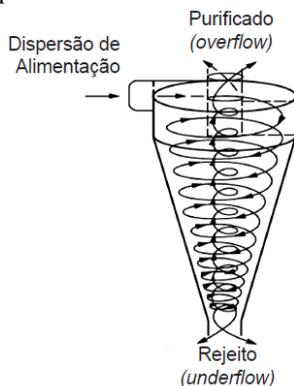
O material sobrenadante foi selecionado e foram realizadas análise química de FRX, análise mineralógica DRX, ensaios de capacidade de troca catiônica e inchamento, a fim de verificar a eficácia do método empregado em purificar a montmorilonita.

3.2.1.3 Hidroclassificação

Os hidrociclones são utilizados no processamento de minerais para separações baseadas em diferenças de tamanho e/ou densidade entre as fases dispersas, são equipamentos bastante eficientes e de custo acessível. Aplicado à bentonita é capaz de separar as frações mais grosseiras, relativas à presença principalmente de minerais acessórios, das frações mais finas, constituídas pelo argilomineral montmorilonita.

O princípio de funcionamento de um hidrociclone consiste na alimentação tangencial de uma suspensão sólido-líquido na região cilíndrica do equipamento. Devido à força centrífuga e ao formato do equipamento, tem-se a formação de um vórtex descendente, fazendo com que as partículas maiores e mais densas sejam projetadas contra a parede, são então arrastadas até a saída inferior do mesmo (underflow). As partículas menores e de menor densidade são então arrastadas para o centro do equipamento formando um vórtice ascendente, saindo por um orifício superior (overflow), conforme Figura 11.

Figura 11 - Esquema do funcionamento de um hidrociclone.



Os parâmetros que afetam o desempenho dos hidrociclones são: o percentual de sólidos na alimentação, a pressão de entrada e os diâmetros do vórtex, do apex e do ciclone. O sucesso desta tecnologia de concentração depende da seleção dos parâmetros adequados para os minerais processados. Os testes em hidrociclone foram realizados em equipamento Laborant da empresa AKW, conforme Figura 12.

Figura 12 - Equipamentos de (a) atrição e (b) sistema de hidrociclones.



O material de saída do hidrociclone foi selecionado e com ele foram realizadas análise química de FRX, análise mineralógica por

DRX, ensaios de capacidade de troca catiônica e inchamento, a fim de verificar a eficácia do método empregado em purificar a montmorilonita.

3.2.1.4 Centrifugação

O ensaio de centrifugação foi realizado para tentar alcançar um grau de purificação maior da solução sobrenadante em menor tempo. A centrífuga, conforme a Figura 13, é utilizada para acelerar o processo de sedimentação. O uso da força centrífuga aumenta muitas vezes a força que atua sobre o centro de gravidade das partículas, facilitando a separação e diminuindo o tempo de residência no equipamento.

Figura 13 - Centrífuga de bancada.



O material sobrenadante foi selecionado e foram realizadas análise química de FRX, análise mineralógica DRX, ensaios de capacidade de troca catiônica e inchamento, a fim de verificar a eficácia do método empregado em purificar a montmorilonita.

3.2.2 Ativação

Após a purificação, a amostra que apresentou o melhor resultado foi selecionada para realização dos testes de ativação com três reagentes diferentes, carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de sódio (NaOH) e resina catiônica (copolímero estireno divinilbenzeno na forma Na^+), a fim de avaliar o reagente mais adequado.

Optou-se pela ativação da bentonita por via úmida, visto que favorece a troca catiônica, ainda que convencionalmente a ativação alcalina seja aplicada a sistemas secos. Além disso, a utilização prévia de processamentos mecânicos aplicados a suspensões aquosas faz com que a opção pela via úmida nos processos subsequentes seja mais conveniente, dispensando processos de secagem desnecessários entre as etapas.

Primeiramente, dispersões purificadas por centrifugação foram preparadas e colocadas em agitação mecânica para total desaglomeração dos grãos e delaminação das lamelas, de modo a favorecer a troca catiônica. Em seguida essas soluções foram colocadas em contato com diferentes reagentes de sódio e mantidas por diferentes tempos para completar a reação conforme mencionado na sequência.

3.2.2.1 Ativação da bentonita com Na_2CO_3

O cálculo da quantidade de carbonato de sódio para ativação da bentonita é feito com base na Capacidade de Troca Catiônica (CTC) da bentonita e no equivalente-grama do reagente, sendo o do carbonato de sódio igual a 0,053/g. Então, tem-se que o percentual necessário para efetiva troca catiônica segue a fórmula:

$$\% \text{ de } \text{Na}_2\text{CO}_3: \text{CTC}_{\text{argila}} \times 0,053 \quad (1)$$

Os ensaios foram realizados com o percentual de carbonato de sódio calculado pela equivalência da CTC da argila.

3.2.2.2 Ativação da bentonita com NaOH (2)

O cálculo para determinação da quantidade de reagente segue o mesmo método utilizado para o carbonato de sódio, com a diferença que o equivalente-grama do hidróxido de sódio é igual a 0,040/g, conforme a seguinte fórmula:

$$\% \text{ de } \text{Na}_2\text{CO}_3: \text{CTC}_{\text{argila}} \times 0,040$$

Os ensaios foram realizados com o percentual de hidróxido de sódio calculado pela equivalência da CTC da argila.

3.2.2.3 Ativação da bentonita com resinas de troca catiônica

Para a realização deste ensaio preparou-se uma coluna de troca iônica com o auxílio de uma bureta graduada de 50 ml, cuja principal aplicação é no abrandamento e desmineralização de águas industriais. A matriz desta resina é tipo gel de copolímero estireno vinilbenzeno saturada com íons sódio. A função desta resina é remover os cátions, por exemplo, cálcio e magnésio, substituindo-os por íons de sódio.

A bureta foi preenchida com resina até atingir a altura de 30 cm, conforme Figura 14. Após corretamente posicionada, passou-se uma solução 10% de cloreto de sódio com o objetivo de saturar a resina com o cátion sódio. Após totalmente escoada a solução a coluna está pronta para realizar as trocas com o material desejado. Adicionou-se, então 300 ml da dispersão de argila purificada, que foi recirculada passando três vezes pela coluna controlando a vazão manualmente.

Figura 14 - Sistema de coluna de troca iônica de bancada.



Ao final dos ensaios de ativação as amostras foram avaliadas quanto a sua capacidade de troca catiônica, inchamento e análise química por FRX para verificar qual método produzia a maior troca de outros cátions por íons de sódio.

3.2.3 Organofilização

Após ativação da bentonita, a amostra com o melhor resultado foi selecionada para realizar o processo de organofilização, que consiste na reação da bentonita dispersa em água com um tensoativo iônico a base de amônia.

O cálculo do percentual de tensoativo necessário para uma reação completa da argila com o sal iônico é baseado nas variáveis do tensoativo como massa molar e percentual de ativo e da capacidade de troca catiônica da argila.

Os ensaios foram realizados com a quantidade calculada para a troca com 100% dos cátions trocáveis da argila. Após o processo de organofilização, realizaram-se etapas de lavagem das amostras para retirada do excesso de sal quaternário e cloretos. O processo constitui em filtrar a argila organofílica e lavá-la em água destilada.

O processo de secagem das amostras organofílicas foi realizado em estufas de aquecimento resistivo e circulação de ar por 24 horas a 60°C, temperatura referenciada na literatura para que se evite a degradação do composto orgânico quando submetido a altas temperaturas (SANTOS e DA SILVA, 2012).

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

A fim de se conhecer a natureza química e mineralógica da amostra de argila natural, assim como também das amostras beneficiadas para verificar as alterações após os processamentos atribuídos, foram realizados os seguintes ensaios para a caracterização das argilas.

3.3.1 Análise Química por Fluorescência de Raios X

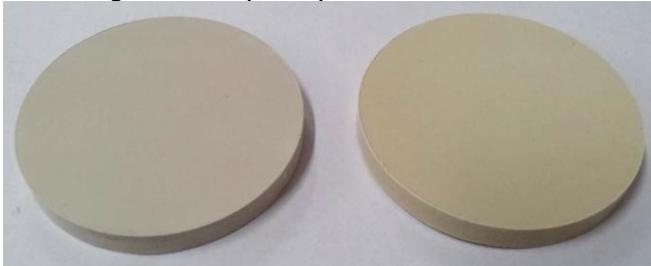
A fluorescência de raios X é uma técnica analítica utilizada para identificação e quantificação relativa dos elementos químicos presentes em uma amostra. Os resultados são apresentados em dados de porcentagem relativa, fornecendo teores dos elementos de traços até a totalidade. A análise multielementar instrumental por fluorescência de raios X (FRX) é baseada na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada. A fluorescência emitida pelos átomos possui uma energia característica para cada elemento e a intensidade dos picos presentes no espectro é proporcional à concentração do elemento na amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999).

O uso de um feixe de raios X primário para excitar a radiação fluorescente de uma amostra foi inicialmente proposto por Glocker e

Schreiber em 1928. Hoje, o método é utilizado como uma técnica não destrutiva de análise, e como uma ferramenta de controle de processo em muitas indústrias extrativas e de transformação. Em princípio, pode-se analisar praticamente todos os elementos químicos, de $Z = 4$ (Be) a 92 (U), para quase todos os tipos de amostra (sólidos, pós, líquidos), sem a necessidade de uma preparação complexa das amostras.

As amostras de bentonita natural e após o beneficiamento foram preparadas com a prensagem do pó na forma de uma pastilha, conforme Figura 15, e analisadas quimicamente em equipamento Epsilon 3 da marca PANalytical com a quantificação dos elementos na forma óxida. As análises de fluorescência de raios X foram realizadas na T-cota Engenharia e Minerais Industriais, em Tijucas-SC.

Figura 15 - Corpos de prova da análise de FRX.



