

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC  
Departamento de Engenharia Química  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS  
ORGANOFÍLICAS PARA USO EM ALIMENTAÇÃO ANIMAL COMO  
ADSORVENTE INATIVADOR DE MICOTOXINAS: AFLATOXINA B<sub>1</sub> E  
FUMONISINA B<sub>1</sub>.

*Glêdes Cabral de Albuquerque Viotti*

Florianópolis, Agosto de 2006.

*A minha família*

*A Matias*

*Aos nossos filhos*

“...E formou o Senhor Deus o homem do pó da Terra e soprou em seus narizes o fôlego da vida...”

Gêneses 2:7

## AGRADECIMENTOS

Ao ETERNO.

Ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella por sua visão, orientação e cordialidade.

Ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Química UFSC.

Ao Prof. Dr. Agenor Furigo Jr por sua educação e disponibilidade.

Ao secretário Edvilson pelos cuidados e respeito com os alunos.

Ao prof. Dr. Juan Altamirano Flores da Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS pela realização dos ensaios de difração dos Raios X e Infra-vermelho, e também pelo incentivo.

Ao prof. Dr. Raúl Eduardo Bolmaro da Universidad Nacional de Rosario – Argentina, pelo apoio e pelas discussões sobre difração de Raios X.

A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Gabriela Massaferrero do CENPAT - Puerto Madrin; e a Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Blanca Rosa Pereyra – San Juan , Argentina, pela acolhida, pelo envio de amostras de bentonitas e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Akira Yazawa - Tohoku University, Japão pelos conselhos profissionais, atenção e solidariedade.

A todos os meus colegas do LABMAC, pelo dia-a-dia, pela amizade.

Aos professores da Banca Examinadora por gentilmente terem aceito ao convite.

A todos que de alguma forma contribuiu para a realização desta Tese.

Ao Conselho Nacional de Apoio à Pesquisa – CNPq pelos 36 meses de apoio financeiro.

Aos meus pais pela segurança, respeito incondicional, proteção e amor.

A Matías pela presença, companheirismo, suavidade e apoio.

Muitíssimo obrigada a todos.

**Desenvolvimento e Caracterização de Argilas Organofílicas para Uso em  
Alimentação Animal como Adsorvente Inativador de Micotoxinas: Aflatoxina B<sub>1</sub> e  
Fumonisina B<sub>1</sub>.**

**GLÊDES CABRAL DE ALBUQUERQUE VIOTTI**

TESE SUBMETIDA AO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, COMO PARTE DOS REQUISITOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA, ÁREA DE  
CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS E TECNOLÓGICOS.

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Orientador – EQA/UFSC

Prof. Dr. Agenor Furigo Júnior

Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Juan Antonio Altamirano Flores

UFRGS/RGS

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elita Fontenele Urano de Carvalho

IPEN/CNEN-SP

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

EQA/UFSC

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Claudia Terezinha Kniess

SENAI/SC

## Lista de Figuras

Figura 2.1. Estrutura da camada tetraédrica [VOLZONE, 1997]	08
Figura 2.2. Estrutura da camada octaédrica [VOLZONE, 1997]	09
Figura 2.3. Lâmina tipo 1:1 [VOLZONE, 1997]	10
Figura 2.4. Lâmina tipo 2:1 [VOLZONE, 1997]	14
Figura 2.5. Distância entre as lâminas [VOLZONE, 1997]	15
Figura 2.6 Estrutura de organofílicas.	16
Figura 3.1. Esquema da Ocratoxina A [JAY, 2005].	33
Figura 3.2 Esquema do Tricotecenes Deoxynivalenol (Vomitoxina ou DON) [JAY, 2005].	36
Figura 3.3 Esquema do Tricotecenes Toxina HT-2 [SCUSSEL, 1996].	36
Figura 3.4. Esquema do Tricotecenes Toxina T-2 [SCUSSEL, 1996].	37
Figura 3.5 Esquema da Patulina [SCUSSEL, 1996]	39
Figura 3.6 Esquema da Zearalenona [JAY, 2005].	45
Figura 3.7 Esquema da Aflotoxina B <sub>1</sub> [JAY, 2005].	49
Figura 3.8 Esquema da Aflotoxina B <sub>2</sub> [JAY, 2005].	49
Figura 3.9 Esquema da Fumonisina [SCUSSEL, 1996].	54

Figura 4.1 Mina da bentonita Neuquina [MINERPAT, 2005]	60
Figura 4.2 Mapa da Argentina [WEBSTER´S ATLAS, 2006]	63
Figura 4.3 Posição geográfica da mina [SEGEMAR, 2005]	64
Figura 4.4 Mapa do Brasil [GUIANET, 2006]	56
Figura 4.5 Posição geográfica do Município de Quatro Barras [IPPUR/UFRJ-FASE, 2002]	67
Figura 5.0 Esquema ilustrativo do aparelho de ATD.	75
Figura 5.1 Esquema ilustrativo do equipamento para análise de ATG.	76
Figura 5.2 Estrutura cúbica de face centrada [GOOGLE/GEOCITES, 2004]	78
Figura 5.3 Lei de Bragg [CULLITY, 1967]	79
Figura 5.4 Esquema explicativo de difração de Raios X [GOOGLE/GEOCITES, 2004]	80
Figura 5.5 Diagrama esquemático de um espectrômetro de infravermelho com feixe duplo [SCHRINER <i>et al</i> , 1983]	86
Figura 5.6 Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com superfície do material.	88
na interação do feixe de elétrons com a superfície do material.	
Figura 5.7 O Multiplicnômetro utilizado da marca Quantachrome.	92
Figura 5.8 Equipamento para realizar a CLAE.	94

Figura 5.9 Esquema geral do processamento para obtenção de amostras organofílicas.	99
Figura 7.1 Difratoograma da argila bentonita nacional natural orientada.	102
Figura 7.2 Difratoograma da amostra de bentonita sanjuanina natural orientada.	107
Figura 7.3 Difratoograma da amostra de bentonita neuquina natural não orientada.	108
Figura 7.4 Difratoogramas das curvas da amostra bentonita nacional BQ orientada nas formas natural, glicolada e calcinada.	110
Figura 7.5 Difratoograma da amostra de bentonita sanjuanina BS glicolada.	112
Figura 7.6 Difratoograma da amostra representativa de bentonita sanjuanina calcinada.	113
Figura 7.7 Difratoograma da amostra orientada representativa da bentonita neuquina natural, glicolada e calcinada.	114
Figura 7.8 Análise térmica gravimétrica e análise térmica diferencial da amostra BE.	122
Figura 7.9 Análise térmica gravimétrica e análise térmica diferencial da amostra BQ.	123
Figura 7.10 Análise térmica gravimétrica e análise térmica diferencial da amostra BS.	124
Figura 7.11 Espectro no infravermelho para a amostra BQ.	125
Figura 7.12 Espectro no infravermelho para a amostra BS.	126
Figura 7.13 Espectro no infravermelho para a amostra BE.	127
Figura 7.14 Microfotografia ampliada 20 vezes da amostra BQ	128
Figura 7.15 Microfotografia ampliada 120 vezes da amostra BQ.	129

Figura 7.16 Microfotografia ampliada 20 vezes (a) e 120 vezes (b) da amostra BS.	130
Figura 7.17 Microfotografia ampliada 20 vezes (a) e 120 vezes (b) da amostra BE.	130
Figura 8.1 Difratoograma da amostra representativa organofílica BQO em pó.	138
Figura 8.2 Difratoograma das curvas da amostra BQO, orientada, natural, calcinada e glicolada	139
Figura 8.3 Difratoograma da amostra representativa da bentonita de San Juan organofílica BSO orientada, glicolada e calcinada.	146
Figura 8.4 Difratoograma da amostra representativa organofílica em pó neuquina BEO.	142
Figura 8.5 Difratoograma da amostra orientada representativa da bentonita neuquina BEO organofílica, natural, glicolada e calcinada.	143
Figura 8.6 Análise térmica gravimétrica e análise térmica diferencial da amostra BQO.	153
Figura 8.7 Análise térmica gravimétrica e análise térmica diferencial da amostra BEO.	155
Figura 8.8 Análise térmica gravimétrica e análise térmica diferencial da amostra BSO.	156
Figura 8.9 Espectro no infravermelho para a amostra BQO.	158
Figura 8.10 Espectro no infravermelho para a amostra BSO.	159
Figura 8.11 Espectro no infravermelho para a amostra BEO.	160
Figura 8.12 Micrografia ampliada 1000 vezes das amostras (a) BQ e (b) BQO.	163
Figura 8.13 Micrografia ampliada 1000 vezes das amostras (a) BS e (b) BSO.	164
Figura 8.14- Micrografia ampliada 1000 vezes das amostras (a) BE e (b) BEO.	165

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Classificação segundo tipo e grupo dos argilominerais.	12
Tabela 3.1 Os alcalóides do Ergot com seus 3 grupos principais [JAY, 2005].	28
Tabela 3.2 Compostos do grupo dos Tricotecenos.	35
Tabela 3.3 Toxinas produzidas no arroz e suas consequências.	41
Tabela 3.6 Tipos de fumonisinas	55
Tabela 3.7 Principais Alimentos Contaminados pelas Micotoxinas [FERNANDES <i>et al</i> , 2006]	58
Tabela 7.1 Composição química das amostras de argilas bentonitas.	104
Tabela 7.2 Resultados das CTC das amostras representativas de bentonitas naturais.	116
Tabela 7.3 Resultados do Inchamento de Foster em água para as amostras naturais.	119
Tabela 7.4 Resultados do Inchamento Volumétrico ( $I_V$ ) para as amostras de bentonitas naturais em água.	120
Tabela 7.6 Resultados da Densidade Real para as amostras naturais.	131
Tabela 7.7 Resultados da Análise de Adsorção <i>in vitro</i> para as amostras naturais.	133
Tabela 8.1 Composição química das amostras de argilas organofílicas.	135
Tabela 8.2 Resultados das CTC das amostras representativas de bentonitas organofílicas.	117

Tabela 8.3 Resultados do Inchamento de Foster em água para as amostras naturais.	149
Tabela 8.4 Resultados do Inchamento Volumétrico (IV) para as amostras de bentonitas organofílicas em água.	150
Tabela 8.6 Resultados da Densidade Real para as amostras organofílicas.	166
Tabela 8.7 Resultados da Análise de Adsorção in vitru para as amostras organofílicas.	169

## RESUMO

As argilas são utilizadas como matéria-prima para diversas aplicações na indústria. Nestes processos industriais as argilas mais procuradas são as bentonitas. As bentonitas são argilas amplamente encontradas na natureza e possuem propriedades tecnológicas bastante atraentes para o desenvolvimento de produtos para as mais variadas áreas. As propriedades tecnológicas que mais despertam o interesse industrial são: (a) capacidade de troca de cátions, (b) grau de inchamento, e (c) alto poder de adsorção. Estas propriedades podem ser modificadas através de tratamentos térmicos e também por tratamentos químicos.

Os métodos de obtenção de argilas organofílicas têm sido estudados extensivamente. As argilas organofílicas são argilas quimicamente modificadas sendo o agente transformador a espécie química de amina quaternária. O processo para obtenção de argilas organofílicas consiste na preparação de uma solução de sal quaternário de amônio que contém os cátions orgânicos. Esta solução é adicionada à suspensão de bentonita proporcionando assim a troca dos cátions trocáveis inorgânicos da bentonita pelos cátions trocáveis orgânicos da solução de sal quaternário.

O Brasil possui depósitos de bentonitas policatiônicas na região nordeste nos estados da Paraíba, Piauí, Pernambuco e Bahia. Também na região sudeste nos estados de São Paulo e

Minas Gerais. Na Região Sul no estado do Paraná também foram observadas jazidas de bentonita. A produção interna bruta de bentonita ainda é modesta. Em 2002 as reservas brasileiras de bentonita totalizaram 78 milhões de toneladas das quais 46,1% são relativos às reservas medidas. A produção nacional de bentonita bruta obteve um aumento expressivo de 62% e a beneficiada um acréscimo mais modesto de 9,1% por isso a exportação da bentonita brasileira é ainda pouco significativa. O Brasil continua importando cerca de 27% dessa matéria-prima principalmente de países da América latina como Argentina, de onde são importados 48% destes bens primários.

Neste trabalho de tese três tipos de bentonitas de formações distintas foram usadas como matéria-prima para a obtenção de organofílicas. Uma bentonita nacional do estado do Paraná, município de Quatro Barras e duas outras importadas da Argentina. As bentonitas da Argentina são da província de Neuquén (região centro-oeste), e da província de San Juan (região oeste). O agente transformador utilizado foi um sal quaternário de amônio importado e comercializado pela Fluka, denominado cloreto de alquil benzil dimetil amônio ou cloreto de benzalcônio.

O objetivo da pesquisa é estudar o grau de adsorção das bentonitas organofílicas desenvolvidas com relação às micotoxinas. Micotoxinas são poluentes orgânicos encontrados em grãos e rações administradas aos animais. Existem pelo menos 200 tipos de micotoxinas catalogadas. Dentre estas, 14 são carcinogênicas. Nesta tese dois tipos de micotoxinas chamadas Aflatoxina

B<sub>1</sub> e Fumonisina B<sub>1</sub> foram estudadas. Elas são as de maior ocorrência no Brasil e em países da América latina.

A etapa inicial do trabalho de tese foi realizar um estudo químico e mineralógico nas bentonitas naturais usando técnicas e métodos como análise química, difração de Raios X, análises térmicas, densidade real, porosidade, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho e cromatografia líquida de alta eficiência. A segunda etapa foi realizar a transformação organofílica utilizando o sal quaternário cloreto de benzalcônio. Na terceira etapa, um estudo químico e mineralógico foi realizado com o objetivo de verificar as transformações efetivadas com o processamento organofílico nas três bentonitas organofílicas desenvolvidas. E o teste de adsorção *in vitro* foi realizado nas amostras organofílicas. Os resultados mostram que as três bentonitas organofílicas desenvolvidas conseguem adsorver melhor as aflatoxinas B<sub>1</sub> e fumonisinas B<sub>1</sub> que antes do tratamento com o sal quaternário de amônio. Numa comparação entre as três bentonitas estudadas os melhores níveis de adsorção para as micotoxinas estudadas foram observados para a bentonita de Neuquén.

Palavras-Chave: bentonitas, micotoxinas, adsorção, aflatoxina B<sub>1</sub>, fumonisina B<sub>1</sub>.

## **ABSTRACT**

Clays are used as raw material for different applications in industrial processes. In addition, bentonites are mainly searched to use in these Bentonites are a kind of clay widely found in nature and they have technological properties being suitable for the development of products used in several areas. The main technological properties are:

- (a) cation exchange capacity, (b) swelling degree, and (c) high adsorption. These properties can be modified by way of thermal treatments and also by chemical ones.

Methods to obtain organophilic clays have been studied deeply. Organophilic clays are obtained by modifying natural clays with chemical processes by using the quaternary amine. The obtention process of organophilic clays is made up of the preparation of a solution of ammonium quaternary salt which has organic cations. This solution is added to a bentonite suspension given, in this way, the interchange between inorganic interchanging cations of the bentonite and the organic ones of the solution of salt.

Brazil has deposits of polycationic bentonites in the northeast region in the states of Paraíba, Piauí, Pernambuco and Bahia. In the southeast region in the states of São Paulo and Minas

Gerais, too. In the south region, more precisely, in the states of Paraná deposits of bentonite were observed. However, the internal production is still modest. In 2002 the Brazilian reserves of bentonites were 78 millions of tons which 46,1% were relative to measured reserves. The national production of row bentonite has shown an important increase of 62%. On the other hand, the production of improved bentonites has had a modest increment of 9,1%. For this reason, the exploitation of Brazilian bentonites is not very significant. Brazil imports almost 27% of this kind of clay, mainly of countries of Latin American as Argentina.