3.3.2 Análise Mineralógica por Difração de Raios X

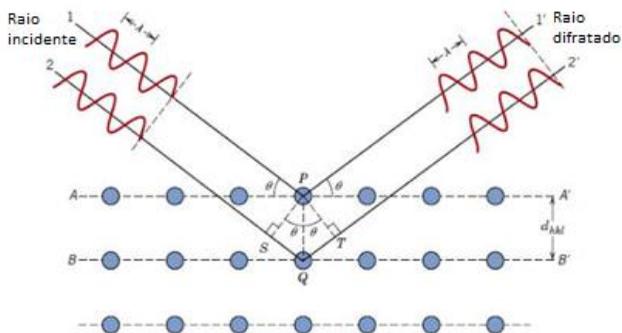
Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a Difração de Raios X (DRX) é a mais indicada para extrair dados de materiais cristalinos, sendo amplamente utilizada na determinação das fases mineralógicas presentes em argilas. Isto é possível, pois a estrutura dos argilominerais é ordenada 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. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, característicos de cada fase cristalina:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

- n: número inteiro
 λ : comprimento de onda dos raios X incidentes
d: distância interplanar
 θ : ângulo de difração

Figura 16 - Difração de raios X e dedução da Lei de Bragg.



Fonte: CALLISTER, 2012.

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases. Ao se caracterizar argilominerais, a utilização da técnica de difração de raios X torna-se ainda mais indicada, pois uma análise química reportaria os elementos químicos presentes no material, mas não a forma como eles estão ligados.

A quantificação de fases cristalinas presentes nos argilominerais é realizada utilizando o método de Rietveld, baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado é obtido utilizando-se a célula unitária como base para a definição das posições dos picos, as posições atômicas e parâmetros térmicos para definição das intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e largura dos picos, e a intensidade da radiação de fundo. O programa utiliza um algoritmo baseado no ajuste por mínimos quadrados para refinar um modelo estrutural teórico em relação à difratogramas reais.

As análises de DRX das amostras de bentonita natural e organofílicas foram realizadas utilizando um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD- 600 com radiação Cu-K α ($\lambda= 1,5418 \text{ \AA}$), operando a 30 kV e 30 mA. Para a quantificação de fases pelo método de Rietveld utilizou-se o software GSAS (General Structure Analysis System) em conjunto com a interface gráfica EXPGUI. As informações cristalográficas são provenientes do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). O padrão interno foi refinado como uma fase cristalina e empregado para determinar a fração de amorfo das amostras. As varreduras foram realizadas de 3 a 65 Theta com velocidade de 1,2 (graus/min).

A preparação das amostras foi realizada através da mistura da amostra com CaF₂ em 10% em massa e homogeneizada através de agitação manual durante 7 minutos. Os ensaios de DRX com identificação das fases foram realizados pelo Instituto de Engenharia e Tecnologia da UNESC, em Criciúma (SC). Os ensaios das amostras organofílicas para análise do distanciamento dos planos basais foram realizados no Laboratório de Caracterização Microestrutural da UFSC, em Florianópolis (SC).

3.3.3 Análise Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Química por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A técnica MEV permite a observação e caracterização de diversos materiais (orgânicos e inorgânicos) sólidos em escala micrométrica (μm) e nanométrica (nm). O microscópio de varredura eletrônica é amplamente utilizado na investigação da microestrutura superficial de materiais, sendo utilizado também para a análise química qualitativa elementar da amostra em observação quando o aparelho possui uma microssonda acoplada.

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons no mineral promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, Auger e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodoluminescência (REED, 1996). A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE – secondary electrons) e

retroespalhados (BSE – backscattering electrons) emitidos pelo material analisado.

Os sinais dos SE fornecem imagem da topografia e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os sinais dos BSE fornecem a imagem característica da variação da composição do material. A emissão de raios X característicos possibilita a determinação da composição qualitativa e quantitativa da amostra, quando um sistema de EDS é acoplado ao MEV. Esta técnica quantifica os elementos com número atômico (Z) maior que 11 e com fração mássica superior a 0,1%, dentre suas vantagens destacam-se o mapeamento da distribuição de elementos químicos e as análises pontuais que são possíveis devido ao diâmetro reduzido do feixe.

As amostras de bentonita natural e purificada e do material decantado foram analisadas no MEV a fim de verificar as diferenças entre as partículas que compõem cada material. As amostras foram preparadas com os pós secos delicadamente colocados sobre fita adesiva dupla face de carbono sem metalização. As imagens foram geradas no Laboratório do CERMAT-UFSC com ampliações de 100 a 1000 vezes com energias de 10 e 15 kV, através de um microscópio eletrônico de varredura da marca PHILIPS, modelo XL30, associado a uma microsonda EDAX-EDS acoplada ao equipamento para uma análise química pontual de regiões de interesse.

3.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho estuda a vibração dos átomos da molécula quando recebe uma radiação. O espectro de infravermelho é obtido pela passagem da radiação de IR através da amostra e pela determinação da radiação incidente absorvida a uma determinada energia. A energia de cada pico no espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de parte da molécula da amostra. Sua principal função é identificar grupos funcionais em amostras orgânicas ou inorgânicas, através dos valores característicos de absorção de cada elemento (LEITE, 2008).

Para que uma molécula apresente absorção de infravermelho deve possuir características específicas: a molécula precisa que o momento dipolar sofra uma variação durante a vibração. As vibrações moleculares podem ser de estiramento (deformação axial) ou de deformação angular

(fora ou dentro do plano cartesiano), elas também podem ser simétricas ou assimétricas. A radiação infravermelha absorvida é convertida em um modo vibracional peculiar de cada molécula.

A espectroscopia FTIR, *Fourier Transform InfraRed* (Transformada de Fourier Infravermelho), é o método de espectroscopia infravermelho mais utilizado. A elevada sensibilidade, resolução e agilidade na obtenção do espectro apresentam-se como as grandes vantagens do FTIR, como desvantagens têm-se a complexidade dos instrumentos e seu elevado custo.

As análises de FTIR foram realizadas com a bentonita purificada e as amostras após organofilização, a fim de comparação esse ensaio também foi realizado nas bentonitas organofílicas comerciais. O principal objetivo deste ensaio é verificar a adição dos grupos funcionais orgânicos através da troca com sal orgânico. As amostras foram analisadas em formas de pastilhas produzidas com KBR, em espectrofotômetro de Infravermelho Shimadzu, modelo IR – Prestige 21 com transformada de Fourier.

3.3.5 Termogravimetria

O conceito mais difundido de análise térmica refere-se ao estudo das relações entre as propriedades da amostra e a temperatura, conforme a amostra é aquecida ou resfriada de uma maneira controlada. A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra, em função da programação de temperatura (DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

As termobalanças são os instrumentos utilizados na análise TGA, que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. A partir dos dados obtidos com este instrumento, são construídas curvas de variação de massa em função da temperatura, que permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica e a composição da amostra, por exemplo.

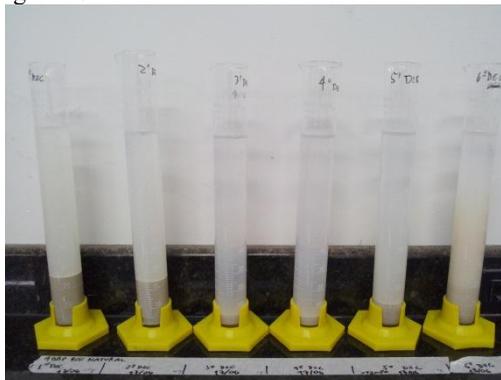
Análises de TGA foram realizadas com as amostras de bentonita natural e organofílicas a fim de verificar a efetivação da organofilização das mesmas, através da verificação do caráter hidrofóbico e da decomposição do sal orgânico. A preparação da amostra foi realizada com a moagem do material em pistilo e secagem em estufa. As análises foram realizadas em equipamento Shimadzu TA-50, com atmosfera de

nitrogênio, taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura máxima de ensaio de 900 °C.

3.3.6 Método de Determinação do Inchamento de Foster

A determinação do índice de inchamento de Foster foi realizada segundo o procedimento descrito na norma ASTM D 5890-11 (Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners): 1,0 g de cada amostra foram dispostos de forma muito lenta e gradual em uma proveta com 100 ml de água destilada e, após 24 h de repouso total, sem qualquer interação mecânica com o sistema, o aumento do volume da dispersão é medido. O índice de inchamento é dado pela leitura direta da escala da proveta. A Figura 17 mostra uma bancada de testes de inchamento.

Figura 17 - Bancada de testes de inchamento Foster.



3.3.7 Método de Determinação da Capacidade de Troca Catiônica por Adsorção com Azul de Metileno

As capacidades de troca catiônica das argilas foram medidas 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 os valores de CTC são calculados a partir do volume de azul de metileno adicionado à dispersão argilosa até a obtenção visual do ponto de floculação ótimo e do ponto final de saturação.

A técnica é baseada na rápida adsorção dos cátions de azul de metileno em materiais com carga superficial negativa, quando em

solução aquosa. O mecanismo de troca iônica é irreversível e desacelera a medida que os sítios de troca vão sendo preenchidos, devido ao tamanho do cátion. O método de adsorção com azul de metileno é costumeiramente utilizado para a determinação de CTC por ser rápido, simples, e principalmente, barato. Porém, a determinação da CTC é uma análise visual e pode gerar diferenças de resultado dependendo do observador.

O procedimento experimental se inicia com a preparação de uma dispersão de 2 g da bentonita em 300 ml de água destilada e ajuste do pH da suspensão com ácido sulfúrico 0,1 N, até a obtenção de valores na faixa de 2,5 a 3,8. Estabelecido o pH e mantida a agitação da suspensão, o procedimento segue com a adição de 5 ml de uma solução de azul de metileno 0,01 N em intervalos de 2 min. Antes de cada adição, uma pequena amostra da mistura é retirada e gotejada sobre um papel-filtro, mediante o devido registro do volume correspondente.

Para determinação da capacidade de troca iônica, o procedimento de adição de azul se repete até que o halo que circunda a gota apresente um contorno bem definido e um diâmetro constante em pelo menos três medidas posteriores, o que significa que o ponto final correspondente à capacidade de saturação máxima foi atingido, conforme mostra a Figura 18.

Figura 18 - Determinação da capacidade de troca iônica.



A CTC da argila é calculada pela Equação:

$$CTC = \frac{V_{AM}}{m} \quad (4)$$

em que:

CTC (meq/100 g de argila) = capacidade de troca catiônica;

V_{AM} (ml) = volume da solução de azul de metileno adicionado até o ponto final; e

m (g) = massa de argila utilizada.

Os ensaios de determinação da capacidade de troca catiônica foram conduzidos com as amostras de bentonita natural, purificadas e ativadas por diferentes métodos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios e beneficiamentos realizados na argila bentonita de Quatro Barras.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA NATURAL

4.1.1 Fluorescência de Raios X

Inicialmente foi realizada a caracterização do material objeto deste estudo, a argila bentonita extraída em Quatro Barras, em sua forma natural. Para melhor entender as especificidades da argila brasileira foram selecionadas 3 outras argilas para servirem de comparativos. Os resultados das análises químicas são apresentados em valores percentuais na Tabela 6:

Tabela 6 - Análise química da bentonita Quatro Barras e outras comerciais.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MgO
Quatro Barras	63,32	16,49	5,50	0,64	0,73	1,91	0,86	1,83
Estados Unidos	63,07	19,68	4,24	1,51	2,50	0,58	0,16	2,38
Argentina	60,35	18,94	4,55	1,33	3,50	0,43	0,30	3,08
Paraíba	64,81	13,76	8,14	0,98	2,87	0,41	0,77	2,42

De modo geral, pode-se considerar a composição química da bentonita coerente com a de uma bentonita natural típica. As razões entre os percentuais de óxidos de silício e de alumínio são similares aos valores apresentados pelas argilas de referência. Valores mais altos de óxido de silício são observados nas bentonitas brasileiras que estão relacionados principalmente à quantidade de sílica livre presente nas amostras. Em comparação com as demais argilas, observa-se que a bentonita em estudo é mais pobre em cálcio e sódio, provavelmente indicando menor substituição isomórfica na estrutura do argilomineral, que contribui em uma menor carga nas lamelas, e conseqüentemente uma menor presença de cátions interlamelares. Porém, ressalta-se que o teor de sódio na bentonita da Paraíba é resultante de processo artificial de ativação, pois as bentonitas brasileiras não são naturalmente sódicas.

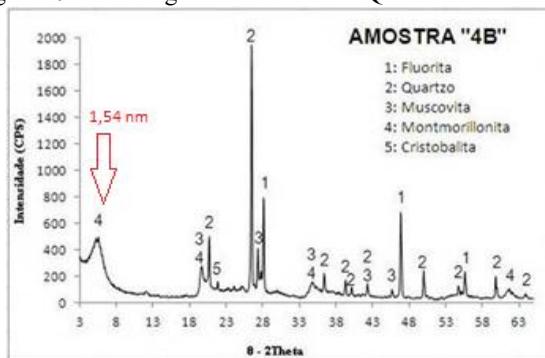
O óxido de ferro é um elemento característico como constituinte das camadas do filossilicato, sua presença pode determinar uma coloração mais amarelada para a argila. O teor de ferro observado é condizente com a coloração, entre branca e amarelada, apresentada pela argila Quatro Barras. Os óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, ditos cátions trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), definem algumas das características das argilas, como capacidade de troca catiônica e inchamento. Observa-se que a bentonita de Quatro Barras apresenta maior teor de óxido de potássio, podendo estar presente como um cátion trocável ou algum componente mineralógico de feldspato na amostra.

4.1.2 Difração de Raios X

As análises de DRX são complementares às análises de FRX e indicam a presença das fases mineralógicas e quantificação das mesmas. As fases da argila de Quatro Barras, conforme indica o espectro da Figura 19, consistem basicamente em fluorita (oriunda do processo de preparação da amostra), quartzo, muscovita, montmorilonita e cristobalita. Na análise quantitativa verificou-se que a argila natural é composta por 3% de montmorilonita, 1% de cristobalita, 12% de quartzo, 9% de muscovita e 75% de fase amorfa considerada como montmorilonita.

A grande quantidade de fase amorfa pode ser explicada, pois a bentonita é constituída predominantemente pela montmorilonita com tamanho de partícula próximo a 2 μm . O equipamento mostrou-se inadequado para identificar partículas menores do que alguns microns. O espaçamento basal da bentonita natural, cujo valor $d(001) = 1,54 \text{ nm}$, pode ser considerado característico de argilominerais esmectíticos.

Figura 19 - Difratograma da bentonita Quatro Barras natural.



AMOSTRA		4B
Fases Minerais	Muscovita	9,00
	Quartzo	12,00
	Montmorilonita	3,00
	Cristobalita	<1,00
	Amorfo	75,00
	Chi quadrado (x2)	2,1

Com o intuito de comparar a argila de Quatro Barras com outras bentonitas, também foram realizadas análises em DRX de amostras de referência. Conforme a Figura 20, o difratograma da argila americana e a análise quantitativa indicam as fases montmorilonita + amorfo (83%), quartzo (6%) e muscovita (11%). Na Figura 21 está o espectro da amostra argentina e a análise quantitativa apresentando as fases montmorilonita + amorfo (84%), quartzo (3%), muscovita (11%) e calcita (2%). O espectro de DRX e análise quantitativa da bentonita da Paraíba, na Figura 22, apresenta as fases montmorilonita + amorfo (72%), quartzo (19%) e muscovita (9%).

Figura 20 - Difratoograma da bentonita americana.

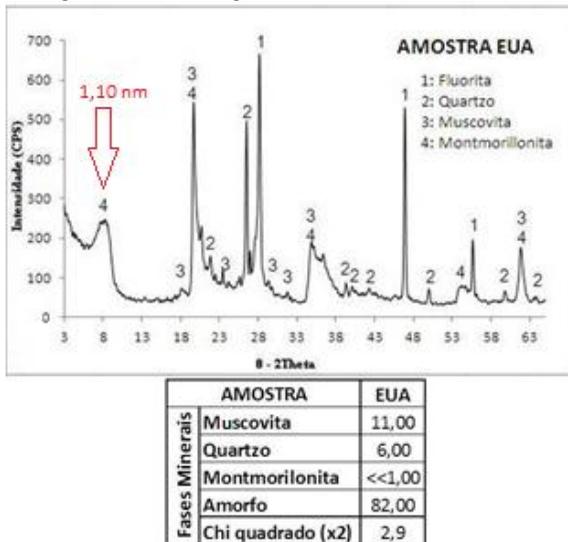


Figura 21 - Difratoograma da bentonita argentina.

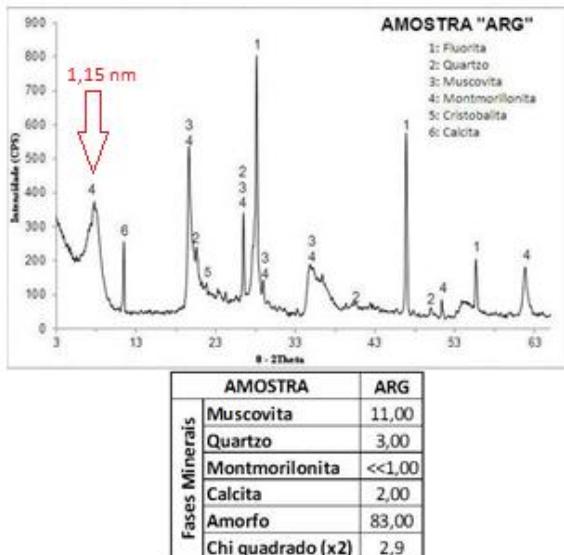
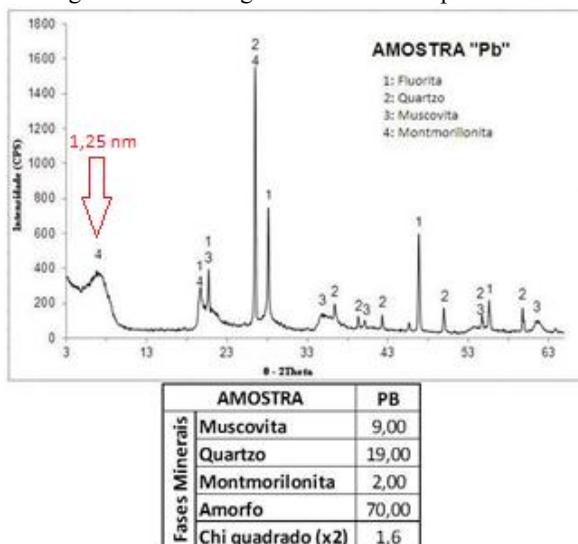


Figura 22 - Difratoograma da bentonita paraibana.



Em resumo, pode-se observar que as argilas brasileiras de Quatro Barras e da Paraíba possuem maior percentual de quartzo na composição, enquanto que as amostras americana e argentina possuem maior concentração da fase montmorilonítica.

Outra análise que pode ser feita através dos difratogramas é o espaçamento basal característico da montmorilonita que é calculado através da posição do pico d001. A amostra de Quatro Barras apresentou o valor mais alto de espaçamentos basal, de 1,54 nm. Já as bentonitas americana, argentina e paraibana apresentaram espaçamentos da ordem de 1,10 nm, 1,15 nm e 1,25 nm, respectivamente. A diferença dos valores decorre da força de atração entre as lamelas, que é maior quando muitos cátions estão presentes na superfície, reduzindo a distância entre elas. Enquanto que camadas com menor presença de cátions, como no caso da bentonita de Quatro Barras, tendem a apresentar maiores espaçamentos basais.