In this Thesis, three kinds of bentonites were used as raw material to obtain organophilic clays. One national bentonite from Paraná, Quatro Barras and two imported from Argentina. The Argentinian bentonites were from Neuquén province (West Center Region) and San Juan province (West Region). A imported ammonium quaternary salt which is called as dimethyl benzil alkyl ammonium chloride or benzalkonium chloride was used as transforming agent. The objective of this research is to study the degree of adsorption of the developed organophilic clays when they are used to adsorb mycotoxins. Mycotoxins are organic pollutants found in animal feed as for example corn grains. There are approximately 200 sorts of identified mycotoxins. Among them, 14 are cancerogenic. The latter set, two mycotoxins were studied, namely Aflatoxin B<sub>1</sub> and Fumonisin B<sub>1</sub> since they appear frequently in Brazil and the rest of countries of Latin America.

First at all, the chemical and mineralogic study of the natural bentonites were performed by using methods and techniques as chemical analysis, X ray diffraction, thermal analysis, real density porosity, scanned electronic microseopy, infrared spectroscopy and high efficiency liquid chromatography. After that, the transformation in organophilic clay by using the benzalkonium chloride salt took place. Finally, a chemical and mineralogic study was carried out in order to verify the organic transformations into the three developed organophilic bentonites. The *in vitro* adsorption test was made with the organophilic samples. Its results showed that the three organophilic bentonites adsorb Aflatoxins B<sub>1</sub> and Fumonisin B<sub>1</sub>, being their adsorption degrees larger than the respective ones for the natural bentonites. By comparing these results, it is possible to see that the better result was obtained for the bentonite of Neuquén.

Keywords: Bentonites, mycotoxins, adsorption, Aflatoxin B<sub>1</sub>, Fumonisin B<sub>1</sub>.

## SUMÁRIO

### AGRADECIMENTOS

Lista de Figuras	X
Lista de Tabelas	XIV
Resumo	XVI
Abstract	XIX

CAPÍTULO 1 - Introdução e Objetivos	01
-------------------------------------	----

1.1 Introdução	01
----------------	----

1.2 Justificativa e motivação	02
-------------------------------	----

1.3 Objetivos do trabalho	04
---------------------------	----

CAPÍTULO 2 – Argilas.	07
-----------------------	----

2.1 Argilas e argilosminerais	07
-------------------------------	----

2.2 Bentonitas	12
----------------	----

2.3 Argilas Orgânicas ou Organofílicas	16
--	----

2.3.1 Sais quaternário de amônio	20
2.3.1.1 Sais quaternários de amônio – Métodos de preparação	22
2.3.1.2 Sais quaternários de amônio – Usos comerciais	23
Capítulo 3 – Micotoxinas.	24
3.1 Introdução	24
3.2 Micotoxinas - Definição e Classificação por tipos de fungos	26
3.3 Micotoxinas encontradas em alimentos	27
3.3.1 Toxinas do Ergot	28
3.3.1.1 Toxicidade do Ergot	29
3.3.2 Esterigmatocistina	30
3.3.2.1 Fungos Produtores	31
3.3.2.2 Principais alimentos passíveis de contaminação	31
3.3.2.3 Toxicidade	31
3.3.2.4 Ocorrência em animais	32
3.3.3 Ocratoxinas	32
3.3.3.1 Fungos produtores	33

3.3.3.2 Alimentos passíveis de contaminação	34
3.3.3.3 Toxicidade	34
3.3.3.4 Ocorrência em animais	35
3.3.4 Tricotecenos	35
3.3.4.1 Fungos produtores	37
3.3.4.2 Alimentos passíveis de contaminação	38
3.3.4.3 Toxicidade	38
3.3.3.4 Ocorrência em animais	38
3.3.5 Patulina	39
3.3.5.2 Toxicidade da Patulina	40
3.3.6 Toxinas produzidas no arroz	40
3.3.7 Rubratoxinas	42
3.3.8 Esporodesminas	42
3.3.9 Ácido Ciclopiazônico	43
3.3.10 Micotoxinas Tremorgênicas	43
3.3.10.1 Fungos Produtores	43
3.3.10.2 Toxicidade das micotoxinas Tremorgênicas	44
3.3.11 Ácido Penicílico	44

3.3.12 Zearalenona	45
3.3.12.1 Fungos Produtores	45
3.3.12.2 Ocorrência em alimentos	46
3.3.12.3 Toxicidade da Zearalenona	46
3.3.12.4 Ocorrência em animais	47
3.3.12.5 Ocorrência em humanos	47
3.4. Aflatoxinas	48
3.4.1 Fungos produtores	48
3.4.2. Principais alimentos passíveis de contaminação	50
3.4.3. Toxicidade das Aflatoxinas	51
3.4.3.1 Aflatoxicose aguda	52
3.4.3.2 Aflatoxicose grave	52
3.4.3.3. Aflatoxicose no homem	53
3.5. Fumonisina	53
3.5.1 Fungos produtores	54
3.5.2 Tipos de Fumonisinas	55
3.5.3. Principais alimentos passíveis de contaminação	56
3.5.4. Doenças desenvolvidas por Fumonisinas	56

3.5.5. Propriedades Físico-químicas de FB <sub>1</sub> e FB <sub>2</sub>	57
Capítulo 4 - Descrição e localização das matérias-primas	60
4.1 Bentonita Neuquina (BE)	60
4.1.1 Posição geográfica da mina	60
4.1.2 Geología do depósito	61
4.1.3 Exploração	62
4.1.4 Exportação	62
4.2 Bentonitas de San Juan (BS)	62
4.2.1 Posição geográfica da mina	62
4.2.2 Geología do depósito	64
4.2.3 Exploração	65
4.2.4 <i>Especificações técnicas</i>	65
4.3 Bentonita Paranaense (BQ)	66
4.3.1 Posição geográfica da mina	66
4.3.2 Geología do depósito	68
Capítulo 5 - Métodos de caracterização	71

5.1. Análise química (AQ)	71
5.2. Capacidade de troca catiónica (CTC)	72
5.3. Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial (ATG/ATD)	75
5.4. Difração de Raio X (DRX)	77
5.4.1 Raio X	77
5.4.2 Lei de Bragg	78
5.5. Métodos de Inchamento	83
5.5.1 – Inchamento de Foster	83
5.5.2 Inchamento Volumétrico	84
5.6. Espectrofotometria de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	85
5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	88
5.8. Densidade Real e Porosidade	90
5.9. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	93
Capítulo 6 - Metodologia para Obtenção de Argilas Organofílicas.	98
6.1. Obtenção de argilas organofílicas	98

Capítulo 7 - Resultados e Discussões de Caracterizações	103
Realizadas nas Amostras Naturais das Bentonitas BQ; BS e BE.	
7.1. Análises Químicas (AQ)	103
7.2. Difração de Raios X (DRX)	105
7.3. Capacidade de Troca de Cátions (CTC)	116
7.4. Resultados de Inchamento	118
7.4.1 Inchamento de Foster (I <sub>F</sub> )	118
7.4.2 Inchamento Volumétrico (I <sub>V</sub> )	120
7.5. Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial (ATG/ATD)	121
7.6 Espectrofotometria de Absorção na Região do Infravermelho	125
7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	128
7.7 Densidade Real e Porosidade	131
7.8. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	132
Capítulo 8 - Resultados e Discussões de Caracterizações	134
Realizadas nas Amostras Bentonitas Processadas: Bentonitas	

Organofílicas.	
8.1. Análises Químicas (AQ)	134
8.2. Difração de Raios X (DRX)	137
8.3. Capacidade de Troca de Cátions (CTC)	144
8.4. Resultados de Inchamento	148
8.4.1 Inchamento de Foster (I <sub>F</sub> )	148
8.4.2 Inchamento Volumétrico (I <sub>V</sub> )	149
8.5. Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial (ATG/ATD)	152
8.6 Espectrofotometria de Absorção na Região do Infravermelho	157
8.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	162
8.7 Densidade Real e Porosidade	166
8.8. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	168
Capítulo 9 - Conclusões	172
Capítulo 10 – Sugestões para Pesquisas Futuras	175

10.1 Publicações	176
Capítulo 11 – Referências Bibliográficas	178

# Capítulo 1

Neste Capítulo discorre-se de introdução, justificativa e motivação, objetivos do trabalho e um breve roteiro que objetiva um melhor acompanhamento panorâmico das atividades realizadas.

## Introdução e Objetivos

### 1.1 Introdução

Em 1897 W. C. Knigh publicou um artigo sobre os tipos de argilas encontradas nas proximidades do Fort Benton, USA. Em estudos posteriores foi observado que este mesmo tipo de argila havia sido encontrada na cidade francesa de Montmorilon. Por este fato, tornou-se o nome do argilomineral predominante, neste tipo de argila, de Montmorilonita. Pois a argila teria sua ocorrência registrada na citada cidade da França.

Vários pesquisadores [ROMERO E BARRIOS, 1990; LÓPEZ, 2000; SOUZA SANTOS, 1968; SOUZA SANTOS *et al*, 1981] estudaram as argilas e seus argilominerais contituíntes para melhor compreender as respectivas propriedades dos argilominerais e conseqüentemente seus vários usos em processos industriais.

Em 1949 um trabalho publicado por Jordan *et al* [JORDAN, 1949], conduziu ao Instituto Carneegie-Mellon em Pittsburg, que selecionou uma amina quaternária, e conferiu a essa amina, a função de agente modificador da argila bentonita fazendo-a organofílica. Desde então outras aminas quaternárias foram testadas e são usadas como agentes modificadores de esmectitas (antiga montmorilonita) para os mais variados tipos de aplicações industriais como organofílicas.

Neste trabalho foram desenvolvidas novas argilas orgânicas ou organofílicas partindo de três diferentes bentonitas, duas argentinas, das Províncias de Neuquén e San Juan e uma brasileira do Município de Quatro Barras no estado do Paraná. Utilizando um sal quaternário de amônio como agente modificador, o cloreto de benzalcônio, confere-se ao novo material características germicidas e sanitárias. Com este novo material, um adsorvente que retém moléculas orgânicas poluentes com longas cadeias de carbono. Testes foram feitos para verificar a eficiência do adsorvente orgânico ou organofílico como inativador de micotoxinas.

## **1.2 Justificativa e motivação**

A bentonita como matéria-prima já é produzida comercialmente por vários países. O Brasil possui várias regiões onde são encontradas bentonitas. Em 2002 as reservas brasileiras de bentonita totalizaram aproximadamente 78 milhões de toneladas dos quais 46,1% são relativos às reservas medidas. A produção interna de bentonita bruta obteve um aumento expressivo de 62% e a beneficiada um acréscimo mais modesto de 9,1% por isso a exportação da bentonita brasileira é ainda pouco significativa e o Brasil continua importando cerca de 27% dessa matéria-prima principalmente dos países da América latina como Argentina, de onde são importados 48% de bens primários e 11% manufaturados como expressam os dados do DNPM [DNPM, 2002].

Em 2003 a expressiva abundância das reservas mundiais de bentonita totalizou aproximadamente 83 milhões de toneladas, das quais 51,4% são relativas às reservas medidas, distribuídas no município de Quatro Barras no Paraná representando 39,0% das reservas lavráveis nacionais. No estado de São Paulo nos municípios de Pindamonhangaba, Taubaté e Tremembé, com 23,4%. No estado da Paraíba, no município de Boa vista com 22,0% e no Estado do Piauí no município de Guadalupe com 15,6% [DNPM, 2003].

Segundo dados da publicação *Mineral Commodity Summaries 2004*, elaborada pelo United States Geological Survey – USGS, a produção mundial preliminar de bentonita no exercício de 2003 foi de aproximadamente 10,1 milhões de toneladas. Com destaque a produção dos Estados Unidos (3,97 milhões de toneladas/ano); Grécia (1,2 milhões de toneladas/ano); Comunidade dos Estados Independentes – CEI(750 mil toneladas/ano) e Turquia(600 mil toneladas/ano). O Brasil figura entre os dez principais produtores de bentonita com uma discreta produção de 199 mil toneladas/ano o que representa cerca de 2,0% da produção mundial [DNPM, 2003].

Neste contexto, uma busca por uma bentonita nacional preferencialmente da região Sul do país foi realizada. No estado do Paraná foi observada uma ocorrência de bentonita. A mina se encontra localizada no município de Quatro Barras. Nesta região de Quatro barras estão concentrados 41,2% das reservas lavráveis nacionais. Foram realizadas caracterizações das propriedades mineralógicas e tecnológicas da bentonita paranaense de Quatro Barras e do mesmo modo com a bentonita da Província de San Juan e da Província de Neuquén, Argentina. Nesta tese, estas bentonitas naturais aqui estudadas são a base para a obtenção das argilas orgânicas ou organofílicas através da ação de um sal quaternário de amônio.

Estudos de caracterização foram realizados nas amostras organofílicas desenvolvidas para avaliar as suas novas características e também funcionabilidade para o objetivo proposto, o qual é promover a adsorção de poluentes orgânicos chamados de micotoxinas que são desenvolvidas nos grãos e rações administradas em animais.

A motivação deste trabalho está em estudar o grau de adsorção de poluentes orgânicos nas argilas organofílicas desenvolvidas, avaliar a eficiência no controle da proliferação de micotoxinas do tipo Aflatoxina B<sub>1</sub> e Fumonisina B<sub>1</sub>. A adsorção é realizada no trato gastrointestinal dos animais. A obtenção deste novo material adsorvente orgânico mais conhecido como argila organofílica tem em destaque nesse trabalho de tese, o interesse de aplicação, que é o de finalmente poder oferecer um produto simples, de fácil aplicação,

obtenção e uso para combater as micotoxinas. Aliado a esses fatos, a eficiência e o baixo custo.

Na literatura consultada não há registros de nenhum trabalho científico que use as argilas bentonitas de Calingasta em San Juan, de Barda Negra em Neuquén - Argentina bem como as bentonitas de Quatro Barras no Paraná como base para a obtenção de argilas orgânicas ou organofílicas. O interesse de aplicação das organofílicas desenvolvidas, que possuem propriedades germicidas e bactericidas incorporada a elas através do processamento com um sal quaternário de amônio, é adsorver micotoxinas no trato gastrointestinal. Neste fato, o de adsorver micotoxinas no trato gastrointestinal, consiste a contribuição inédita desta pesquisa de tese. O novo material contém possibilidades reais de combater micotoxinas que ficam alojadas nos animais devido aos grãos e alimentos ingeridos por eles, infectados geralmente por micotoxinas do tipo Aflatoxina B<sub>1</sub> e Fumonisina B<sub>1</sub>.

### **1.3 Objetivos do trabalho**

A pesquisa tem como objetivo principal desenvolver argilas orgânicas ou organofílicas, tomando como base argilas bentonitas, (brasileira e argentinas) e um sal quaternário de amônio, cloreto de benzalcônio, que é o agente transformador químico. Estas argilas organofílicas desenvolvidas são um potente adsorvente orgânico para moléculas orgânicas como as micotoxinas.

Os objetivos específicos são:

- Estudar as composições químicas, mineralógicas das argilas bentonitas e das argilas organofílicas desenvolvidas;
- Caracterizar as bentonitas e as argilas organofílicas obtidas;

- Realizar estudos de comparação entre as argilas organofílicas obtidas;
- Fazer testes de adsorção *in vitro* para visando quantificar o que cada argila organofílica poderá reter das moléculas orgânicas poluentes (micotoxinas) e
- Avaliar a utilização das novas argilas organofílicas na composição alimentar de animais para combater efetivamente o desenvolvimento das micotoxinas, problema comum em aves domésticas, suínos e eqüinos.

Aplicando o conhecimento teórico e algumas experiências de trabalhos de pesquisa desenvolvidos anteriormente [JORDAN, 1949; JORDAN, 1950; LAGALY, 1984; RAUSSELL E SERRATOSA, 1987] na busca de tentar desenvolver um material com melhores propriedades tecnológicas em relação aos materiais existentes e priorizando a aplicação destas organofílicas no combate ao desenvolvimento de micotoxinas do tipo Aflotoxina B<sub>1</sub> e Fumonisina B<sub>1</sub>, porque estes dois tipos são as mais frequentemente encontradas na região sul do Brasil.

Para uma melhor compreensão e também para facilitar o acompanhamento dos trabalhos realizados nesta Tese foi decidido dividi-la em dez capítulos. O primeiro foi dedicado à introdução e objetivos, no segundo capítulo são apresentados alguns conceitos básicos de argilas, argilas industriais, argilominerais, bentonitas, argilas organofílicas, sais quaternário de amônio. No capítulo três será escrito definições sobre micotoxinas, as ocorrências mais significantes e as características gerais destes metabólitos.

No capítulo quarto será descrito a localização das ocorrências das bentonitas do estado do Paraná das Províncias de San Juan e Neuquén na Argentina e a forma como recebemos estas materias-primas. Seguindo no capítulo cinco onde explica-se os vários tipo de procedimentos de caracterização realizado com o objetivo de reconhecer as espécies de argilas como comprovadamente da família 2:1, a família das esmectitas, buscando conhecer a composição química destas argilas e seus argilominerais através de análises químicas pelo

método de fluorescência de Raios X, também conhecer as fases cristalinas existentes na estrutura utilizando a difração de Raios X, medir a capacidade de troca de cátions que é uma importante propriedade dos argilominerais porque influencia de forma marcante no comportamento físico-químico da argila. O inchamento de Foster em meio aquoso para as argilas bentonitas naturais, bem como o inchamento de Foster em líquidos orgânicos para medir o quanto a argila incha.

O capítulo seis será sobre a metodologia usada para obtenção de bentonitas organofílicas usando o agente de transformação, o sal quaternário de amônio, cloreto de benzalcônio. Após a obtenção das argilas organofílicas uma nova avaliação através de caracterizações foi realizada. No capítulo sete será apresentado os resultados das caracterizações nas amostras das bentonitas naturais. E novamente caracterizações como análises químicas, difração de Raios X e o inchamento de Foster em meio orgânico foram realizados. Bem como análises termogravimétricas, infravermelho e microscopia eletrônica de varredura, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para avaliar a adsorção *in vitro* dos dois tipos de micotoxinas estudadas: A Aflatoxina B<sub>1</sub> e a Fumonisina B<sub>1</sub>. As caracterizações foram realizadas para verificar o comportamento das novas bentonitas após o tratamento químico com o sal quaternário de amônio no capítulo oito.

No próximo capítulo, o nono capítulo, será apresentado às conclusões desta pesquisa. Por sua parte o capítulo dez é formado por sugestões para trabalhos que poderão ser desenvolvidos no futuro, bem como uma lista contendo trabalhos publicados em congressos (nacionais e internacionais) relevantes sobre o tema ressaltando a contribuição inédita para a aplicação de um adsorvente organofílico que resultou numa patente. E finalmente no décimo primeiro capítulo é discorrido apresentando às referências bibliográficas lidas e utilizadas para embasamento teórico.

## Capítulo 2

Neste Capítulo são apresentados conceitos sobre argilas, argilominerais, bentonitas, argilas organofílicas, sais quaternários de amônio – métodos de preparação e usos comerciais.

### Argilas

#### 2.1 Argilas e Argilominerais

O termo “argila” foi definido por Mackenzie, Bailey e Weaver [MACKENZIE, 1963; BAILEY E WEAVER, 1989]. Recentemente a AIPEA – Association Internationale Pour L’Etude des Argiles e a CMS – Clay Mineral Society redefiniram o termo “argila” [GUGGENHEIM e MARTIN, 1995], de forma que a palavra argila se refere ao material natural composto fundamentalmente por mineral de grãos finos, no qual é geralmente plástico com uma quantidade de água própria e que endurece quando seca ao ar livre ou quando se calcina.

Por um prisma petrográfico e geológico a argila é definida como sendo cristais que ostenta dimensões reduzidas. Estas dimensões geralmente são menores que 2 a 4 micrometro. Essas definições são aceitas; mas, não mencionam a qualidade presente dos argilominerais. Portanto define uma fração granulométrica. Por outra parte, argilominerais definem aspectos minerais.

As definições em geral se preocupam apenas com as características físicas como o desenvolvimento da plasticidade e a granulometria. Geralmente a argila é formada por filossilicatos, mas podem conter outros minerais que deixam a argila com plasticidade e que endurecem com a secagem. De um modo geral, as argilas são minerais produtos da decomposição de rochas por intemperismos, ação hidrotermal, etc...Podem ser classificadas

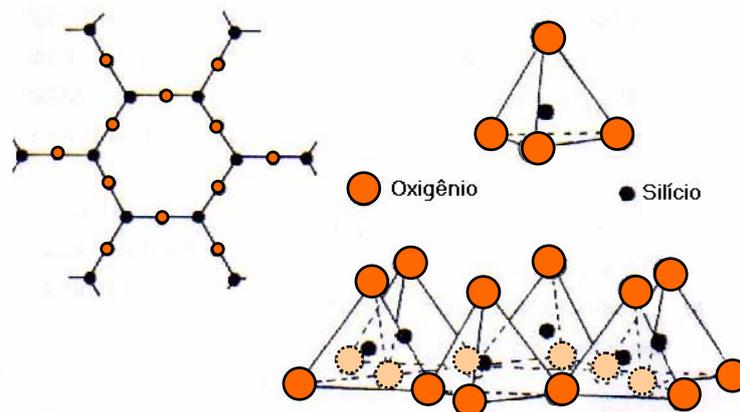
como primárias ou residuais e secundárias ou transportadas. Sua classificação se relaciona com o fato de serem encontradas em locais onde tiveram origem ou se foram transportadas por correntes fluviais e depositadas em local diferente de sua origem.

As argilas primárias ou residuais estão associadas a uma grande quantidade da rocha mãe, geralmente, em frações maiores que 44 microns ou malha 325 mesh.

As argilas transportadas ou secundárias são as argilas mais puras, porque em seu transporte as frações mais grosseiras que são os fragmentos da rocha mãe, foram sedimentadas muito antes que a argila em si através do processo de lavagem natural, seleção.

Então as argilas são por definição sólidos de grãos finos e muitas de suas aplicações são derivadas desse fato. São também filossilicatos porque os íons de sua estrutura estão arrumados em série de planos paralelos, os quais estão fortemente unidos em forma de lâminas [BROWN, 1984].

Os minerais argilosos ou argilominerais são os minerais que compõem o sedimento designada por argila. De acordo com o tipo de rocha mãe e as condições de decomposição, pode-se ter diferentes tipos de argilominerais. A estrutura dos argilominerais está constituída por duas unidades fundamentais: tetraedros e octaedros.

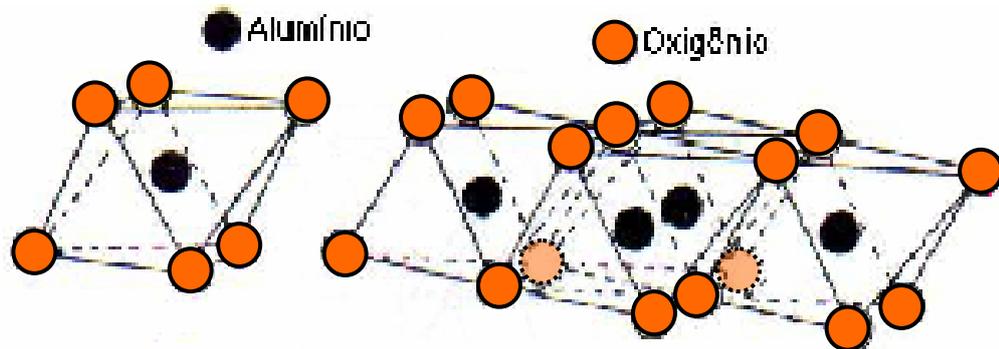


**Figura 2.1.** Estrutura da camada tetraédrica [VOLZONE, 1997].

As unidades formadas por tetraedros que possuem composição  $\text{SiO}_4$  se polimerizam compartilhando 3 oxigênios que formam uma malha hexagonal como mostrado na Figura. 2.1 de estrutura contínua em duas dimensões. Esta camada é chamada tetraédrica.

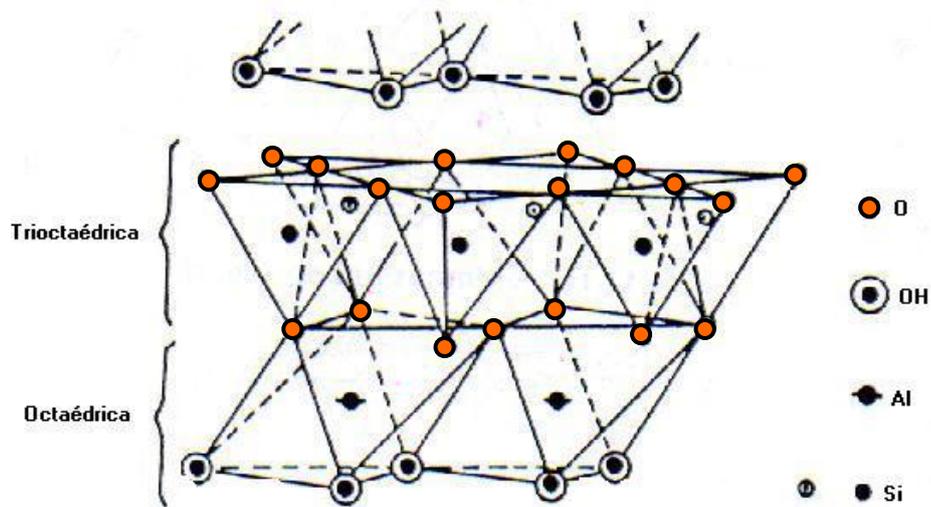
A outra unidade chamada octaédrica é formada por cátions em coordenação octaédrica que também se polimerizam em duas dimensões compartilhando 4 oxigênios. A estrutura é contínua em duas direções como mostra a Figura 2.2. É chamada de camada octaédrica.

Os cátions que participam desta unidade octaédrica são: Al, Mg, Fe mais outros cátions como Li, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn podem ocupar esses lugares.



**Figura 2.2.** Estrutura da camada octaédrica [VOLZONE, 1997].

As camadas tetraédricas e octaédricas se unem através de oxigênios. Os vértices no compartilhamento contêm grupos OH (Fig. 2.3). Existem duas classes de camadas octaédricas: trioctaédricas e dioctaédricas.



**Figura 2.3.** Lâmina tipo 1:1 [VOLZONE, 1997].

Quando todos os octaedros estão ocupados, as camadas são conhecidas como sendo trioctaédricas. E quando dois terços dos octaedros estão ocupados, esta camada passa a ser chamada de camadas dioctaédricas.

Na Figura 2.3, a unidade estrutural formada por uma camada de octaedros e uma camada de tetraedros é chamada lâmina tipo 1:1, onde a superfície da camada octaédrica está constituída por grupos oxidrilas (OH).

A configuração de duas camadas de tetraedros separadas por uma camada de octaedros é chamada lâmina tipo 2:1 e está demonstrada na Figura 2.4.

Trocas isomórficas em nível de camada tetraédrica (onde o  $\text{Si}^{4+}$  pode ser trocado por  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), e no nível de camada octaédrica (onde o  $\text{Al}^{3+}$  pode ser trocado por cátions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ...) deixam como resultado um excesso de cargas negativas que são neutralizadas por cátions ou cátions hidratados posicionados no espaço interlaminar.

As argilas são essencialmente constituídos por partículas, cristais, de dimensões pequenas, geralmente abaixo de 2 micrometros.

Bailey define argilominerais como sendo pertencentes à família dos filossilicatos e contêm folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição  $T_2O_5$  onde  $T = Si; Al; Be; etc$ , como os tetraédros ligados por três vértices comuns e com o quarto vértice apontado para uma direção qualquer [BAILEY, 1980].

As folhas tetraédricas estão ligadas na unidade estrutural às folhas octaédricas ou a grupos de cátions coordenados ou a cátions individuais.

Os argilominerais são classificados em grupos 1:1 e grupos 2:1 conforme a estrutura cristalina do argilomineral esteja constituída por uma folha de silicato somada a uma folha de hidróxido (Al ou Mg) ou por três folhas.

As três folhas são duas de silicato, formando um sanduíche, com uma folha de hidróxido.

Os argilominerais são classificados em grupos ou famílias em função das suas composições químicas e das características da estrutura cristalina apresentados; ou seja, os argilominerais se classificam em função de como estão organizadas as diferentes células unitárias.

Logo, a divisão está feita da forma como está demonstrada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Classificação segundo tipo e grupo dos argilominerais.

ELEMENTOS DOMINANTES	TIPO	GRUPO
Al	1:1	Caulinita ou candita
Al	1:1	Serpentinas
Mg, Fe <sup>2+</sup>	2:1	Talco-pirofilita
SiO <sub>2</sub>	2:1	Micas
Al, Mg, Na, Fe <sup>2+</sup>	2:1	Esmectitas ou montmorilonitas
Mg, Fe <sup>2+</sup> , Al, Fe <sup>3+</sup>	2:1	Vermiculitas
Mg, Fe, Al	2:1	Cloritas
Mg, Al	2:1	Paligorsquita ou sepiolita
Mg, Fe <sup>2+</sup> , K, Al, Fe <sup>3+</sup> , Na, Ca	Regularmente interestratificada	Ilita-montmorilonita
	Irregularmente interestratificada	Montmorilonita-vermiculita
Mineralóides	2:7	Alofanos

## 2.2 Bentonitas

As esmectitas que antigamente eram conhecidas por montmorilonitas, proveniente da região de Montmorilon, França, são argilominerais muito comuns na natureza e se encontram em muitos solos, sedimentos e produtos de alteração hidrotermal [GRIM e KULBICKI, 1961]. As esmectitas são os principais constituintes (80-90%) das bentonitas.

As bentonitas são rochas argilosas, gordurosas ao tato, muito utilizadas na indústria por suas propriedades de inchamento e geleificação. Uma outra definição por Romero e Barrios é que bentonita é uma rocha composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, independente de qualquer conotação genética [ROMERO e BARRIOS, 1992]

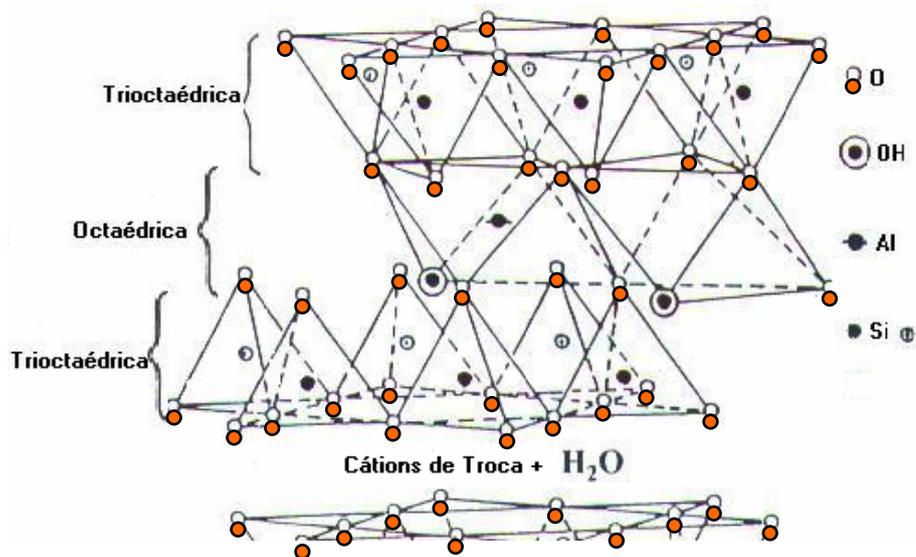
Os critérios de classificação utilizados pela indústria são baseados em seu comportamento e propriedades físico-químicas, assim a classificação industrial mais aceita estabelece tipos de bentonitas em função de sua capacidade de inchamento em água:

- 1-Bentonitas altamente incháveis ou sódicas,
- 2-Bentonitas pouco incháveis ou cálcicas,
- 3-Bentonitas moderadamente incháveis ou intermediárias.