4.1.3 Capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca catiônica é uma propriedade das argilas bentoníticas que está relacionada com a presença de cátions trocáveis, tais como sódio, cálcio, potássio e magnésio, assim como, o grau de inchamento e o pH das argilas. A amostra natural de Quatro Barras, juntamente com as bentonitas de referência, foi analisada quanto a estas propriedades e os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados de CTC, Inchamento, pH e perda ao fogo das amostras.

Amostra	CTC [meq/100 g]	Inchamento [ml/ 2,0 g]	pH (conc. Sol. 0,6%)	Perda ao fogo (%)
Quatro Barras	48	5	6,2	7,05
Estados Unidos	67	37	9,4	5,83
Argentina	77	26	9,6	7,38
Paraíba	76	29	7,1	5,80

Os valores de CTC e grau de inchamento apresentados pelas argilas de referência são consideravelmente superiores em comparação com a argila de Quatro Barras e comprovam o caráter sódico das mesmas, sendo a bentonita americana e argentina, sódicas naturais e a paraibana ativada artificialmente. O caráter ligeiramente ácido da argila em estudo pode ser explicado pela presença do íon H^+ como cátion predominante, característico de bentonitas com ocorrência mais próxima à superfície e cobertas por vegetação (KNECHTEL e PATTERSON, 1962).

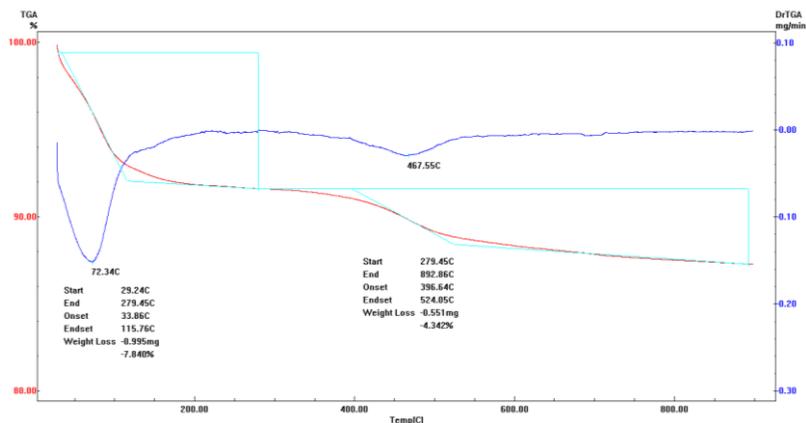
Os relativos baixos valores de perda ao fogo podem ser referentes às moléculas de água intercaladas no espaço interlamelar e às hidroxilas presentes no argilomineral, mas também podem estar relacionados a um baixo teor de matéria orgânica.

4.1.4 Análise Termogravimétrica

Na amostra de bentonita Quatro Barras o resultado da análise termogravimétrica mostra uma perda de massa entre 60 °C e 100 °C, indicando perda de 7,8% da água adsorvida. Um segundo evento de perda de 4,3% de massa ocorre próximo de 500 °C devido à etapa de desidroxilação dos argilominerais. Nas argilas isentas ou contendo

muito pouco ferro, o pico de perda de massa ocorre próximo de 700 °C. Enquanto que 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 ocorreu na análise térmica da bentonita Quatro Barras que possui em sua composição alto índice de ferro. Após a temperatura de 500 °C a massa restante, aproximadamente 88%, permanece constante e a estrutura cristalina é preservada (Figura 23).

Figura 23 - Curva de análise termogravimétrica para a bentonita quatro barras.



4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS PURIFICADAS

A purificação da bentonita objetiva, além da eliminação de outros minerais e impurezas (quartzo, matéria orgânica, etc.), a separação das fases de outros argilominerais e concentração do argilomineral montmorilonita no intuito de obter argilas com dimensões nanométricas e potencializar as propriedades como troca catiônica. As amostras após processo de purificação foram caracterizadas por FRX, DRX, capacidade de troca catiônica e inchamento.

4.2.1 Fluorescência de Raios X

A Tabela 8 apresenta os resultados da análise de composição química (FRX) das amostras após os processos de purificação avaliados em comparação com a bentonita natural.

Tabela 8 - Análise química após processos de purificação da bentonita.

Amostra / Processo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MgO
Bentonita Quatro Barras / Natural	63,32	16,49	5,50	0,64	0,73	1,91	0,86	1,83
Peneiramento	62,49	17,22	6,40	0,71	0,74	1,75	0,96	1,99
Sedimentação	53,31	18,84	8,10	0,85	0,28	1,61	0,77	2,41
Hidroclassificação	55,71	16,92	6,96	0,76	0,42	1,59	0,88	2,05
Centrifugação	51,97	17,83	7,97	0,89	0,82	1,57	0,77	2,21

A redução dos teores de óxido de silício das amostras que passaram pelos processamentos de purificação em comparação com a amostra natural indica que os métodos aplicados foram eficientes em separar principalmente o quartzo da montmorilonita, porém em diferentes níveis. O método de peneiramento foi o menos eficiente, o que pode ser explicado devido à baixa granulometria das partículas de quartzo. Os processos de sedimentação e centrifugação apresentaram as maiores reduções percentuais e sugerem que as separações por gravimetria são as mais adequadas para a purificação da bentonita.

Os teores dos óxidos alcalinos e alcalinos terrosos (CaO, Na₂O e MgO) e de óxido de ferro aumentaram conforme a concentração de montmorilonita aumentou, possivelmente devido à presença destes elementos na composição do argilomineral ou como cátions trocáveis na sua superfície. Já o teor de K₂O sofre pequena redução, sugerindo a eliminação de outras fases (feldspatos) contendo potássio.

Os resultados da análise de perda ao fogo das amostras de bentonita após tratamentos de purificação estão apresentados na Tabela 9. As amostras após processamentos mecânicos apresentaram aumento da perda ao fogo, relacionado à maior concentração do componente argiloso, devido à perda de água livre e adsorvida e às hidroxilas dos argilominerais. A maior perda foi observada na amostra sobrenadante após centrifugação.

Tabela 9 - Análise de perda ao fogo das amostras de bentonita.

Amostra / Processo	Perda ao fogo (%)
Bentonita Quatro Barras / Natural	7,05
Peneiramento	7,66
Sedimentação	13,08
Hidroclassificação	11,93
Centrifugação	13,74

4.2.2 Capacidade de troca catiônica

Como um dos objetivos da purificação é o aumento da capacidade de troca iônica faz-se essencial a análise comparativa entre os valores de CTC e inchamento da bentonita natural e das amostras após processamentos. Na Tabela 10 apresentam-se os valores de CTC e inchamento para cada processo de purificação testado.

Tabela 10 - Comparativo das análises de CTC e inchamento da bentonita.

Amostra / Processo	CTC [meq/100 g]	Inchamento [ml/ 2,0 g]
Bentonita Quatro Barras / Natural	48	5
Peneiramento	56	6
Sedimentação	71	7
Hidroclassificação	58	7
Centrifugação	67	8

Os resultados da análise com azul de metileno confirmaram a concentração do argilomineral montmorilonita ao aumentar os valores de CTC e, conseqüentemente o número de cátions trocáveis por unidade de massa de argila. Os processos de sedimentação e centrifugação apresentaram os melhores resultados entre os métodos de purificação estudados. Os níveis de inchamento também aumentaram com as purificações, porém não alcançaram os graus de inchamento de argilas sódicas. O inchamento da amostra após centrifugação passou de baixo para médio inchamento.

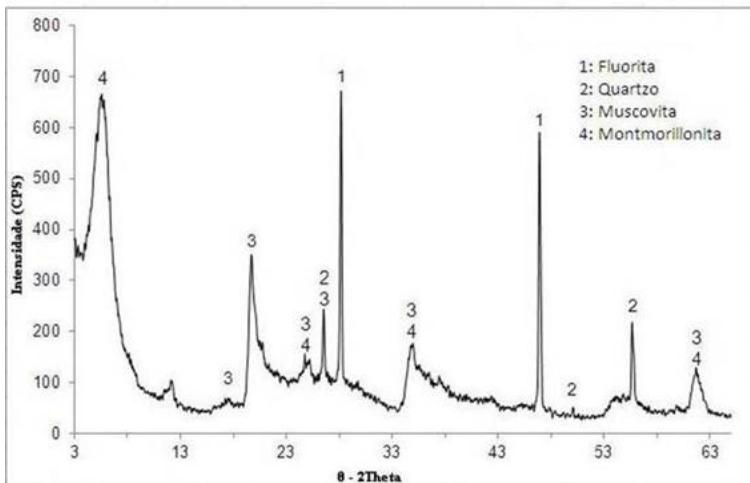
A partir da análise dos resultados apresentados acima, os métodos de sedimentação e centrifugação demonstraram ser os mais eficientes na purificação da bentonita de Quatro Barras. Devido ao método de sedimentação demandar um tempo de repouso de 96 horas e o método de centrifugação demandar apenas 5 minutos, optou-se por seguir os testes de ativação com o material centrifugado, para obtenção mais rápida e eficiente de maior quantidade de amostra.

4.2.3 Difração de Raios X da amostra purificada por centrifugação

Depois de selecionada a amostra purificada por centrifugação, realizou-se a análise da fração sobrenadante por difração de raios X para identificação e quantificação das fases presentes. O difratograma obtido

pode ser observado na Figura 24. Através do software de quantificação foi calculado o conteúdo de quartzo de 3%, muscovita de 2% e o conteúdo de montmorilonita e fase amorfa somaram 95%, sendo que a fluorita aparece, pois é utilizada na preparação da amostra.

Figura 24 - Difratograma da bentonita purificada por centrifugação.



4.2.4 Fluorescência de Raios X, Difração de Raios X e Capacidade de Troca Catiônica do material não-esmectita

O material não-esmectita foi caracterizado da mesma forma que a amostra purificada, a fim de verificar se o argilomineral de interesse não estava sendo desperdiçado durante o processamento. A análise química, na Tabela 11, mostra o alto teor de silício, devido ao quartzo presente e alguma quantidade remanescente de material argiloso, cuja fase foi caracterizada em análise mineralógica. Com o difratograma da Figura 25 e quantificação das fases, fica evidente a presença de quartzo (74%), feldspato (20%) e material amorfo (6%). O feldspato tem sua fórmula geral $(K, Na, Ca)(Si, Al)_4O_8$, e pode estar relacionado à identificação dos óxidos de sódio e potássio em maiores teores que na amostra natural.

Nos ensaios de CTC e inchamento, apresentados na Tabela 12, o valor de troca catiônica foi nulo, ou seja, o material em questão não

possui cátions trocáveis e não apresentou o inchamento característico das bentonitas. Desta forma, em geral, pode-se dizer que o método de purificação através da centrifugação da bentonita foi satisfatório quanto à separação das fases presentes.

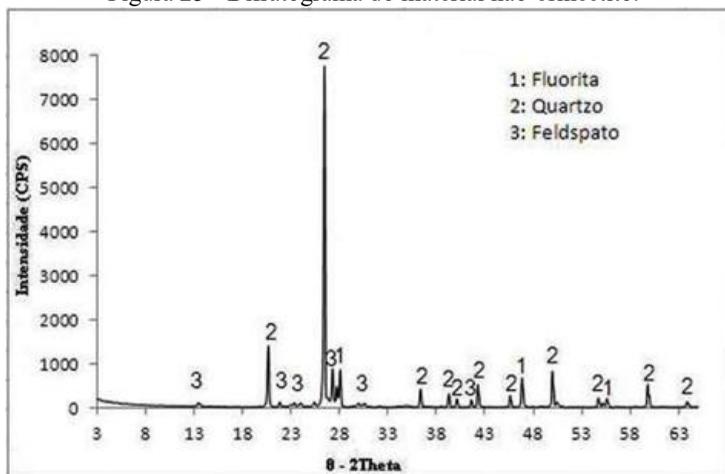
Tabela 11 - Análise química do material não-esmectito.

Amostra / Processo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MgO
Material Decantado / Centrifugação	83,46	5,55	0,98	0,10	2,65	1,81	1,13	0,47

Tabela 12 - Análise de CTC e inchamento do material não-esmectito.

Amostra / Processo	CTC [meq/100 g]	Inchamento [ml/ 2,0 g]
Material Decantado / Centrifugação	0	< 2

Figura 25 - Difratoograma do material não-esmectito.



4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

Os resultados das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura para a fase purificada e a fase não-esmectita encontram-se, respectivamente, na Figura 26 e Figura 27.

Figura 26 - MEV da amostra purificada por centrifugação com (a) aumento de 500 vezes e (b) aumento de 1.500 vezes.

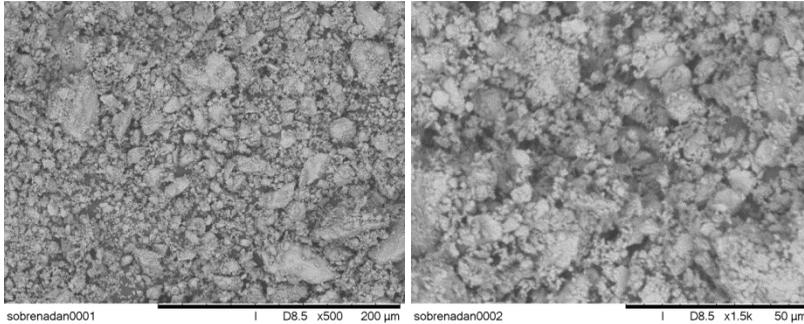
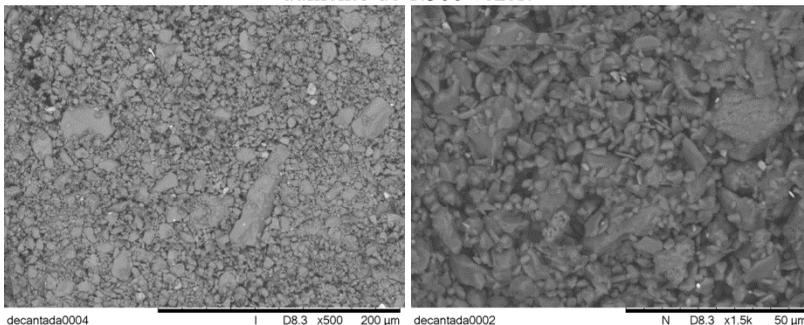


Figura 27 - MEV do material não-esmectita com (a) aumento de 500 vezes e (b) aumento de 1.500 vezes.



Observa-se que a argila purificada é caracterizada microestruturalmente pela formação de aglomerados não uniformes e de diferentes tamanhos, com aspecto poroso e apresentando particulados finos. O material não-esmectita, por outro lado, possui formas mais definidas, porém irregulares, e com partículas maiores. Apresenta também pontos mais claros de formato irregular e tamanho de partícula menor que 5 µm que indicam uma composição diferente das demais partículas.

O equipamento de microscopia eletrônica permite também uma análise pontual da composição química de uma determinada região das partículas apresentadas pelo MEV através da técnica de EDS. O EDS foi aplicado às frações purificadas e não-esmectitas para uma comparação das suas composições quali e quantitativas relativas, cujo resultado é apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 - Análise química relativa por EDS das amostras de bentonita.

Amostra	Teores dos elementos (% em massa)							
	O	Si	Al	Fe	Ca	K	Na	Mg
Purificada	56,89	23,59	9,44	6,72	0,48	1,02	0,44	1,42
Não-esmectita	56,00	36,65	3,58	-	0,10	2,51	1,05	0,12

A análise química comprova o caráter argiloso do material purificado, de um alumino silicato com a presença de cátions de cálcio, potássio, sódio e magnésio e o ferro como constituinte estrutural do argilomineral. O material não-esmectito apresentou maior teor de silício, devido à composição do quartzo (SiO_2), os percentuais de potássio e sódio também são maiores em relação à composição da amostra purificada indicando a presença de feldspato, como já mostrado na análise de DRX.

A análise química pontual indicou que as áreas mais claras da fase decantada correspondem a partículas de óxido de titânio que estão presentes na bentonita bruta em pouca quantidade.

4.2.6 Conclusões parciais sobre a etapa de purificação

Os resultados apresentados até aqui, indicam que é possível alcançar uma boa purificação da argila natural de Quatro Barras (95% material esmectito) através das técnicas de sedimentação e centrifugação. A centrifugação demonstra especial interesse tecnológico pelo tempo reduzido de processamento quando comparada com os longos tempos do processo de sedimentação. Além disso, tem potencial de ser escalonada para maiores volumes de produção utilizando máquinas centrífugas de porte industrial.

O principal indicativo do sucesso destas técnicas aplicadas à bentonita é a redução significativa dos teores de óxido de silício e o aumento da perda ao fogo, que representa claramente a concentração do argilomineral esmectita. Outra importante propriedade das esmectitas que é realçada após a purificação, por causa da concentração de material esmectito, é a capacidade de troca catiônica, que é também essencial para as etapas seguintes de ativação e organofiliação.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ATIVADAS

A ativação da bentonita purificada por centrifugação foi testada com diferentes reagentes, o carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de sódio (NaOH) e resina de troca catiônica ($-\text{Na}^+$), todas seguindo o mesmo mecanismo de troca de cátions. Os resultados foram avaliados com análise química e com análise dos valores das propriedades de inchamento e de capacidade de troca catiônica, por serem proporcionais ao caráter sódico adquirido pela argila.

4.3.1 Fluorescência de Raios X

Na Tabela 14, pode se verificar que todas as ativações provocaram aumento considerável do teor de óxido de sódio em comparação com a amostra purificada, com destaque para as ativações com Na_2CO_3 e NaOH . O teor dos óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos não apresentaram mudanças significativas, o que leva a crer que as trocas iônicas do sódio aconteceram em substituição preferencial com os cátions H^+ da superfície da argila.

Observa-se também uma redução na perda ao fogo das argilas ativadas com Na_2CO_3 e NaOH em relação à amostra purificada por centrifugação. Aparentemente, há uma menor quantidade de água adsorvida nas bentonitas ativadas com estes reagentes do que na bentonita purificada.

Tabela 14 - Análise química das amostras após ativação.

Amostra	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MgO	PF
Amostra purificada	51,97	17,83	7,97	0,89	0,82	1,57	0,77	2,21	13,74
Carbonato de sódio	50,99	17,91	8,07	0,86	2,37	1,58	0,73	2,24	11,52
Hidróxido de sódio	51,02	17,90	8,07	0,86	2,35	1,57	0,74	2,22	11,60
Resina Catiônica	52,76	17,39	7,69	0,79	1,63	1,38	0,69	2,04	14,44

4.3.2 Capacidade de Troca Catiônica

Conforme exposto na Tabela 15, os valores das amostras ativadas com hidróxido de sódio e resina catiônica ($-Na^+$) apresentaram valores muito próximos à CTC da argila purificada, não atingindo o objetivo de aumentar os cátions trocáveis. A amostra ativada com carbonato de sódio aumentou cerca de 25% os valores de CTC. Este resultado confirma que a troca dos cátions ocorreu de acordo com o esperado, e que o objetivo principal de aumentar o teor de Na^+ da argila foi alcançado.

A amostra ativada com carbonato de sódio apresentou índice de inchamento cerca de três vezes maior do que o da bentonita purificada, enquanto as outras ativações provocaram pouco ou nenhum aumento. Este resultado aponta para uma substituição catiônica satisfatória com o carbonato de sódio com aumento do teor sódico da argila, o que acarreta em um maior poder de hidratação dos cátions interlamelares e, conseqüentemente, num maior afastamento das lamelas.