As esmectitas são filossilicatos tipo 2:1 (Fig. 2.4), e a sua estrutura foi sugerida por Hofmann, Marshall e Hendricks. Eles enfatizaram que é possível encontrar uma ampla variedade de substituições isomórficas em posição tetraédrica e octaédrica, deixando cargas negativas, as quais são neutralizadas externamente por cátions trocáveis [HOFMANN *et al*, 1933; MARSHALL, 1935; e HENDRICKS, 1942].

Entenda-se por substituição isomórfica como sendo a troca de um cátion na rede cristalina. Por exemplo, o  $Al^{3+}$  é substituído por outro cátion que tenha o mesmo tamanho ou um tamanho aproximado de raio iônico.

O alumínio geralmente é substituído pelo  $Mg^{2+}$ . Nesta substituição ocorre um desbalanceamento eletrônico com consequências que serão analisadas mais tarde. Esmectita é um argilomineral que possui duas camadas tetraédricas de  $SiO_2$  e uma camada octaédrica de  $Al_2O_3$  e está representada como mostra a Figura 2.4.



**Figura 2.4.** Lâmina tipo 2:1 [VOLZONE, 1997].

Edelman e Favajee sugeriram que alguns dos tetraedros da camada de silício estão invertidos [EDELMAN e FAVAJEE, 1940] mas, o conceito de Hofmann e colaboradores é geralmente aceito como a estrutura do mineral mais provável [HOFMANN *et al*, 1933]. As cargas negativas das lâminas são compensadas por cátions de troca que se posicionam entre as lâminas 2:1 como está mostrado na Figura 2.4.

À distância entre estas variam muito dependendo da natureza do cátion e da umidade relativa [BROWN e BRINDLEY, 1980] podendo se separar totalmente na presença de  $\text{Na}^+$  [NORRISH, 1945] ou um pouco como ocorre com o cátion  $\text{Ca}^{2+}$ .

A composição teórica e ideal das lâminas está apresentada na Figura 2.5 e corresponde a composição da célula unitária. Os cátions trocados no espaço interlaminar estão fracamente unidos aos oxigênios superficiais das lâminas e ficam praticamente livres em meio aquoso, permitindo sua troca com facilidade por outros cátions.

Esta troca mais conhecida como “intercâmbio catiônico” depende do pH da suspensão, temperatura e principalmente da concentração dos cátions [BROWN e BRINDLEY, 1980].

O espaçamento basal, mostrado na Figura 2.5 é à distância entre as lâminas e pode ser medida por difração de Raios X. Esta técnica permite medir o grau de expansão ou de inchamento das esmectitas como função do cátion presente no espaço interlaminar.

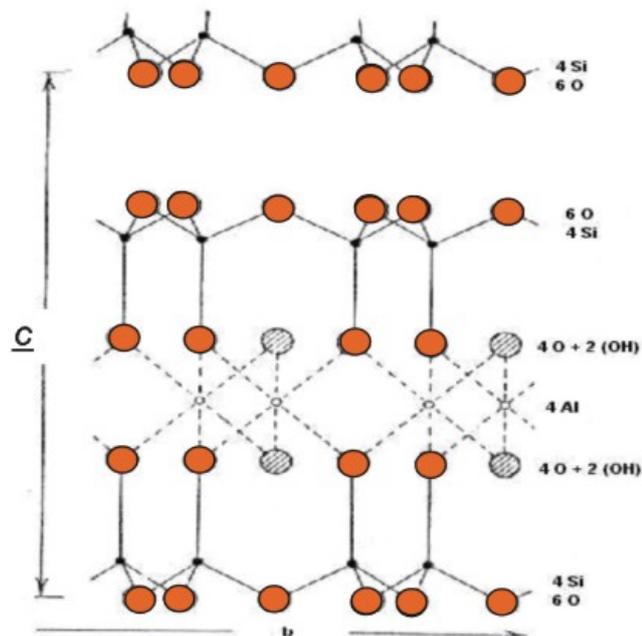


Figura 2.5 Distância entre as lâminas [VOLZONE, 1997].

A distância mínima entre as lâminas para o argilomineral esmectítico é de 0,96 nm. Quando a esmectita está desidratada é possível ver essa distância. Em geral, este espaço chamado espaçamento basal  $d(001)$ , varia com a temperatura ambiente entre 1,2-1,8 nm dependendo do cátion e do grau de hidratação [BROWN e BRINDLEY, 1980].

## 2.3 Argilas Orgânicas ou Organofílicas

O esquema da Figura 2.6 mostra as etapas para a obtenção de uma bentonita organofílica.

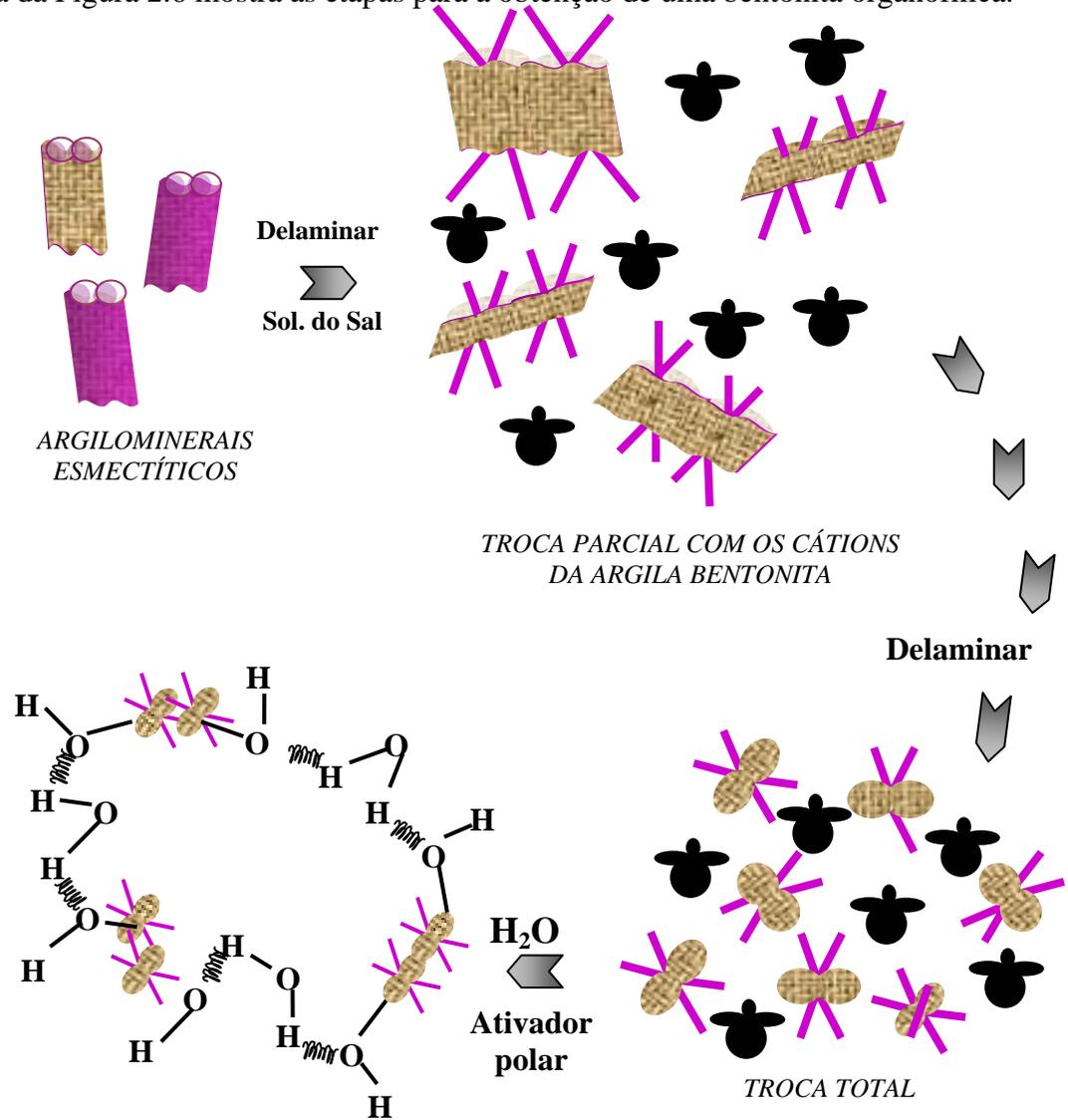


Figura 2.6 Estrutura de organofílicas.

Argilas organicamente modificadas são argilas que tem sido alteradas ao trocar os cátions inorgânicos trocáveis adsorvidos na superfície da argila, com os cátions trocáveis da camada tetraédrica onde o  $\text{Si}^{4+}$  pode ser trocado por  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , ou os cátions trocáveis da camada octaédrica onde o  $\text{Al}^{3+}$  podem ser trocados por  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , etc..., por cátions orgânicos de cadeia longa (como as cadeias do sal: cloreto de benzalcônio -  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ), resultando assim na síntese das argilas organofílicas.

Elas têm afinidade com as moléculas orgânicas após a transformação com sal quaternário de amônio que será explicado um pouco mais detalhadamente na secção seguinte. Antes deste processo, a transformação da argila natural para organofílica, não se consegue modificar a estrutura das argilas naturais que são inorgânicas. As argilas naturais geralmente possuem características organofóbicas ou seja, as argilas ou seus argilominerais constituintes tem fobia ou repele moléculas orgânicas. As argilas na sua grande maioria são hidrofílicas (que tem afinidade com água).

Por isso a base do processo de transformação das argilas inorgânicas em argilas organofílicas, é fazer com que seus cátions naturais inorgânicos sejam trocados em presença de água, por cátions orgânicos. Os cátions orgânicos estão contidos no sal quaternário de amônio. A espécie química é uma amina quaternária.

Uma solução do sal quaternário de amônio é adicionada à suspensão de bentonitas para a troca catiônica. Finalmente todo esse processo é monitorado pelo pH da solução, pela agitação mecânica no sistema e pelo tempo de contato entre as espécies mencionadas. Os sais quaternários de amônio possuem cadeias longas de hidrocarbonetos.

No livro *Ciência e Tecnologia de Argilas* [SOUZA SANTOS, 1989] se observado que muitos tipos de sistemas como argilas somadas com substâncias orgânicas foram pesquisados e os de maior importância industrial foram as argilas organofílicas obtidas a partir de argilas esmectíticas sódicas ou incháveis (por causa do seu alto grau de inchamento na água) e sais quaternários de amônio.

Como antes referido, as argilas esmectíticas sódicas são hidrofílicas, possuem afinidade com moléculas de água, adsorvendo moléculas de água na forma de esferas de hidratação dos cátions  $\text{Na}^+$ . A quantidade de água que pode solvatar os cátions sódio presentes entre as camadas 2:1 é tal que provoca a separação dessas camadas, como mostra a Figura 2.4. Antes da expansão, a argila se apresenta de forma seca, na ausência de água, portanto os argilominerais contidos nela se apresentavam aglomerados, empilhados. As folhas estavam umas sobre as outras.

A separação desses aglomerados ocorre apenas na presença de água, ou seja em suspensões aquosa, inicia-se um processo de delaminação das partículas que é bastante procurado para usos industriais.

Segundo Lagaly as dispersões diluídas em água das bentonitas sódicas por adição de sais quaternários de amônio são comumente preparadas e os sais podem ou não, serem incorporados às massas ou pastas dependendo das aplicações pré-definidas [LAGALY, 1984].

Segundo Murray o processo é feito em meio aquoso após separação de grande parte dos minerais não esmectíticos através da operação unitária de sedimentação ou centrifugação. A secagem é realizada em secadores do tipo flash [MURRAY, 1986].

Valenzuela Díaz em seu trabalho de tese preparou várias argilas organofílicas partindo de bentonitas brasileiras que são geralmente policatiônica, utilizando um sal quaternário de amônio produzido no Brasil e comercializado pela Akzo com o nome de Arquad B50. Ele utilizou suspensões de argila bentonita e adicionava à suspensão uma solução aquosa do sal em 50% em peso [VALENZUELA DÍAZ, 1994].

As primeiras organofílicas preparadas por Jordan em nível de laboratório fundamentou-se numa dispersão aquosa de 3,25% de bentonita sódica que sedimentou por um período de tempo de uma hora. Após a sedimentação a suspensão, o sedimento foi descartado e adicionou-se a solução orgânica numa concentração de 5% e proporção de 100meq/100g de

argila. Posteriormente o produto foi separado através de filtração, foi lavado, seco em estufa a 85° C e pulverizado. Esse é o clássico método para se preparar uma argila organofílica [JORDAN, 1949].

Para esta tese foram preparadas argilas organofílicas partindo de dois tipos diferentes de bentonitas da Argentina e uma bentonita nacional, paranaense. Inicialmente foi feita uma suspensão com a bentonita e em paralelo, uma solução aquosa com o sal quaternário de amônio. A solução de Cloreto de Benzalcônio foi preparada e adicionada à suspensão da bentonita sob agitação. Depois de decantada a argila, o sobrenadante é retirado e a argila organofílica é levada para secagem a 60°C.

As argilas organofílicas são espécies químicas preparadas sob medida para determinados fins específicos, tornando-as desta forma um produto com um alto valor agregado. O volume para produzir não é elevado. A principal aplicação das argilas organofílicas ainda é como componente tixotrópico de fluidos de perfuração de poços de petróleo [VALENZUELA DÍAZ, 1994].

As argilas organofílicas têm sido ainda empregadas em: massa para vedação, componentes de lápis de cera, agentes dispersante para emulsões aquosas de monômeros e polímeros, componentes de lubrificantes para altas temperaturas, agentes ligantes para areias de moldagem para fundição de metais que não usam água, como emulsificante de alcatrão em água, como agente dispersante e estabilizante de tintas com solvente orgânico, cosméticos e *para adsorver poluentes orgânicos* como micotoxinas no trato gastrointestinal de animais. Esta última aplicação é o fator motivador para o desenvolvimento desta pesquisa. Após uma extensa pesquisa bibliográfica, foi possível observar que atualmente as argilas organofílicas não são utilizadas para este fim. Por este motivo, os novos conceitos apresentados nesta tese sobre esta aplicação em particular resultam no ineditismo desta aplicação.

### 2.3.1 Sais quaternário de amônio

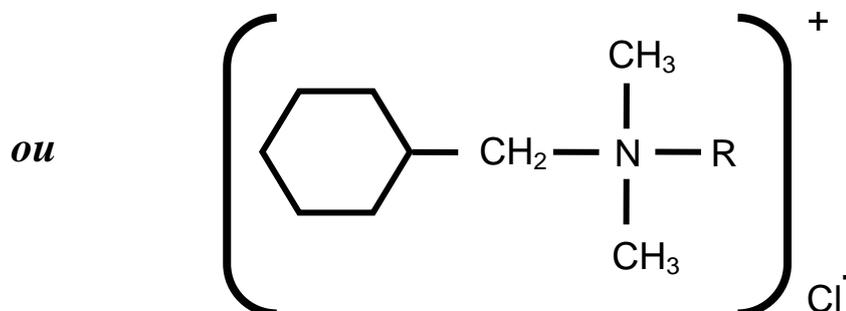
Os compostos quaternários de amônio são usados como germicidas por sua capacidade de destruir microorganismos e desnaturar proteínas. As amins quaternárias são agentes de superfície. Os agentes de superfície podem ser aniônicos ou catiônicos. Os aniônicos são antagonistas dos catiônicos, ou seja, neutralizam seus efeitos. Sabões e outros agentes aniônicos (constituintes tissulares e pus) podem reduzir ou neutralizar o efeito de germicidas catiônicos.