Com o carbonato de sódio obteve-se o melhor resultado para as propriedades tecnológicas. Isto é devido, provavelmente, à formação de precipitados insolúveis de carbonato, após a troca dos cátions, impedindo-os de participar novamente da troca catiônica. Os hidróxidos, pelo contrário, são solúveis em água e permitem que os seus cátions sejam permutados continuamente e reversivelmente pelos do argilomineral (GOMES, 1988).

Os resultados de inchamento e de CTC da bentonita Quatro Barras purificada e ativada foram considerados satisfatórios e comprovaram sua viabilidade para processo de organofilização nestas condições.

Tabela 15 - Análise de CTC e inchamento das amostras após ativação.

Amostra / Processo	CTC [meq/100 g]	Inchamento [ml/ 2,0 g]
Amostra purificada	67	8
Carbonato de sódio	85	23
Hidróxido de sódio	69	14
Resina Catiônica	64	10

4.3.3 Conclusões parciais sobre a etapa de ativação

Os principais indicativos de uma ativação sódica eficaz é o aumento da capacidade de troca catiônica e o efetivo aumento dos cátions Na^+ na superfície da argila. Neste sentido, a ativação com o carbonato de sódio mostrou-se mais eficiente frente às demais técnicas, além de apresentar grande potencial de viabilidade em escala industrial de produção, devido ao baixo preço deste insumo e fácil incorporação por via úmida.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ORGANOFILIZADAS

O processo de organofilização foi realizado através da reação do sal orgânico com a amostra de bentonita purificada e ativada. Na sequência são apresentados os resultados das caracterizações das amostras submetidas ao processo de organofilização.

4.4.1 Fluorescência de Raios X

Na Tabela 16, estão apresentados os resultados da análise química e perda ao fogo das amostras antes e depois da organofilização. Ao comparar a amostra somente purificada e ativada com a amostra após reação com o sal quaternário de amônio observa-se a redução expressiva do percentual de óxido de sódio, confirmando a substituição preferencial por este cátion. Nota-se também a redução dos óxidos de silício e de alumínio, sem alteração na razão entre as quantidades relativas de cada óxido, que se deve à introdução do componente orgânico e ponderação das massas na composição total da amostra. Já os percentuais de óxidos de ferro e de magnésio apresentaram reduções maiores que as razões apresentadas inicialmente, possivelmente por trocas iônicas entre estes íons e os cátions orgânicos.

Além destas observações, há um aumento expressivo da perda ao fogo, mais de 3 vezes maior após tratamento de modificação, devido à presença do composto orgânico adsorvido na superfície da argila.

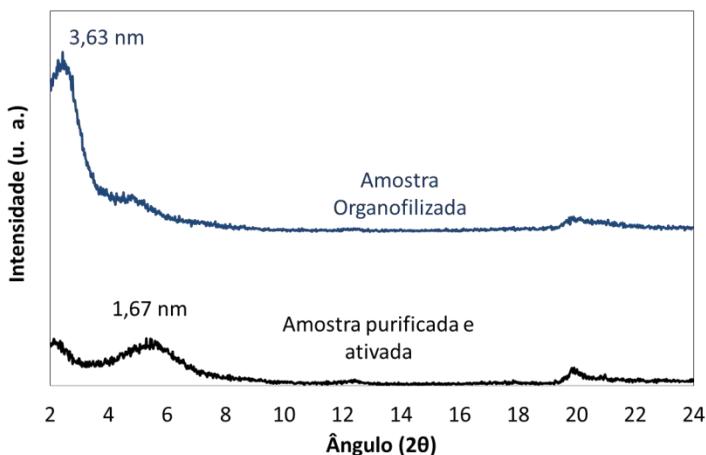
Tabela 16 - Análise química das amostras organofilizadas.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MgO	PF
Purificada e ativada	50,99	17,91	8,07	0,86	2,37	1,58	0,73	2,24	11,52
Organofilizada	40,67	14,38	4,08	0,25	0,23	1,20	0,40	1,58	37,05

4.4.2 Difração de Raios X

A fim de se comprovar a efetiva organofilização da argila de Quatro Barras, foram realizadas análises de difração de raios X da amostra de argila purificada e ativada e da amostra organofilizada. A Figura 28 mostra o difratograma das amostras estudadas durante organofilização com as respectivas distâncias basais, calculadas através da lei de Bragg e relacionadas ao posicionamento do pico referente à fase montmorilonita (d_{001}).

Figura 28 - Difratogramas das amostras purificada e ativada e organofilizada.

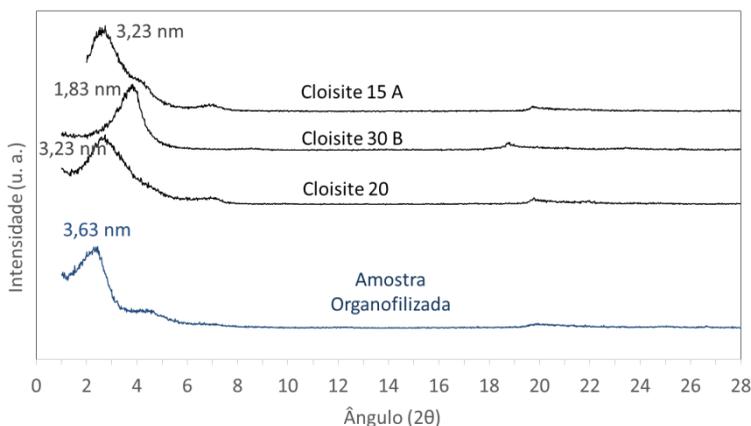


Como mostram os difratogramas da Figura 28, a amostra organofilizada apresenta o pico deslocado para esquerda indicando que o distanciamento basal aumentou com a organofilização. Enquanto a argila sem organofilização apresentou espaçamento de 1,6 nm, compatível com as bentonitas naturais, a argila organofilizada

apresentou espaçamento próximo a 3,6 nm, evidenciando a efetiva intercalação do tensoativo.

A fim de comparar as distâncias basais da amostra organofilizada com amostras comerciais, foram selecionadas as seguintes amostras de referência do mercado: Cloisite 20; Cloisite 30B e Cloisite 15A, todas as amostras são filossilicatos organicamente modificados para utilização em termoplásticos e são fornecidas pela BYK Aditivos. As amostras foram analisadas por difração de raios X e os respectivos difratogramas são apresentados na Figura 29.

Figura 29 - Difratogramas das amostras de referência comercial e da amostra organofilizada.



Os difratogramas da Figura 29 mostram que a amostra organofilizada a partir da bentonita de Quatro Barras apresentou espaçamento da mesma ordem das argilas comerciais, inclusive um pouco maior. As distâncias interlamelares dependem do tipo de sal orgânico intercalado, sendo que os cátions quaternários de cadeias longas promovem o maior aumento da reflexão basal das argilas. Assim como, a maior concentração do modificador orgânico também resulta em maiores espaçamentos.

A Tabela 17 apresenta algumas informações sobre as bentonitas organofilizadas analisadas em DRX e suas amostras sódicas correspondentes (antes da organofilização), como os respectivos modificadores orgânicos e suas concentrações, os espaçamentos basais e

perda ao fogo. As informações das amostras comerciais foram retiradas de catálogos da empresa BYK Aditivos.

Tabela 17 - Propriedades físicas das amostras de Quatro barras e comerciais.

Amostra	Modificador orgânico	Concentração do modificador em relação ao CTC* (meq/100g)	d(001) Espaçamento (nm)	Perda ao fogo (%)
Quatro Barras – ativada	nenhum	CTC*=85	1,63	11
Quatro Barras – organofilizada	Diestearil dimetil amônio	100	3,63	37
Cloisite Na	nenhum	CTC* = 92,6	1,17	7
Cloisite 30B	Bis(hidroxietyl metil alquil amônio)	90	1,85	30
Cloisite 20A	Di(alquil de sebo hidrogenado) dimetil amônio	95	2,42	38
Cloisite 15A	Di(alquil de sebo hidrogenado) dimetil amônio	125	3,15	43

As argilas Cloisite 20 A e 15 A são montmorilonitas sódicas modificadas com o mesmo tensoativo, manufaturado a partir de ácidos graxos provenientes de sebo hidrogenado, e normalmente contendo cadeias carbônicas C16 e C18. Porém, possuem diferentes concentrações do modificador orgânico, 95 e 125 meq/100g de argila, o que resulta em espaçamentos de 2,42 e 3,15 nm, respectivamente.

A argila 30 B é modificada com um tensoativo, cujas cadeias carbônicas também possuem tamanhos de C16 e C18, porém a concentração do modificador é de 90 meq/100g de argila e conseqüentemente apresenta menor espaçamento basal, de 1,85 nm. O modificador orgânico utilizado para organofilização da argila de Quatro Barras (diestearil dimetil amônio) possui predominantemente cadeias C18 e concentração de 100 meq/100g de argila, que resulta em maior espaçamento basal, de 3,63 nm.

A fórmula química dos compostos utilizados para modificação orgânica das argilas Cloisite e da argila de Quatro Barras neste estudo são apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18 - Fórmula química dos modificadores orgânicos.