O etanol intensifica o efeito germicida dos compostos de amônio quaternário, por isso, as tinturas são mais eficazes que as soluções aquosas.

Os sais quaternários de amônio são os responsáveis pela transformação das argilas esmectitas que são hidrofílicas, ou seja, possuem uma alta afinidade com a água; a trocar este caracter *hidrofílico* pelo caracter *hidrofóbico*, ou seja, possuem agora uma fobia ao meio aquoso.

Os sais quaternários de amônio utilizado na obtenção de argilas organofílicas geralmente possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa ligados direto ao átomo de nitrogênio (N) onde está localizada a parte catiônica da molécula. Logo, ao adicionar uma solução de sal quaternário de amônio a dispersão aquosa de argilas esmectíticas, os cátions orgânicos substituem os cátions inorgânicos (sódio, magnésio, etc..) facilmente trocáveis, assim, os cátions quaternários de amônio com suas longas cadeias de hidrocarbonetos “soltas” se acomodarão entre as camadas 2:1 do argilomineral e também sobre a superfície do mesmo, fazendo-o agora, organofílico.

No desenvolvimento deste trabalho de tese foi utilizado o composto cloreto de benzalcônio como agente transformador para as argilas organofílicas preparadas. A fórmula geral do cloreto de benzalcônio é:



A mistura do cloreto de alquilbenzildimetil amônio que tem a fórmula geral em que o **R** representa a mistura de alquilos de  $\text{C}_8\text{H}_{17}$  para  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ . Sua forma física é apresentada como branco ou branco-amarelado, na forma de pó amorfo ou pedaços gelatinosos como umas pastilhas de odor aromático muito penetrante (amargo). Muito solúvel em  $\text{H}_2\text{O}$ , álcool, acetona; ligeiramente solúvel em benzeno. Insolúvel em éter. A solução aquosa é ligeiramente alcalina para os indicadores e quando agitados gera muita espuma [CUMMINS *et al*, 1971]. Seu nome comercial é Zephiran.

O cloreto de benzalcônio é um líquido combustível, com ponto de fulgor igual a  $40,5^\circ\text{C}$ , podendo formar misturas explosivas com o ar. Não há limite de tolerância à exposição ocupacional, pela Norma NR15 [CUMMINS *et al*, 1971].

O cloreto de benzalcônio está na composição de diversos produtos de uso doméstico, industrial e em medicamentos, por exemplo:

- Conservantes – Em soluções de cloreto de sódio, em fluidificantes nasais como o Rinosoro (0,1mg de cloreto de benzalcônio/ 9 mg de cloreto de sódio).
- Anti-séptica – Substância que ao ser aplicada ao tecido vivo, inativa ou impede o crescimento de microorganismos. Em compressas curativas como BAND-AID; em colutórios como COLUBIAZOL.

- Desodorantes – Desodorantes de uso pessoal para axilas.
- Desinfetantes – Desinfetantes de uso doméstico.

### **2.3.1.1 Sais quaternários de amônio – Métodos de preparação**

Existem muitos métodos de preparação dos sais quaternários de amônio. Tudo depende da estrutura do composto final. Industrialmente a reação mais utilizada está entre agentes alquilizantes e aminas.

As aminas que possuem cadeias longas são produzidas industrialmente partindo de ácidos graxos (produzidos de gorduras naturais como sebo ou óleos) os quais, são misturas de ácidos que possuem distintos tamanhos de cadeias alquílicas, então, é feito um tratamento com amônia, seguido de uma hidrogenação catalítica do nitrilo obtido e obtém-se amina primária, secundária ou terciária, dependendo do ajuste feito nas condições de reação.

A amina quaternária é obtida adicionando grupos metil ou benzil na reação. As condições de conversão é fator determinante para que aminas quaternárias monoalquílicas, bialquílicas ou trialquílicas sejam produzidas. Se por exemplo o processo visa produzir uma amina quaternária monoalquílica, as bi ou trialquílicas serão formadas no processo como impurezas, da mesma forma funciona com as bialquílicas e trialquílicas formadas.

Como há uma grande variedade de radicais ligados ao nitrogênio um grande número de sais quaternários de amônio poderá ser obtido [BATHINA e RECK, 1984].

### **2.3.1.2 Sais quaternários de amônio – Usos comerciais**

Os tipos de sais quaternários de amônio onde um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa estão ligados direto ao átomo de nitrogênio constituem um importante grupo de produtos químicos industriais.

Nos Estados Unidos da América o consumo é de mais de 40 mil toneladas por ano. Sendo o principal uso para a fabricação de amaciante de tecidos. O segundo uso mais importante é para a produção de argilas organofílicas, mais de 14 mil toneladas por ano e o terceiro uso é para atuar como agente germicida.

Também são muito usados para compostos de condicionamento de cabelos, os condicionadores; são usados também na obtenção de emulsões asfálticas baseadas em água; pavimentação de estradas; estabilização de solos; na formulação de colírios para a indústria farmacêutica; como sanitizantes em pisos hospitalares; e para a fabricação de cosméticos.

As argilas quando estão organofílicas elas tem afinidade com moléculas orgânicas e por isso as aplicações mais importantes para estes compostos são como adsorventes de moléculas orgânicas, porque possuem o mesmo tipo de propriedades reológicas, fato este derivado da alta delaminação no meio orgânico escolhido. Disto vem um vasto campo para uso no desenvolvimento de produtos industriais como a retenção de poluentes. Como são hidrofóbicas, repelem água, se tornam adequadas para o emprego em fabricação de pinturas, também como gelificantes de líquidos orgânicos; muito usado também na fabricação de lubrificantes.

Neste trabalho de tese as organofílicas desenvolvidas tem como aplicação principal de funcionar de forma eficaz no reconhecimento de micotoxinas e na captura das mesmas através de troca iônica e do processo de adsorção. O objetivo é o de poder oferecer um produto que seja uma solução barata e eficiente de combater o desenvolvimento de micotoxinas no trato gastrointestinal em animais.

## Capítulo 3

Neste capítulo são apresentados conceitos de vários tipos de micotoxinas. As ocorrências mais freqüentes, as características gerais de cada tipo de micotoxina, a estrutura de cada uma e as maneiras de contaminação. As duas últimas seções discorrem sobre as duas principais micotoxinas estudadas nesta tese: aflatoxina B<sub>1</sub> e fumonisina B<sub>1</sub>.

### Micotoxinas

#### 3.1 Introdução

“As micotoxinas são metabolitos, substâncias tóxicas produzidas por fungos que causam mudanças biológicas deletérias ou não naturais ao consumidor, seja animal, homem, planta, ou microorganismo (Dr. A. C. Pier, Departamento de agricultura, EUA)”. Esta definição de micotoxina é tão precisa hoje quanto no tempo em que o Dr. Pier a escreveu há mais de 25 anos. Contudo hoje os cientistas sabem mais a respeito das micotoxinas e têm instrumentos melhores, com os quais se pode controlá-las.

Um grande número de fungos produz substâncias tóxicas conhecidas como micotoxinas. Algumas dessas substâncias possuem capacidade mutagênica e carcinogênica, enquanto outras apresentam toxicidade específica a um órgão ou são tóxicas por outros mecanismos. Para que fique mais claro o entendimento, capacidade mutagênica é a capacidade de provocar mutação, transformação. Capacidade carcinogênica é a capacidade de desenvolvimento de carcinoma no organismo; ou seja, é a capacidade de desenvolver, provocar ou estimular o aparecimento de câncer.

Mesmo que a verdadeira toxicidade de muitas micotoxinas ainda não tenha sido demonstrada para os humanos, o efeito desses compostos em animais de laboratório e em ensaios *in vitro* deixa poucas dúvidas a respeito de sua toxicidade potencial.

Em 1960 os cientistas identificaram pela primeira vez a aflatoxina como a micotoxina causadora de doenças em perus. Desde então, eles têm identificado mais de 200 outras micotoxinas [Jay, 2005]. E a maioria concordaria que há ainda mais micotoxinas a serem identificadas. Cada micotoxina tem uma estrutura química única e afeta diferentes órgãos e sistemas dos animais. Como resultado, os sintomas das micotoxicoses são extremamente variáveis.

Pelo menos 14 micotoxinas são carcinogênicas, sendo as aflatoxinas as mais potentes [Stark, 1980].

Recentemente a Organização Mundial de Saúde das Nações Unidas – OMS, declarou a aflatoxina como sendo um carcinogênico do grupo 1 – uma distinção compartilhada com apenas outros 40 compostos. Outras micotoxinas causam prejuízo ao fígado ou rim. Alguns, tais como a zeralenona, hormônios reprodutivos mímicos que causam falsos estros ou abortos espontâneos em animais que consomem o alimento contaminado.

As micotoxinas são produzidas como metabólitos secundários. Os metabólitos primários dos fungos, como os de outros organismos, são aqueles essenciais ao crescimento. Já os secundários são formados durante o final da fase exponencial de crescimento e não possuem significância aparente para o crescimento ou metabolismo do organismo produtor. Em geral esses metabólitos parecem ser formados quando grandes quantidades de precursores de metabólitos primários, tais como aminoácidos, acetato e outros, são acumuladas.

A síntese de micotoxinas representa uma maneira de os fungos reduzirem a quantidade de precursores, os quais não são requeridos para o metabolismo.

De acordo com estudos, quantidades substanciais dos estoques de alimentos – grãos, oleaginosos, forragens e subprodutos – estão contaminados com micotoxinas. Sob certas condições de colheita – seca, geadas precoces, chuvas excessivas e deficiências de estocagem, o nível de contaminação pode ser bastante alto. Por exemplo, a seca no sudoeste dos EUA no ano de 1998 resultou em milho com concentrações de aflatoxinas acima de 800 ppb – muito acima do máximo permitido de 20 ppb. Em adição, freqüentemente mais do que uma micotoxina contaminava uma única carga de grãos [SAEED, 1996].

Segundo o prof. Hamilton, “todos os níveis de micotoxinas devem ser considerados como inseguros. Níveis elevados destes, significam riscos importantes para a saúde animal”. Então fica claro que em pequenas quantidades, as micotoxinas produzem um efeito nocivo e um perigo contínuo para a saúde de humanos e animais [SAEED, 1996].

Níveis subclínicos de micotoxinas freqüentemente encontrados, têm uma influência negativa sobre o êxito econômico na produção de animais.

Sintomas clínicos definitivos de micotoxicoses aparecem normalmente quando o alimento altamente contaminado é ingerido.

### **3.2 Micotoxinas - Definição e Classificação por tipos de fungos**

O termo MICOTOXINA deriva da palavra *grega* Mikes que significa *fungo* e da palavra *latina* Toxicum, que significa *veneno*, ou seja, micotoxina é a toxina produzida por fungos [SCUSSEL, 1996].

As micotoxicoses podem resultar da ingestão de toxinas produzidas por três tipos de fungos: Os macroscópicos, os parasíticos e os de estocagem.

1. Fungos Macroscópicos – Os mais conhecidos são os cogumelos tóxicos. Como por exemplo: *Death cap mushroom* ou *Amanita phalloides*;

2. Fungos Parasíticos – São os que infectam e causam doenças no campo: *Alternaria*, *Cladosporium*, *Fusarium*.

3. Fungos de Estocagem - São aqueles que sob condições ideais são capazes de crescerem rapidamente durante o cultivo, colheita, secagem, transporte e estocagem. São eles: *Aspergillus*, *Penenicilium*. Os fungos Parasíticos e os fungos de Estocagem são denominados fungos microscópicos.

### **3.3 Micotoxinas encontradas em alimentos**

Atualmente cerca de 300 micotoxinas foram isoladas e estudadas. Contudo, as toxinas mais conhecidas encontradas em alimentos e que comprovadamente têm suas propriedades tóxicas acentuadas são também as que estão mais largamente distribuídas nos alimentos causando dano ao consumidor. Elas são: toxinas do Ergot; aflatoxinas, esterigmatocistina, ocratoxina, zearalenona, tricotecenos, fumonisinas, patulina, toxinas produzidas no arroz, rubratoxinas, esporodesminas, ácido ciclopiazônico e micotoxinas tremorgênicas [SCUSSEL, 1996].

As Fumonisinias e Aflatoxinas são as micotoxinas de maior interesse neste trabalho de pesquisa, por esta razão vamos dar um tratamento mais aprofundado a cada uma delas reservando uma seção respectivamente para Aflatoxinas e Fumonisinias. Nestas seções serão descritas as propriedades, os mecanismos de contaminação, a ocorrência em animais, as formas de contaminação em alimentos e rações. A toxicidade de cada uma também será abordada.

### 3.3.1 Toxinas do Ergot

Os registros mais antigos de micotoxicoses datam de 943 a.C. e está associado às chamadas toxinas do Ergot. Elas são metabólitos produzidos por várias espécies de fungos do gênero *Claviceps*, que infectam cereais e outras gramíneas.

**Tabela 3. 1** – Os alcalóides do Ergot com seus três grupos principais [JAY, 2005].

ALCALÓIDES	GRUPOS
Ergometrina	Ergometrina
Ergometrinina	
Ergotamina	Ergotamina
Ergotaminina	
Ergosina	
Ergosinina	
Ergocristina	Ergotoxina
Ergocristinina	
Ergocriptina	
Ergocriptinina	
Ergocornina	
Ergocorninina	

Seus fungos produtores estão nas várias espécies do gênero *Claviceps*, principalmente o *claviceps purpurea*; estas produzem ergotoxinas. O escleródio do Ergot contém várias toxinas: os alcalóides do Ergot que compreendem uma série de compostos divididos em três

grupos com seus principais alcalóides como mostra a Tabela 3. O grupo mais ativo fisiologicamente é o grupo da Ergometrina [JAY, 2005].

### **3.3.1.1 Toxicidade do Ergot**

O primeiro relato sobre Ergot é datada de 600 a.C. e se refere a uma perigosa anormalidade encontrada em espigas. Em 400 a.C. alguns registros faziam referência a uma grama mortífera que causava aborto. Foi observado que a epidemia de ergotismo ocorria após períodos de fome, onde presumivelmente consumiam colheitas recentes de grãos contaminados que continham escleródios tóxicos de Ergot produzidos em primaveras úmidas e verões quentes e com chuvas.

Os sintomas descritos em 943 a.C. relatavam pessoas que gemiam e se contorciam. Essas pessoas morriam nas ruas. Também espumavam em ataques epiléticos. Outras pessoas vomitavam e apresentavam sintomas de insanidade. Conta a história que outras pessoas gritavam dizendo: “Fogo! Estou queimando...”. Era como se um fogo invisível separasse a carne dos ossos e os consumiam. Em algumas vilas a população morria em alguns dias e semanas [SCUSSEL, 1996].

Os sintomas característicos eram:

1. Esfriamento das mãos e pés causado pela contração das artérias e veias dos braços e pernas. Devido a falta de circulação, conferia uma sensação de queimadura;
2. Gangrena, que era a consequência seguinte onde a perna ficava de cor escura e rachava.

Estes sintomas eram acompanhados por alucinações, cegueira, aborto, hemorragia e morte.

Os sintomas no homem eram chamados de St. Antony's fire ou St Vitu's dance, por associar a sensação de queimaduras e convulsões. E porque as vítimas visitavam as igrejas destes santos para se curarem. A cura através destes santos não era por mero milagre e sim porque as vítimas mudavam de região e sua dieta também mudava. A igreja de Santo Antônio estava localizada no alto, onde a umidade era baixa e então não formava Ergot.

Em 1850 o risco em potencial dos produtos tóxicos do fungo foi reconhecido com a associação da ingestão de centeio infectado e pão feito com farinha de centeio contaminado pela presença do *Claviceps purpurea*. Assim, os sintomas clínicos do ergotismo puderam ser esclarecidos.

Em animais, como, por exemplo, no gado, surgem lesões pustulares (pequenos tumores) no focinho e gangrena de extremidades. Hemorragia subcutânea extensiva das extremidades (quando em altas doses). Em ovelhas é observado o esfriamento das extremidades (orelha, rabo e pernas), além de gangrena progressiva. Em suínos ocorre crise tetânica e convulsão. Nas aves ocorre diminuição do crescimento e da produção dos ovos. Curiosamente, as aves tendem a rejeitar grãos contaminados com Ergot ou grãos que estiveram contaminados com ele [SCUSSEL, 1996].

### **3.3.2 Esterigmatocistina**

A esterigmatocistina pertence ao grupo das esterigmatocistinas que é caracterizado pelo sistema de anel dehidrofurobenzofurano acoplado à uma xantona. Ela é a mais estudada e tóxica do grupo e é a intermediária, juntamente com os seus derivados o-metil, na síntese das aflatoxinas.

### **3.3.2.1 Fungos Produtores**

Os fungos responsáveis pela produção de esterigmatocistina são o *Aspergillus rugulosus*, *A. Versícolos*, *A. Nidulans*, *Chaetomium thielarioedeum*, *C. udagawae*, *A. Chevalier*, *A. Ruber* e *A. Amstelodami*.

Os fatores que influenciam no desenvolvimento do fungo e produção da toxina, pode-se dizer que o *Aspergillus versicolor* desenvolve-se bem em milho e arroz de quatro a sete dias numa temperatura de 26°C com umidade acima de 14%. Em pães o desenvolvimento do fungo e a produção de toxina pelo *A. versicolor* é desenvolvido numa temperatura que cresce de 20°C após 10 dias de incubação.

Geralmente este fungo cresce numa temperatura entre 4 a 40°C. A sua temperatura ótima de crescimento está entre 20 a 30°C. Contudo, pode-se dizer que a variação da temperatura ótima de crescimento varia de 15 a 32°C.

### **3.3.2.2 Principais alimentos passíveis de contaminação**

A incidência de esterigmatocistina em alimentos não é muito significativa. Existem alguns relatos de contaminação confirmados em amostras de trigo, café, nozes pecans e queijo.

### **3.3.2.3 Toxicidade**

A esterigmatocistina é uma toxina hepática e renal capaz de produzir lesões em ratos e macacos semelhantes às provocadas pela Aflatoxina B<sub>1</sub> (posteriormente neste capítulo será

descrito aflatoxinas). Seus efeitos principais são: proliferação dos ductos biliares, pleomorfismo nuclear, necrose renal, hemorragia e necrose hepática. A esterigmatocistina é hepatocarcinogênica.

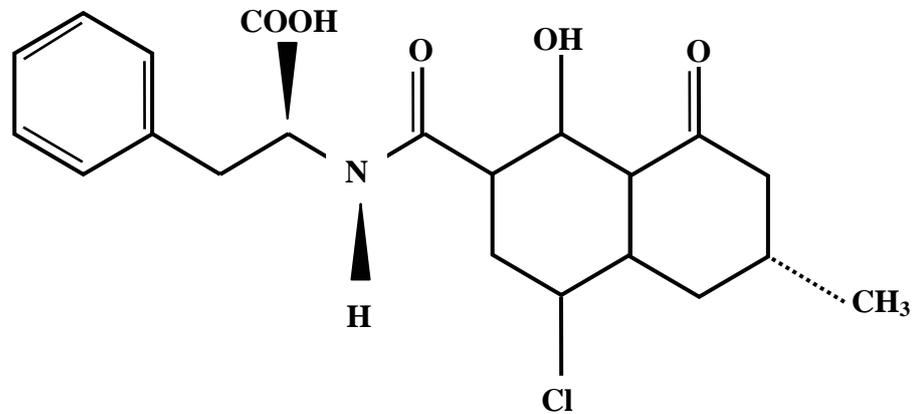
#### **3.3.2.4 Ocorrência em animais**

Em animais como ratos, ela produz sarcomas. Sarcomas são tumores de naturezas cancerosas, constituídas de tecidos conjuntivo. Podem abranger também a cartilagem de ossos ou tecidos fibrosos. Estes sarcomas são produzidos no local da injeção e neoplasias hepáticas quando administrada por uma sonda estomacal.

Em macacos a dose de 20 mg/Kg por 14 dias a vários meses desenvolve hepatite crônica, hiperplasia e cirrose hepática. Embora esteja relacionadas às aflatoxinas, como dito antes, a esterigmatocistina não é tão potente. Sua atuação é verificada pela inibição da síntese de DNA.

#### **3.3.3 Ocratoxinas**

As ocratoxinas foram descobertas na África do Sul em 1965 por um grupo de pesquisadores que frequentemente isolavam cepas de *A. Ochraceus* que são responsáveis por certos efeitos tóxicos em animais de laboratório, havendo subsequentemente identificado o metabólito.



**Figura 3.1.** Esquema da Ocratoxina A [JAY, 2005].

As ocratoxinas consistem em um grupo de pelo menos sete metabólitos secundários relacionados estruturalmente, dos quais a ocratoxina A (OA). É a mais conhecida e tóxica.

### 3.3.3.1 Fungos produtores

A OA é produzida por um grande número de fungos encontrados durante estocagem, incluindo *A. Ochraceus*, *A. Alliceus*, *A. Ostianus*, *A. Mellus*, além de outras espécies de *Aspergillus*. Entre os fungos do gênero *Penicillium* que produzem OA, estão: *P. Viridicatum*, *P. cyclopium*, e *P. Variable*.

A ocratoxina se divide em três tipos, são eles:

- Ocratoxina A – fluorescência verde: tem uma molécula de cloro na fórmula (radical R<sub>1</sub>) responsável pelo carácter tóxico;

- Ocratoxina B – fluorescência verde azulada: não contém cloro, portanto não é tóxica;
- Ocratoxina C – fluorescência verde: é um etil eter da ocratoxina A. Muito menos tóxica que a ocratoxina A.

### **3.3.3.2 Alimentos passíveis de contaminação**

A ocratoxina têm sido encontrada em milho, feijão seco, sementes de cacau, grãos de seja, aveia, cevada, frutas cítricas, castanhas do Brasil, tabaco mofado, presunto curado, amendoins, grãos de café, pimentões vermelhos, pimenta do reino e demais produtos similares. De toda a toxina produzida, dois terços penetram 0.5 cm após 21 dias, permanecendo o outro um terço na região micelial.

### **3.3.3.3 Toxicidade**

A ocratoxina é uma nefrotoxina, ou seja, a ocratoxina é uma toxina que ataca os rins. Causando nefropatia com excessiva eliminação de urina provocando muita sede. Seu alvo secundário é o fígado. Seus efeitos principais são: necrose do epitélio tubular renal e das células periportais hepáticas, sendo que enterite, inflamação na mucosa intestinal, frequentemente acompanha o quadro.

### 3.3.3.4 Ocorrência em animais

Para pássaros, mamíferos e peixes a ocratoxina é extremamente tóxica com LD50 de 5-30 mg/Kg por via parenteral. Para ratos e bovinos a LD50 é de 20 mg/Kg. Para patinos, a LD50 é de 3 mg/Kg. Em tecidos animais, estas toxinas foram encontradas principalmente no músculo, rins e gorduras de porco. Em frangos elas estavam no músculo e nos ovos. A acumulação não ocorre.

A eliminação de resíduos é feita em poucos dias após a retirada da ração.

### 3.3.4 Tricotecenos

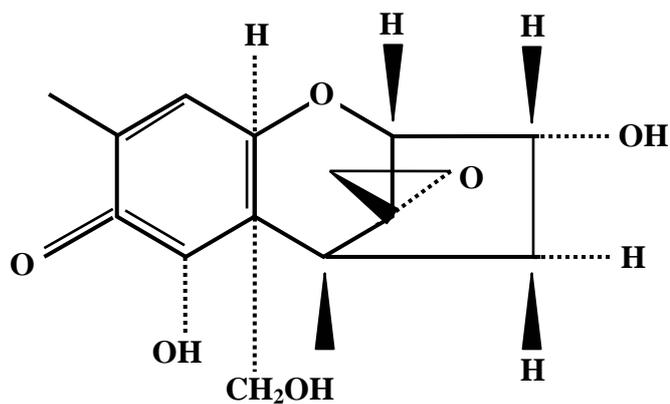
Os tricotecenos são um grupo de cerca de 30 compostos biologicamente ativos relacionados quimicamente. Têm a mesma estrutura química básica (8 sesquiterpeno), mas diferem quanto aos grupos substituintes nas posições 3, 4, 7, 8 e 15. Devido ao número elevado de compostos, esta apresentado na Tabela 3.2 apenas os mais conhecidos [SCUSSEL, 1996].

**Tabela 3.2** – Compostos do grupo dos Tricotecenos.

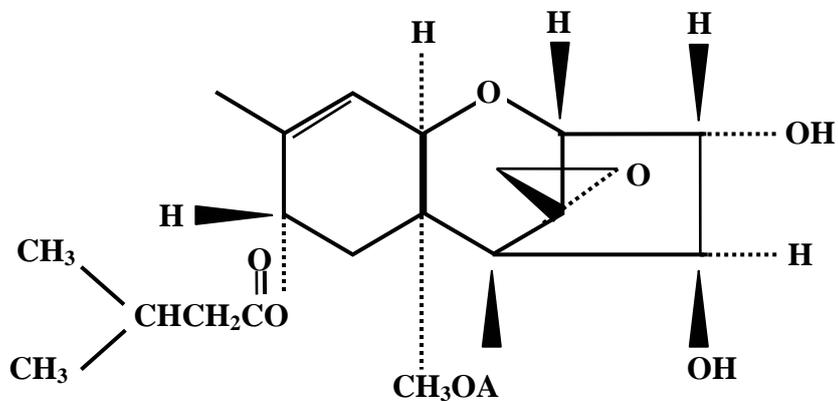
Trichodermol	Diacetilverrucarol	15-desacetilcalonectrin	Crotoceno
Verrucarol	Deoxinivalenol(DON)	Tricoteceno	Roridina A
Scirpentriol	Toxina T-2#	Tricotecolona	Verrucarina A
T-2 tetraol	Toxina HT	Nivalenol#	Roridina D
Diacetoxiscirpenol#	Neosolaniol	Fusarenona X#	Verrucarina B
Trichodermina	Calopectrin	Crotocol	Verrucarina J

(#) Tricotecenos perigosos.

Nas figuras seguintes apresentadas são algumas estruturas dos mais conhecidos Tricotecenos. Seus nomes estão também listados na Tabela 3.4.



**Figura 3.2** - Esquema do Tricotecenos Deoxynivalenol (Vomitoxina ou DON) [JAY, 2005].



**Figura 3.3** - Esquema do Tricotecenos Toxina HT-2 [SCUSSEL, 1996].

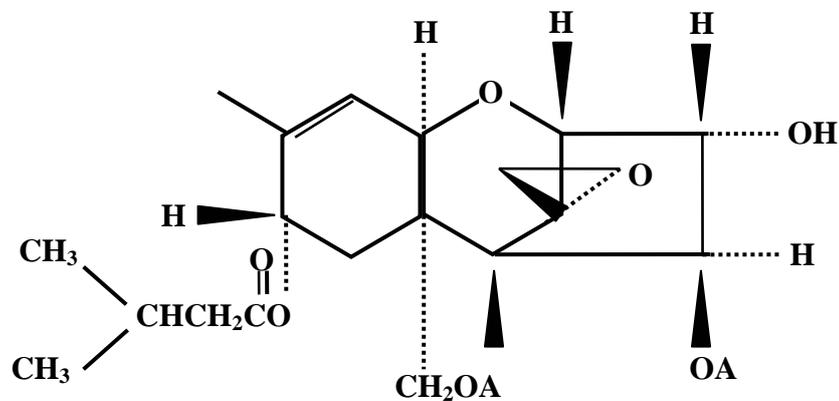


Figura 3.4 -. Esquema do Tricotecenes Toxina T-2 [SCUSSEL, 1996].

### 3.3.4.1 Fungos produtores

Os fungos produtores de tricotecenos são das várias espécies de *Fusarium* sp, além de *Myrothecium* sp, *Trichoderma* sp, *Calonectria* sp e *Stachybotrys* sp, tais como *Fusarium tricitum*, mais isolado em milho e associado com toxicidade; também o *F. Roseum* variedade *graminearum*, *F. Solani*, *F. Nivale*, *Stackybotrys atra*, *Strackybotrys alternan*, *Mycothecium*, *Trichoderma*, *Calonectria* e *Cephalosporium*. O *F. Tricinctum* possui sinônimos: *F. Poae*, *F. Sporatrichioides* e *F. Sporatrichiela* [SCUSSEL, 1996].

Estes fungos foram identificados em alguns países da Ásia, Europa, África e América. A maioria das cepas produz mais de um tipo de tricoteceno.

#### **3.3.4.2. Alimentos passíveis de contaminação**

Os alimentos mais comumente contaminados por tricotecenos são: milho (vomitoxina, ver a estrutura na Figura 3.2 ), cevada e outros cereais. Feno, palha e ração de animais.

#### **3.3.4.3 Toxicidade**

Quando as micotoxicoses estão agudas, as toxinas tricotecenos afetam os centros de produção do sangue e é caracterizado por danos no sistema nervoso, dano no trato gastrointestinal e cardiovascular. Elas causam hemorragias ao redor e por dentro da boca; no reto; na mucosa do intestino delgado e estômago; gastroenterite.

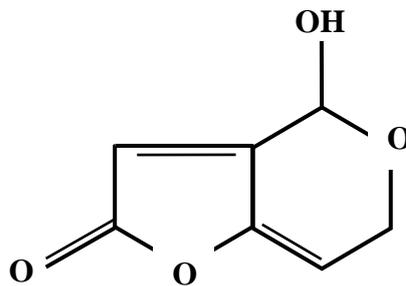
#### **3.3.4.4 Ocorrência em animais**

Nos suínos, ocorrem vômitos e recusa de alimentos com vômitos. No gado foram relatados abortos e diarréias. A depressão é um grande sintoma e após esse sintoma vem a morte para o gado, em aves, nos suínos e coelhos.

O gado e as aves são menos sensíveis à vomitoxina e aceitam alimento, geralmente milho rejeitado pelos suínos. Nas aves ocorre também formação do ovo com casca fina e diminuição na produção de ovos.

### 3.3.5 Patulina

A patulina é produzida por um grande número de fungos do gênero *Penicilium*, incluindo *P. Claviforme*, *P. Expansum* e *P. Patulum*. Pode ainda ser produzido por alguns fungos do gênero *Aspergillus*, como *clavatus*, *terreus* e outros.



**Figura 3.5.** Esquema da Patulina [SCUSSEL, 1996].

Pode ser produzido também por *Bissochlamys nivea* e *B. Fulva* [DAVID E DIENER, 1987]. As propriedades biológicas da patulina se assemelham às do ácido penicílico. Alguns fungos produtores de patulina podem produzi-la em temperatura abaixo de 2°C. A estrutura química básica da patulina, apresentada na Figura 3.4, possui um anel lactona.