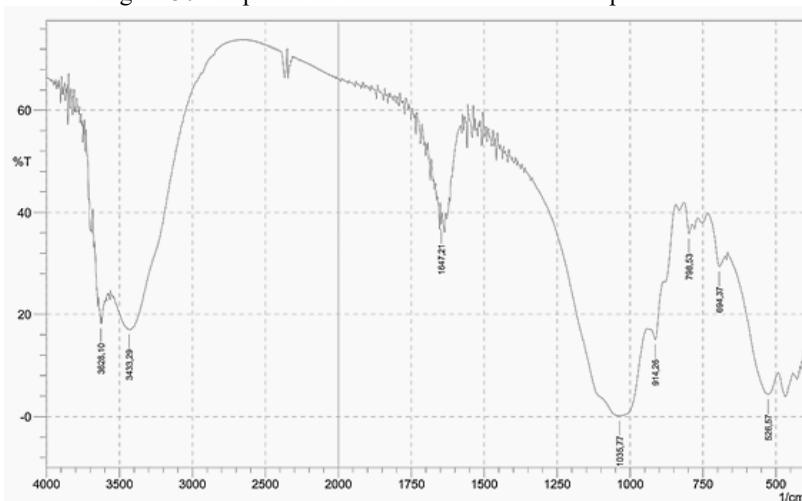
Modificador Orgânico	Fórmula Química
Di(alquil de sebo hidrogenado) dimetil amônio	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array} $
Bis(hidroxietyl) metil alquil amônio	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array} $
Diesteril dimetil amônio (utilizado neste trabalho)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N}^+ - \text{R} \\ \\ \text{R} \end{array} \text{Cl}^- $

4.4.3 Espectrometria no Infravermelho com transformada de Fourier da argila após organofilização

Análises de FTIR foram realizadas com a amostra obtida a partir da bentonita em estudo e com as amostras comerciais a fim de identificar as bandas características das ligações do componente orgânico.

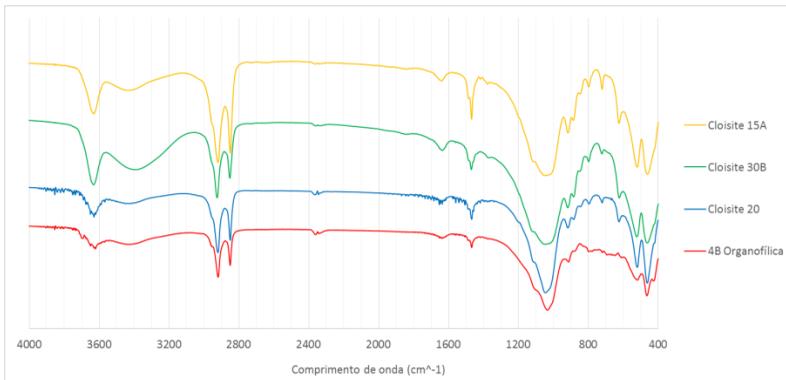
Na Figura 30 podem-se observar entre 3700 e 3200 cm^{-1} as bandas características do estiramento da ligação Si-OH, grupamento presente na estrutura cristalina da montmorilonita. Na região de 1600 cm^{-1} , a banda representa água adsorvida no material, resultado de possível umidade na amostra. Entre 1100 e 830 cm^{-1} os sinais são característicos do estiramento da ligação Si-O, também presente no retículo cristalino da esmectita e na região de 690 cm^{-1} a banda característica do quartzo.

Figura 30 - Espectro de infravermelho da amostra purificada.



O espectro das bentonitas organofílicas comerciais Cloisite 15A, Cloisite 20 e Cloisite 30B e Quatro Barras organofílica são representados pela Figura 31 apresentam todas as bandas características das ligações presentes na estrutura da montmorilonita e do quartzo que apareceram no resultado da bentonita purificada. O que difere entre os espectros da bentonita purificada (Figura 30) e das organofílicas (Figura 31) é a presença do sinal entre 2.920 e 2.850cm^{-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 cm^{-1} atribuído à deformação angular CH_3 (SILVERSTEIN *et al.*, 2007).

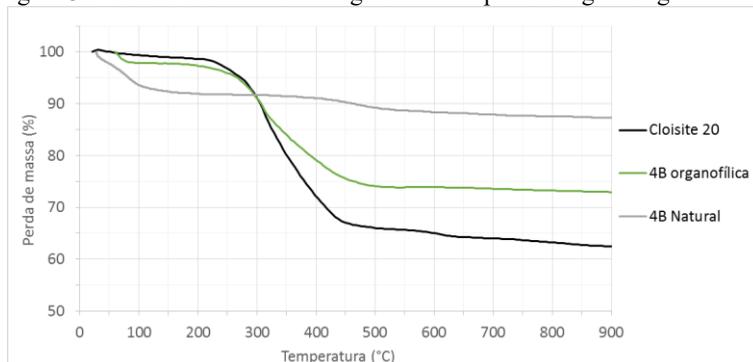
Figura 31 - Espectro de infravermelho das argilas organofílicas.



4.4.4 Análise Termogravimétrica

A Figura 32 apresenta as curvas de TG referente à bentonita organofílica comercial (Cloisite 20), a bentonita organofilizada (4B organofílica) e a bentonita natural (4B natural). Observa-se que a bentonita natural apresenta uma perda de massa de aproximadamente 7% em 100 °C para o desprendimento da água adsorvida. Enquanto que nas argilas organofílicas esta perda de massa é quase imperceptível, comprovando o caráter hidrofóbico das argilas orgânicas. A perda de massa entre 300 e 400 °C é atribuída à decomposição inicial do cloreto de diestearil dimetil amônio. 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 32 - Curva de análise termogravimétrica para as argilas organofílicas.



Com base nos resultados expostos acima se observa que a bentonita de Quatro Barras organofílicada mostrou características térmicas compatíveis com as bentonitas organofílicas comerciais, atingindo o objetivo de modificar a natureza hidrofílica para hidrofóbica.

4.4.5 Conclusões parciais sobre a etapa de organofiliação

A organofiliação da amostra obtida através dos processamentos de purificação por centrifugação e ativação com carbonato de sódio teve êxito em seu objetivo principal, de modificar organicamente a superfície do argilomineral. O aumento no distanciamento basal observado no difratograma da amostra organofílica, quando comparada ao resultado da amostra purificada e ativada é o principal indicativo da efetiva incorporação dos sais de alquilamônio nas galerias do argilomineral. Assim como, o comparativo entre as cruvas termogravimétricas da amostra natural e a organofílicada, que também indicou a mudança do caráter hidrofílico.

Este resultado demonstra a grande potencialidade de novas aplicações para a bentonita de origem brasileira a partir da sua funcionalização superficial, incluindo o potencial emprego na aplicação em nanocompósitos polímero-argila, que atende uma variedade de setores com grande tendência de crescimento, como automotivo no aumento da resistência mecânica e de embalagens atuando nas propriedades de barreira a gases.

5 CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho refere-se à obtenção de um material organofílico a partir da bentonita nacional policatiônica. Neste contexto a proposta principal foi de aplicar um processo simples e com escalabilidade industrial para agregar valor ao material natural de menor interesse tecnológico. Desta forma, a escolha da metodologia e dos materiais utilizados foi guiada por esta premissa, de modo a não tornar o processo oneroso e inviabilizar sua aplicação.

Os resultados das análises química e mineralógica da bentonita Quatro Barras comprovaram a presença predominante do argilomineral esmectítico, seu caráter policatiônico e a necessidade de uma etapa de purificação para separação do quartzo e demais minerais acessórios. Os ensaios realizados com a bentonita natural permitiram concluir que esta argila apresenta baixas capacidades de inchamento e de troca catiônica, porém que podem ser aprimoradas com uma etapa de ativação com íons de Na^+ anterior à etapa de organofilização.

Entre os processos de purificação aplicados à argila em estudo, pode-se concluir que o mais eficiente em concentrar a fração de montmorilonita foi a técnica de centrifugação. A amostra centrifugada apresentou os melhores resultados de análise química e mineralógica, assim como o maior aumento das propriedades de inchamento e capacidade de troca catiônica.

A avaliação das amostras obtidas nos processos de ativação apontou que a reação com o carbonato de sódio foi a mais eficiente em aumentar as propriedades tecnológicas da argila, como CTC e inchamento, ademais a análise química mostrou o maior aumento nos percentuais de sódio da argila em comparação com os demais reagentes.

O aumento no distanciamento basal observado no difratograma da amostra organofílica, quando comparadas ao resultado da bentonita natural, 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 à concentração do sal quaternário de amônio e dependente do tipo de sal orgânico empregado.

Na análise de FTIR, bandas características das deformações axiais do carbono ligado à amina e da deformação angular do CH_3 foram observadas e, juntamente, com as alterações na perda de massa observadas na análise termogravimétrica pode-se comprovar um efetivo processo de organofilização da bentonita de Quatro Barras.

Conclui-se, então, que o método proposto para obtenção de argila organofílica a partir da bentonita Quatro Barras foi efetivo em purificar e modificar quimicamente a sua superfície, sendo que suas propriedades físicas, químicas e térmicas foram comparáveis às argilas comerciais, havendo possibilidade da realização de testes para sua implementação industrial como aditivo na composição de nanocompósitos argila-polímero.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros podem ser citados:

- Estudar a adição das argilas organofílicas obtidas para formação de nanocompósitos e verificação das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira;
- Em relação à compatibilização com matrizes poliméricas, estudar a interação entre diferentes sais orgânicos e matrizes poliméricas;
- Otimizar os processos de beneficiamento, purificação, ativação e organofilização, através de planejamento fatorial de experimentos.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALLO, W.; MURRAY, H. H. Mineralogy, chemistry and potential applications of a white bentonite in San Juan province, Argentina. *Applied Clay Science*, v. 25, p. 237-243, 2004.

ALVES, J.L. Estudo e desenvolvimento de uma proposta industrial para selecionar e purificar argilas bentoníticas baseada na lei de Stokes. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia, 2012.

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.

BALEK, V. et al. Characterization of Montmorillonite Saturated with Various Cations. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 56, p. 67-76, 1999.

BARBOSA, R. et al. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila Bentonita nacional (Effect of quaternary ammonium salts on the organophilization of. *Cerâmica*, v. 52, p. 264-268, 2006.

BCC RESEARCH. Global Markets for Nanocomposites, Nanoparticles, Nanoclays, and Nanotubes. Published: May 2014.

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

BUSH, D. C.; JENKINS, R. E.; MCCALED, S. B. Separation Of Swelling Clay Minerals By A Centrifugal Method. In: Fourteenth National Conference on Clays and Clay Minerals. [S.l.: s.n.], 1966. p. 407-418.