#### 3.3.5.1 Alimentos passíveis de contaminação

Essa micotoxina tem sido encontrada em pães mofados, linguiças, frutas como bananas, pêras, abacaxis, uvas e pêssegos. Sucos de maçã, sidras e outros produtos. Em sucos de maçã

níveis de até 440 µg/L têm sido verificados, e, em sidras, níveis de 45 ppm já foram demonstrados em trabalhos científicos.

### **3.3.5.2 Toxicidade da Patulina**

Possui efeito antibiótico, mas, devido ao seu efeito tóxico não é utilizada com este fim.

Seu efeito tóxico é caracterizado por distúrbios respiratórios e distúrbios motores. Também apresentam espasmos, asfixia, hemorragias no pulmão e cérebro.

### **3.3.6 Toxinas produzidas no arroz**

Tem ação teratogênica, ou seja, produz má formação congênita. A patulina é considerada um possível perigo para a saúde do ser humano. Foi detectado no diagnóstico de alguns pacientes que ingeriram suco de maçã e cidra contaminadas por patulina. Eles desenvolveram câncer de esôfago. Foi observada elevada incidência desta toxina nos sucos consumidos em países como França e Normandia [SCUSSEL, 1996].

A patulina causa aberrações cromossômicas em células de animais e vegetais, além de ser carcinogênica [JAY, 2005]. O arroz que é armazenado pode se tornar infectado por fungos semelhantes a outros cereais, dependendo da umidade oferecida na armazenagem.

As toxicoses mais notáveis associadas com arroz tem sido referidas como sendo as “toxicoses do arroz amarelo” que são associadas com várias doenças. Estas doenças são: cirrose hepática, hepatoma e Beribéri cardíaco, doenças nervosas, circulatórias e doenças degenerativas dos rins.

Dentre as toxinas produzidas no arroz, as mais frequentes são: citreoviridina, luteoskirina, citrinina, islanditoxina e cicloclorotina.

Na Tabela 3.3 estão apresentadas doenças por nome de toxina e fungos produtores. Neste caso das toxinas que são produzidas no arroz pelo armazenamento em silos, fica bastante evidente que os problemas maiores para se controlar o desenvolvimento de micotoxinas em grãos continuam sendo a umidade e temperatura.

**Tabela 3.3** – Toxinas produzidas no arroz e suas conseqüências.

<b>TOXINAS PRODUZIDAS NO ARROZ</b>	<b>FUNGOS PRODUTORES</b>	<b>DOENÇAS DESENVOLVIDAS</b>
Citreoviridina	É produzida pelo <i>Penicillium citreoviride</i>	Beribéri Neurite Paralisia Deterioração mental Problemas cardíacos
Citrinina	<i>Penicillium citrinun</i> e <i>Penicillium viridicatum</i>	Ataca os rins e fígado. Causa nefropatia nos suínos. A citrinina é altamente teratogênica.
Luteoskirina	<i>Penicillium islandico</i>	O efeito tóxico das três toxinas se caracteriza por causar cirrose severa em ratos; e também outros danos ao fígado.  Contudo em humanos não tem sido detectada a ação bem definida destas três toxinas.
Cicloclorotina		
Islanditoxina		

### **3.3.7. Rubratoxinas**

As rubratoxinas possuem um anel lactona  $\beta$  insaturado em sua estrutura e são produzidas pelo *Penicillium rubrum*. As rubratoxinas são classificadas em dois tipos: Rubrotoxina A e Rubrotoxina B.

A rubrotoxina A quando contamina o alimento juntamente com a Aflatoxina apresenta efeito sinérgico, ou seja, acentua os efeitos tóxicos da Aflatoxina.

A rubrotoxina A atua diretamente no sistema nervoso central (SNC) e fígado. Os animais mais afetados são os suínos, os equinos, as aves e o gado.

A rubrotoxina B é mutagênica e teratogênica. Seu anel lactona  $\beta$  insaturado parece ser o responsável por este efeito.

### **3.3.8. Esporodesminas**

São produzidas pelos fungos *Pithomyces chartarum*. Estes fungos são encontrados normalmente em plantas usadas para pastagens e forragens. O efeito tóxico caracterizado por esta micotoxicose é o eczema facial e cujos sintomas são: desidratação, fotossensibilidade nas orelhas e na face, suor, icterícia, lesões microscópicas no fígado, hiperplasia biliar e necrose hepática. Os animais mais afetados são o gado leiteiro e as ovelhas.

### **3.3.9. Ácido Ciclopiazônico**

É uma micotoxina importante na contaminação de alimentos. O ácido ciclopiazônico tem sido isolado de milho. As maiores dos diagnósticos estão encontrados na região sudeste dos Estados Unidos e é produzido pelo *Penicillium cyclopium* e *Aspergillus flavus*.

O ácido propiazônico é um alcalóide complexo e possui atividade neurotóxica. Quando este ácido é ingerido o hospedeiro terá uma severa síndrome convulsiva que poderá levá-lo a morte. Em um estudo com cepas (tipos, raças) de *Aspergillus flavus* foi observado que dentre 54 cepas investigadas, 28 produziram esta toxina e por causa da ingestão uma necrose no fígado era formada. Nos ratos é desenvolvida formação carcinogênica.

### **3.3.10. Micotoxinas Tremorgênicas**

As micotoxinas tremorgênicas causam seletivamente dano ao sistema nervoso central (SNC). Seus principais sintomas de envenenamento são tremor e convulsões. As micotoxinas tremorgênicas mais conhecidas são as tremortinas A, B e C; fumitremorginas A e B e verruculogena. Existem outras como a triptoquivalona e janitrems A, B e C.

#### **3.3.10.1 Fungos Produtores**

Os fungos produtores da penitrem A, B e C que são conhecidas como tremortina A, B e C, são *Penicillium cyclopium* e *Penicillium palitans*. O primeiro produz apenas a tremortina A. O segundo fungo produz a tremortina B e C. O fungo produtor das

fumitremorginas A e B é o *Aspergillus fumigatus*. O *Penicillium verruculosum* produz a verruculogena.

O *Aspergillus clavatus* produz a triptoquivalona. Jantitrems A, B e C são produzidas pelo *Penicillium janthinellum* [JAY, 2005].

### **3.3.10.2 Toxicidade das micotoxinas Tremorgênicas**

O efeito tóxico causado pelas micotoxinas tremorgênicas foi observado apenas em animais. O gado, as ovelhas e os cães. Os efeitos são: tremores corporais, diurese (secreção de urina), convulsão, perda de coordenação motora e morte.

Também são consideradas micotoxinas tremorgênicas: Paspalina, territrems A e B e roquefortina produzidas pelos fungos *Claviceps paspali*, *Aspergillus terreus* e *Penicillium roqueforti*, respectivamente.

### **3.3.11 Ácido Penicílico**

Este ácido foi isolado em 1913 do milho infectado com *Penicillium puberulum*, mas pode ser também produzido por outros membros do gênero *Penicillium* e *Aspergillus*.

Menos tóxico que a patulina, contudo, sua estrutura é bastante similar a estrutura da patulina pois são  $\delta$  lactonas. Isto explica o marcado comportamento carcinogênico. O ácido penicílico é um potente agente antimicrobiano.

### 3.3.12 Zearalenona

Existem pelo menos cinco tipos de zearalenona de ocorrência natural. É uma substância estrogênica derivada do ácido resorcílico. Sua estrutura é mostrada na Figura 3.6 [JAY, 2005].

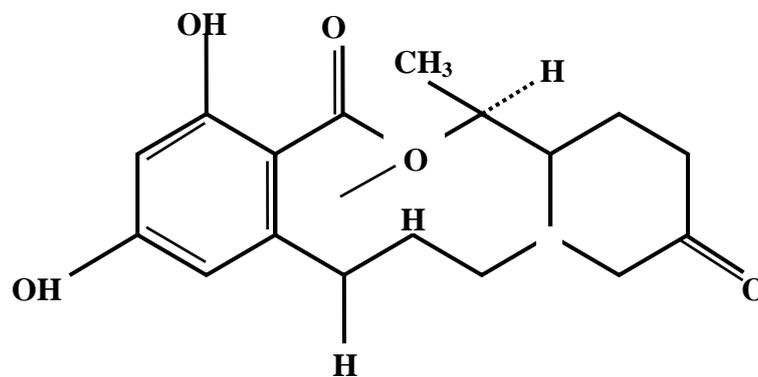


Figura 3. 6 Esquema da Zearalenona

#### 3.3.12.1 Fungos produtores

A zearalenona juntamente com os tricotecenos, a moniliformina e o butenolideno são produzidos por espécies de *Fusarium* sob espécies de *F. Roseum* (*graminearum*), *F. Roseum culmorum*, *F. Roseum equiseti*, *F. Roseum gibbosum* e *F. Roseum avenaceum*, *F. Tricinctum* (sinônimo *F. Sporotrichoides*), *F. Oxysporium*, *F. Lateritium*, *F. Moniliforme*. Todos estes fungos produzem zearalenona e tricotecenos.

### **3.3.12.2 Ocorrência em alimentos**

Associados ao milho, esses organismos invadem a planta no estágio de floração, especialmente durante períodos chuvosos. Se os níveis de umidade permanecem suficientemente altos após a colheita, o fungo cresce e produz toxina. Outros grãos, como trigo, aveia, cevada e gergelim podem ser infectados, além do milho.

Outros fatores que favorecem a produção destes fungos e suas toxinas, ao contrário dos outros tipos de fungos, a produção de toxina não ocorre na sua temperatura ótima de crescimento, nem nas temperaturas próximas.

O *Fusarium* cresce na faixa entre 0 a 40°C, sendo que a temperatura ótima está na faixa entre 20 a 25°C. Contudo a toxina é produzida à temperatura baixas. Para a produção de zearalenona, a temperatura é de 12°C; para a toxina T-2 é de 8°C. Pode-se concluir então que o *Fusarium* produz toxina sob o efeito de um choque térmico.

### **3.3.12.3 Toxicidade da Zearalenona**

Foi descoberto em culturas de *Giberella zeae*, o estágio sexual do *Fusarium* reseau "graminearum" que havia sido isolado do milho embolorado implicando na etiologia de uma síndrome hiperestrogênica em suínos.

Os sintomas de intoxicação mais característicos são: inflamação no útero, mamas e vulva (causando prolapso vaginal) em fêmeas púberes; atrofia testicular e inflamação das mamas em machos jovens e animais adultos, promoção de infertilidade.

A micotoxicose causada pela zearalenona, devido a esses sintomas, é chamada de Hiper estrogenismo. A toxidez aguda é muito baixa.

#### **3.3.12.4 Ocorrência em animais**

Os animais susceptíveis a essa micotoxina zearalenona são: suínos, gado leiteiro, carneiros, galinhas, perus, camudongos, porquinhos da Índia e macacos.

Em suínos não ocorre perda de peso quando intoxicado com a zearalenona pura, porém, quando associado às outras toxinas produzidas pelo *Fusarium*, ocorre.

Os suínos, ratos e faisões tem seu processo reprodutivo assim como os órgãos genitais afetados por níveis de 2.000 µg/Kg de zearalenona. Nível este encontrado naturalmente em campos de milho. Por outro lado, galinhas e bovinos toleram níveis relativamente mais altos da toxina.

Quanto a terato gênese, apresenta efeito diretamente proporcional à dosagem, com anomalias em esqueletos de fetos de ratos, tais como: má formação nas costelas e esterno, além de ossificação retardada. Isto ocorre quando mãe alimentada com alimento contaminado na condição de 10 mg/Kg de 6º ao 15º dia de gestação [SCUSSEL, 1996].

#### **3.3.12.5 Ocorrência em humanos**

Embora zearalenona não apresente perigo imediato para a saúde humana como contaminante natural, deve-se lembrar que seus fungos produtores são largamente distribuídos na natureza e que há evidências que se acumula nos tecidos dos animais de fazenda.

Não há dúvidas que ingestão prolongada ou contínua de alimentos de origem animal ou plantas contaminadas com baixas concentrações de toxina pode ter efeitos adversos.

### **3.4. Aflatoxinas**

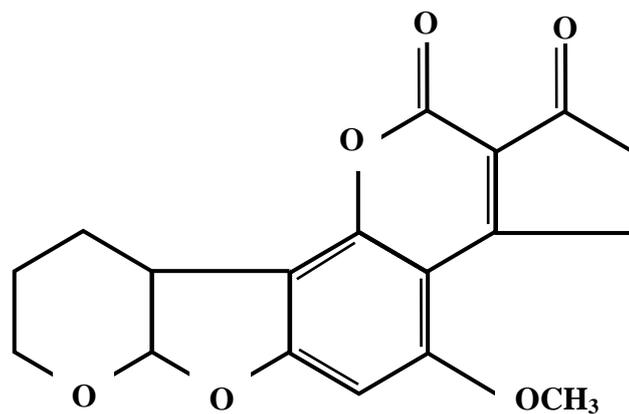
As aflatoxinas são as micotoxinas amplamente mais estudadas. Elas são conhecidas desde 1960, quando mais de 100.000 perus de 4 a 6 semanas de idade morreram na Inglaterra por uma doença desconhecida, que por não apresentar causa aparente, foi denominada de Turkey X Disease, cujo desaparecimento dos sintomas ocorria com a mudança de rações [SCUSSEL, 1996].

Iniciaram-se então, estudos para descobrir a causa do distúrbio. Verificou-se um ponto comum na morte dos perus e outras aves de criações na Inglaterra a ingestão de rações que continham farelo de amendoim de procedência brasileira. Posteriormente, constatou-se que farelos provenientes de outras regiões também eram responsáveis pelos mesmos sintomas clínicos e histopatológicos (Uganda, Kenia, Nigéria, África Ocidental, Zâmbia e Índia).

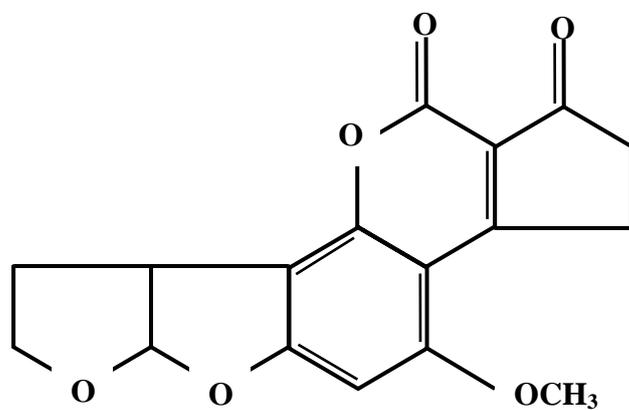
A partir da ração que causou a morte dos animais, foram isolados *Aspergillus flavus* e uma toxina produzida por esse fungo, a qual foi designada aflatoxina (toxina do *Aspergillus flavus*, A-fla-toxina) e detectada por TLC, separando-se em quatro componentes com fluorescência azul e verde, sob luz ultravioleta, por exemplo, aflatoxina B (blue)<sub>1</sub> e B<sub>2</sub>, e G (green)<sub>1</sub> e G<sub>2</sub> [SCUSSEL, 1996].

#### **3.4.1 Fungos produtores**

A estrutura da Aflatoxina B<sub>1</sub> e Aflatoxina B<sub>2</sub> são mostradas nas Figuras 3.7 e 3.8 respectivamente.



**Figura 3.7.** Esquema da Aflatoxina B<sub>1</sub>[JAY, 2005].



**Figura 3.8.** Esquema da Aflatoxina B<sub>2</sub> [JAY, 2005].

Por algum tempo, julgou-se que o *Aspergillus flavus* fosse o único fungo que produzia a Aflatoxina, mas sabe-se atualmente que existem outras espécies de *Aspergillus* e mesmo outros gêneros produtores destas toxinas, tais como: *Aspergillus parasiticus* (predominante nos países tropicais); *Aspergillus niger*, *A. entii*; *A. ostianum*; *A. fumigatus*; *A. frenesii*, *Penicillium puberulum*; *P. citrinum*; *P. variable* e *P. frequentans*.