CAENN, R., CHILLINGAR, G. V. Drilling Fluids: State of the Art - *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 14; Elsevier (1996), 221-230.

CALLISTER, W. D. Ciência Engenharia de Materiais - Uma Introdução - 8ª Ed. 2012.

CLAREY et al. Method of manufacturing polymer-grade clay for use in nanocomposites, p. 26. US Pat. 6,050,509. 18 de abril, 2000.

CLOCKER, E. T.; PATEREK, W.; FAREL, N. D.; SESLEY, M. J., "Conversion of Clay to its Colloidal form by Hydrodynamic Attrition", Patente, US Patent, 1976.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. Química Nova vol.30 no.1 São Paulo Jan./Feb. 2007.

CUADROS, J. Interlayer Cation Effects on the Hydration State of Smectite. American Journal of Science, v. 297, p. 829-841, 1997.

CUSSLER, E. L., HUGHES, S. E., WARD, W. J. & ARIS, R., 1988. Barrier membranes. Journal of Membrane Science, 38(2), pp. 161-174.

ELZEA KOGEL, J., Trivedi, N.C., Barker, J.M. & Krukowski, S. T. (editors). Industrial Minerals and Rocks: Commodities, Markets and Uses, 7th edition. Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc. Littleton, Colorado, USA, pp. 7-11, 2006.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. Princípios e Aplicações da Análise Térmica. Curso Teórico/Prático. Universidade de São Paulo. Julho/Agosto, 2012.

ERDOĞAN, B.; DEMIRCI, S.; Activation of some Turkish bentonites to improve their drilling fluid properties. Applied Clay Science, Vol. 10, p. 401-410, 1996.

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, Vol. 54, p. 77-78, 2008.

FOSTER, M. D.; The relation between composition and swelling in clays. Clays and Clay Minerals, Vol. 3, n. 1, p. 205-220, 1954.

FRAJNDLICH, E. U. C.; RIELLA, H. G.; Processamento físico-químico da bentonita Paraná. Projeto de Pesquisa, Ipen, 2006.

FUTURE MARKETS Inc. The world market for nanotechnology: Applications, Markets and Companies. P. 559. Published: September, 2011.

GARDELLE, B. Resistance to fire of intumescent silicone based coating: The role of organoclay in Organic Coatings, Volume 76, Issue 11, November 2013, Pages 1633-1641.

GOMES, C. F.; Argilas, o que são e para que servem, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1988.

GUERRA D.L.; LEMOS, V.P.; ANGÉLICA, R.S.; AIROLD, C. Influência da razão Al/Argila no processo de pilarização da esmectita. Cerâmica, v.52, n.323, p.200-206, 2006.

HE, H., MA, Y., ZHU, J., YUAN, P., QING, Y. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. Appl. Clay Sci., 48, pp. 67–72, 2010.

INGLETHORPE, S. D., MORGAN D. J., HIGHLEY, D. B., BLOODWORTH, A. J. Industrial Minerals Laboratory Manual: Bentonite. British Geological Survey. Technical Report WG/93/20, 1993.

JAREK, F. et al. Characterization of Natural and Modified Clays to the Development of Polymeric Nanocomposites. Macromol. Symp., p. 124-131, 2011.

KAKEGAWA, N., OGAWA, M. The intercalation of β -carotene into the organophilic interlayer space of dialkyldimethylammonium-montmorillonites. Applied Clay Science, 22(3), 137-144, 2002.

KALEDOVA, A., MERINSKA, D., GERARD, J. F., SLOUF, M. Polymer/clay nanocomposites and their gas barrier properties. J. Polymer Composites Volume 34, Issue 9, Pages 1418–1424, September 2013.

KNECHTEL, M. M., PATTERSON S. H. Bentonite Deposits of the Northern Black Hills District Wyoming, Montana, and South Dakota., 1962.

KOCH, D. Bentonites as a basic material for trechnical base liners and site encapsulation cut-off walls, Applied Clay Science, 21, 1-11, 2002.

KOH, S-M, DIXON, J. B. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene, Applied Clay Science, 18, 111-122, 2001.

KOJIMA, Y., USUKI, A., KAWASUMI, M., OKADA, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O. Synthesis and Properties of Nylon-6/Clay Hybrids. J. Polymer Science Part A: Polym.Chem., 31, 983, 1993.

LAGALY, G., BARRER R. M., GOULDING K.. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 1984 311 315-332. Published 14 June 1984.

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

LEITE, J. G.; Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à Preservação do Património. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2008.

LUMMUS, J.L., AZAR, J.J., Drilling Fluids Optimization A Practical Field Approach, Oklahoma, PennWell Publishing Company, Tulsa, 1986.

MARKARIAN, J. Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites. Plastics, Additives and Compounding, pages 18-21. November – December, 2005.

MARTINS, A. B., FERREIRA, H.S., FERREIRA H.C., NEVES, G.A. Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. 4o PDPETRO, Campinas, SP, 2007.

- MARTINS, P. A., VALERA, T. S. & TENÓRIO, J. A. S., 2014. Estudo de Sistemas Retardantes de Chama sem Bromo para ABS. *Polímeros*, 24(5), pp. 572-578.
- MATTAUSCH, H., 2015. Chapter 5 – Properties and applications of nanoclay composites. In: *Polymer Nanoclay Composites*. s.l.:s.n., pp. 127-155.
- MHAMDI, M. et al. Purification and characterization of smectite clay taken from Gafsa, Tunisia: Progressive elimination of carbonates. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 13, p. 012030, nov. 2010. ISSN 1757-899X.
- MURRAY, H.H. *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite, Sepiolite, and Common Clays*. Ed. Elsevier, 2007.
- NANOBUSINESS Informação e Inovação Ltda. Estudo de viabilidade uma planta de insumos nanométricos para aperfeiçoamento de embalagens plásticas. Rio de Janeiro, 2012.
- NASCIMENTO FILHO, V. F. *Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X Por Dispersão de Energia (EDXRF) e por Reflexão Total (TXRF)*, 1999.
- PAIVA, L.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. *Organoclays: Properties, preparation and applications*. *Applied Clay Science*, Elsevier B.V., v. 42, n. 1-2, p. 8-24, dez. 2008. ISSN 01691317.
- PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C.D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, V.33, p.1119–1198, 2008.
- RADOJEVIĆ, Z.; MITROVIĆ, A.; Study of montmorillonite and cationic activators system rheological characteristic change mechanism. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, p. 1691-1695, 2007.

RAY, S.S.; OKAMOTO, M.; Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 28, 1539–1641, 2003.

REZENDE, M. M.; Bentonita. *Sumário Mineral Brasileiro 2008*. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2008. Disponível em: <www.dnpm.gov.br>.

ROSÁRIO J. A., GUSATTI M., MOURA G. B. G., BRYS M. E. P., RIELLA H. G.; Emprego do planejamento fatorial para estudo dos efeitos do reagente, concentração e tempo de agitação no processo de ativação alcalina de bentonitas. In: 52° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA (52° CBC), Florianópolis-SC, Junho de 2008.

ROSÁRIO, J. A. Obtenção de material antimicrobiano a partir de bentonita nacional tratada com prata. 117 p. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

SANTOS, P. S.; *Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras*, Vol. 1 e 2, Editora Edgard Blucher Ltda., 1975.

SANTOS, P. S., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, v.3, 2a ed., Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 1992.

SANTOS, O. A., SILVA, M.G. C., *Caracterização térmica de argilas organofílicas destinadas à remoção de óleos combustíveis*, VI Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico, 17 a 20 de Junho de 2012, Atibaia, SP, Brasil.

SENG, G., XU, S., BOYD, S. *Cosorption Of Organic Contaminants From Water By Hexadecyltrimethylammonium-Exchanged Clays*. *Wat. Res.* Vol.30, n.6, p. 1483-489, 1996.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. *Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais*. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 3, p. 01-11, 2008.

SILVA, A.A. Contribuição ao estudo das bentonitas do município de Boa Vista do estado da Paraíba. 282 p. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2011.

SILVA T. H. C.; Bentonita. Sumário Mineral Brasileiro 2014. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2014. Disponível em: <www.dnpm.gov.br>.

SINHA RAY, S. Clay-Containing Polymer Nanocomposites: From Fundamentals to Real Applications. Ed. Elsevier, 2013.

THENG, B.K.G. Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes. Elsevier Scientific. Publishing Company, 1979.

THOMAS, S., MEERA, A. P. & MARIA, H. J., 2012. Enhancing Gas-Barrier Properties of Polymer-Clay Nanocomposites. Soc. Plast. Eng. Plast. Res. Online, Volume 10.

TOTTEN, M.W., Hanan, M.A., Mack, D., Borges, J. Characteristics of mixed-layer smectite/illite density separates during burial diagenesis. American Mineralogist 87, 1571–1579, 2002.

TRIGGIA, A. A., CORREIA, C. A., FILHO, C. V. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, 2 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Interciência, 2001.

UTRACKI, L.A. Clay-Containing Polymer Nanocomposites, Vol 2, 1st ed. Rapra Technology Limited. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, 2004.

VAIA, R. A., ISHII, H., GIANNELIS, E. P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. Chemistry of Materials, 5 (12), 1694-1696, 1993.

VAN OLPHEN, H., An introduction to clay colloid chemistry, Krieger Publishing Company, Second Edition, Malabar, Florida, 1991.

ZANINI, A. E. Purificação e Organofilização de Argilas Bentonitas para Uso em Nanocompósitos Poliméricos. 119 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Campina Grande, 2008.

ZANINI, A. E. Seleção, Purificação e Modificação de Argilas para Aplicação em Nano-Sistemas 1D. 353 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2013.

YANO, K., USUKI, A. & OKADA, A., 1997. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 35(11), pp. 2289-2294.

YARIV, S., CROSS, H. (Eds.). *Organo-clay complexes and interactions*. Hardbound, 688 pp. Marcel Dekker, New