### **3.4.2. Principais alimentos passíveis de contaminação**

As aflatoxinas têm sido o grupo de micotoxinas com mais resultados positivos relatados no mundo inteiro: amendoim, milho, semente de algodão, centeio, sorgo, trigo, cevada, nozes pecans, nozes, ervilha, semente de girassol, aveia, arroz, painço, castanha de Pará, copra, pistache, avelãs, soja, leite e produtos lácteos, ovos, algumas frutas secas e chás. Em quantidades baixas foram encontradas em: fígado de ovinos, de suínos e em fígado de aves de corte [SCUSSEL, 1996].

A produção de aflatoxina tem sido demonstrada em um grande número de produtos alimentícios, além dos previamente citados. Sob condições ótimas de crescimento, algumas toxinas podem ser detectadas em 24 horas ou dentro de 4 a 10 dias. Em amendoins, Hesseltine [Hesseltine, 1967] fez as seguintes observações:

- Crescimento de fungos e produção de aflatoxinas ocorrem, em grande parte, durante o armazenamento dos amendoins, após a colheita.
- Em um lote de amendoim contaminado, relativamente poucas vagens contêm toxina, de modo que o sucesso na detecção depende da coleta de uma amostra relativamente grande, tal como 1 Kg, por análise.

- A quantidade de toxina variará grandemente mesmo em uma única viagem.
- Os dois fatores mais importantes que afetam a produção de aflatoxina são a umidade e a temperatura.

Um comitê do Codex Alimentarius [NEWSOME, 1999] recomenda que sejam seguidos os seguintes níveis máximos de micotoxinas para produtos específicos: 15 µg/Kg de aflatoxinas em amendoins para processamento e 0,05 µg/Kg de aflatoxina M<sub>1</sub> em leite.

### **3.4.3. Toxicidade das Aflatoxinas**

O grande número de dados experimentais sobre a atividade das aflatoxinas leva à conclusão que a maioria dos mamíferos (macacos, bois, porcos e ratos), aves (faisões, galinhas, perús, patos), algumas espécies de peixes (fruta arco-íris), microorganismos e plantas superiores são sensíveis em menor ou maior grau aos efeitos tóxicos das aflatoxinas.

De um modo geral, a sensibilidade às aflatoxinas varia muito com a espécie animal e dentro da mesma espécie varia com a dose administrada; varia também com o sexo porém, fêmeas jovens grávidas tornam-se mais susceptíveis, transferindo a toxina para o feto; também o tipo de Aflatoxina varia com a idade: decresce com a idade e com a composição da dieta.

Quimicamente, as aflatoxinas são cumarinas altamente substituídas, e ao menos 18 toxinas intimamente relacionadas são conhecidas. A aflatoxina B<sub>1</sub> (AFB<sub>1</sub>) é produzida por todas as linhagens produtoras de aflatoxinas, sendo a micotoxina mais potente dentro desse

grupo. A AFM<sub>1</sub> é um produto hidroxilado da AFB<sub>1</sub> e aparece no leite, urina e fezes de animais como um produto metabólico. Outros derivados da AFB<sub>1</sub> são a AFL, AFLH<sub>1</sub>, AFQ<sub>1</sub> e AFP<sub>1</sub>. A AFB<sub>2</sub> é a forma 2,3-dihidro da AFB<sub>1</sub>, enquanto a AFG<sub>2</sub> é a forma 2,3-dihidro da AFG<sub>1</sub>. A toxicidade das seis aflatoxinas mais potentes decresce na seguinte ordem: B<sub>1</sub>> M<sub>1</sub>> G<sub>1</sub>> B<sub>2</sub>> M<sub>2</sub> ≠ G<sub>2</sub>.

#### **3.4.3.1 Aflatoxicose aguda**

O quadro clínico na aflatoxicose aguda é caracterizado por desenvolvimento dos seguintes sintomas no animal: flacidez, diminuição do crescimento, desordem na atividade gastrointestinal e morte que vem com o aparecimento dos sintomas neurológicos, como convulsão e paralisia. Ocorre também, hemorragias múltiplas.

#### **3.4.3.2 Aflatoxicose grave**

O fígado torna-se hiperplásico extremamente cirrótico, com fibrose progressiva e/ou tumor tendo como característica microscópica a presença de células do parênquima aumentadas, envolvidas por densa massa de ductos biliares e fibras de sustentação (início do tumor). Na aflatoxicose crônica observa-se o efeito carcinogênico com formação comprovada de hepatomas em ratos, patos, frutões, macacos e camundongos.

### **3.4.3.3. Aflatoxicose no homem**

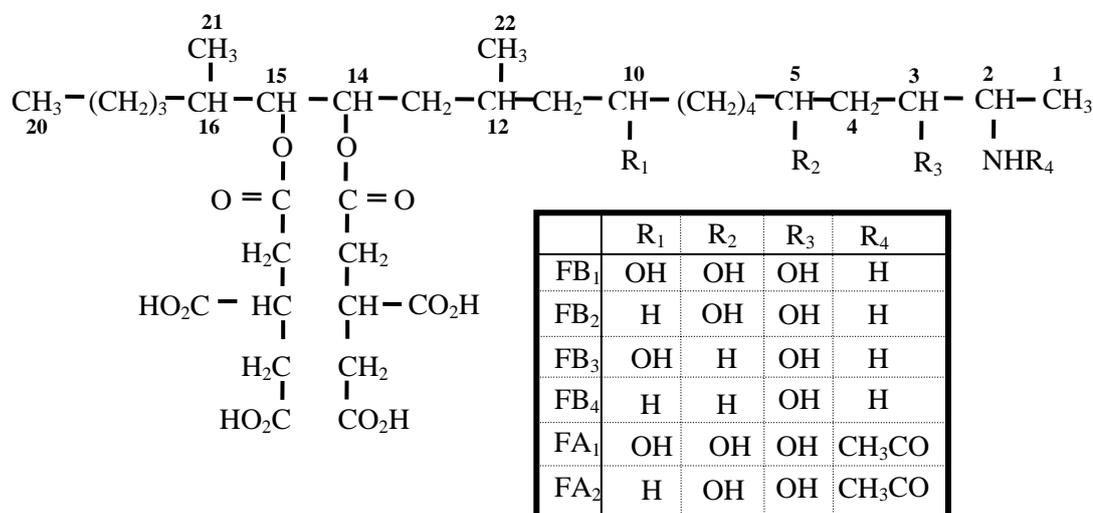
Evidências circunstanciais sugerem que as aflatoxinas são carcinogênicas para humanos. Entre as conseqüências que se acreditam serem devidas as aflatoxinas, pode-se citar a síndrome EFDV da Tailândia, a síndrome de Reve da Tailândia e Nova Zelândia. [BULLERMAN *et al*, 1969A], [BULLERMAN *et al*, 1969B] e hepatomas agudos em crianças em Uganda.

Quanto a esta última, um caso fatal de doença hepática aguda revelou alterações histológicas no fígado idênticas àquelas observadas em macacos tratados com aflatoxinas, sendo a aflatoxina fortemente sugerida como causa dessas doenças.

Por outro lado, tem sido notado que nenhuma micotoxina está relacionada a um tipo de câncer específico em humanos na ausência de infecção crônica com vírus de hepatite B. Embora algumas micotoxinas sejam extremamente tóxicas para animais jovens de muitas espécies, acredita-se que sua toxicidade para humanos seja exagerada.

## **3.5. Fumonisina**

Existem várias fumonisinas porém as mais tóxicas e estudadas são as B1, B2 e B3. Elas são produzidas por fungos do gênero *Fusarium*. A Figura 3.9 mostra a Fumonisina e a tabela que indica as mudanças nos radicais para obter os diferentes tipos de fumonisinas.



**Figura 3.9.** Esquema da Fumonisina [SCUSSEL, 1996].

Certas doenças humanas e nos animais estão associadas ao consumo destes alimentos contaminados com altos níveis de fumonisina.

### 3.5.1 Fungos produtores

As espécies produtoras de fumonisinas incluem *F. anthophilium*, *F. dlamini*, *F. napiforme*, *F. nygami*, *F. moniforme* e *F. proliferatum* [NELSON et al, 1992]. As espécies *F. moniforme* e *F. proliferatum* produzem grandes quantidades de fumonisinas. *F. moniforme* (anteriormente *F. verticillioides*; *Gibberella fujikuroi*) foi a primeira espécie associada com essas micotoxinas e é a mais estudada das três.

A prevalência de *F. moniforme* é significativamente maior em milho produzido em áreas onde ocorreram altas taxas de câncer de esôfago em humanos do que nas áreas de baixa incidência dessa doença [MARASAS et al, 1988].

### 3.5.2 Tipos de Fumonisin

Existem no mínimo cerca de sete tipos de fumonisin. A Tabela 3.6 apresenta as fumonisin e seus tipos.

**Tabela 3.6** – Tipos de fumonisin

FUMONISINAS	
TIPO A	TIPO B
FA <sub>1</sub>	FB <sub>1</sub>
FA <sub>2</sub>	FB <sub>2</sub>
FA <sub>3</sub>	FB <sub>3</sub>
	FB <sub>4</sub>

As principais são FB<sub>1</sub> e FB<sub>3</sub> sendo as outras consideradas secundárias e não caracterizadas. Das três toxinas principais, FB<sub>1</sub> que é conhecida como macrofusina, é produzida em maiores quantidades por linhagens produtoras de fumonisin.

A fusarina C é produzida por *F. moniliforme*, mas, aparentemente não está envolvida em atividade hepatocarcinogênica [GELDERBLOM *et al*, 1991]. Essa micotoxina é mutagênica no teste de Ames, mas somente após a ativação no fígado [WIEBE e BJELDANES, 1981].

### **3.5.3. Principais alimentos passíveis de contaminação**

A ocorrência em alimentos principalmente em milho, tem sido relacionada à doença fatais em animais. Seu efeito tóxico mais importante é o câncer do esôfago que tem sido relacionado em humanos. Geralmente o milho mofado é o melhor local para o desenvolvimento de fumonisinas. As rações para animais também podem ser contaminadas por esta micotoxina.

### **3.5.4. Doenças desenvolvidas por Fumonisinas**

Desde 1980 tem sido observado que a leucoencefalomalacia (LEM) em cavalos, os edemas pulmonares em suínos e o câncer esofágico em humanos ocorrem em áreas do mundo onde altos níveis de fumonisinas são encontrados em alimentos à base de grãos [YOSHIZAWA, 1994].

Na África do Sul ocorreu em Transkei, decorrente dos maiores níveis de FB<sub>1</sub> e FB<sub>2</sub> em humanos, a maior taxa de câncer esofágico. A Fumonisina foi detectada em milho. Simultaneamente a ocorrência de fumonisina está à presença de *Fusarium spp*,

especialmente *F. Moniliforme*. A incidência de fumonisina FB<sub>1</sub> em regiões de alto risco na china foi cerca de duas vezes maior do que em áreas de baixo risco, entretanto, as diferenças não foram estatisticamente significativas [YOSHIZAWA, 1994].

Quando o milho contaminado com *Fusarium*, o qual havia sido associado com surtos de micotoxicoses em vários animais no Brasil, foi examinado para FB<sub>1</sub> e FB<sub>2</sub>, 20 de 21 amostras revelaram a presença de FB<sub>1</sub> em níveis que variavam de 200 a 38.500ng/g, e 18 das 21 amostras apresentaram FB<sub>2</sub> em níveis de 100 a 12.000 mg/g [SYDENHAM *et al*, 1992].

### **3.5.5. Propriedades Físico-químicas de FB<sub>1</sub> e FB<sub>2</sub>**

A estrutura química das fumonisinas está demonstrada na Figura 3.6. As duas estruturas diferem somente no carbono 10, onde a FB<sub>1</sub> possui um grupo -OH em substituição ao -H presente na estruturada FB<sub>2</sub>. Essas micotoxinas diferem das demais descritas nesse capítulo de duas formas: não possui agrupamentos cíclicos ou anéis em suas estruturas e são solúveis em água. Por outro lado, são estáveis ante o calor como muitas outras micotoxinas [JAY, 2005].

Em um estudo, materiais de culturas liofilizadas (desidratadas) FB<sub>1</sub> foram submetidos a ebulição durante 30 minutos e então secos em estufa a 60°C, durante 24 horas, sem perda de atividade tóxica [ALBERTS *et al*, 1990].

Em outro estudo, a estabilidade térmica das micotoxinas foi avaliada em produtos processados à base de milho, os quais continham níveis de 5µg/g de FB<sub>1</sub>. Nenhuma perda significativa foi encontrada sob aquecimento em forno a 204°C por 30 minutos [CASTELO,

1998]. Entretanto, quase foram alcançadas inativações completas sob torrefação a 218°C por 15 minutos.

Neste capítulo um resumo informativo dos tipos de micotoxinas foi apresentado. Em todas as fontes pesquisadas, foi encontrado tipos de fungos reprodutores, micotoxicoses ou doenças causadas pelas micotoxinas, e as várias ocorrências possíveis em homens, animais, grãos e rações. Na Tabela 3.7 está listado o resumo de alguns alimentos contaminados por micotoxinas.

**Tabela 3.7** – Principais alimentos contaminados pelas micotoxinas [FERNANDES *et al*, 2006].

ALIMENTO	FUNGO	MICOTOXINA
Milho, trigo, cevada, arroz, sorgo, soja, algodão, mandioca	Aspergillus flavus, A. Parasiticus, A. nomius	Aflatoxinas B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> , G <sub>1</sub> e G <sub>2</sub>
Leite		Aflatoxina M <sub>1</sub> e M <sub>2</sub>
Milho, trigo, cevada	Penicillium viridicatum	Ocratoxinas, Citrinina
Aveia, trigo, cevada	Claviceps purpurea	Ergot
Milho, trigo, cevada, sorgo, mandioca, rações	Fusarium graminearum	Tricotecenos: deoxinivalenol (DON); diacetoxiscirpenol; diacetilnivalenol; nivalenol; toxina T-2; zearalenona
	Fusarium moniliforme	Fumonisina B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub>

Uma vez que não existem maneiras práticas de eliminar totalmente as micotoxinas e não existem substâncias químicas viáveis para inativá-las sem prejuízo à ração, o uso de

produtos adsorventes torna-se a melhor alternativa para evitar os efeitos das micotoxinas em rações contaminadas. Um adsorvente de micotoxinas ideal necessita apresentar as seguintes características:

- (a) Eficácia em baixas taxas de inclusão;
- (b) Mistura rápida e uniforme na fabricação de ração;
- (c) Estabilidade no processamento da ração e armazenamento;
- (d) Adsorção seletiva para micotoxinas, para não interferir em outros nutrientes e drogas;
- (e) Adsorção estável e duradoura;
- (f) Eficácia em diferentes valores de pH;
- (g) Biodegradabilidade e segurança ao meio ambiente;
- (h) Efeitos adicionais benéficos aos animais.

O tratamento dos grãos com antifúngicos, a secagem adequada dos ingredientes e o monitoramento laboratorial periódico são medidas eficazes na prevenção das toxinas fúngicas [FERNANDES *et al*, 2006]. O uso de adsorventes é uma opção eficaz, barata, de fácil acesso e aplicabilidade. A argila organofílica desenvolvida nesta tese é um produto adsorvente natural, orgânico, não tóxico.

## Capítulo 4

Neste capítulo são localizadas as duas minas de bentonita Argentinas localizadas nas províncias de Neuquén e San Juan. Bem como a localização da mina da bentonita nacional do estado do Paraná.

### Descrição e localização das matérias-primas

#### 4.1 Bentonita Neuquina (BE)

##### 4.1.1 Posição geográfica da mina

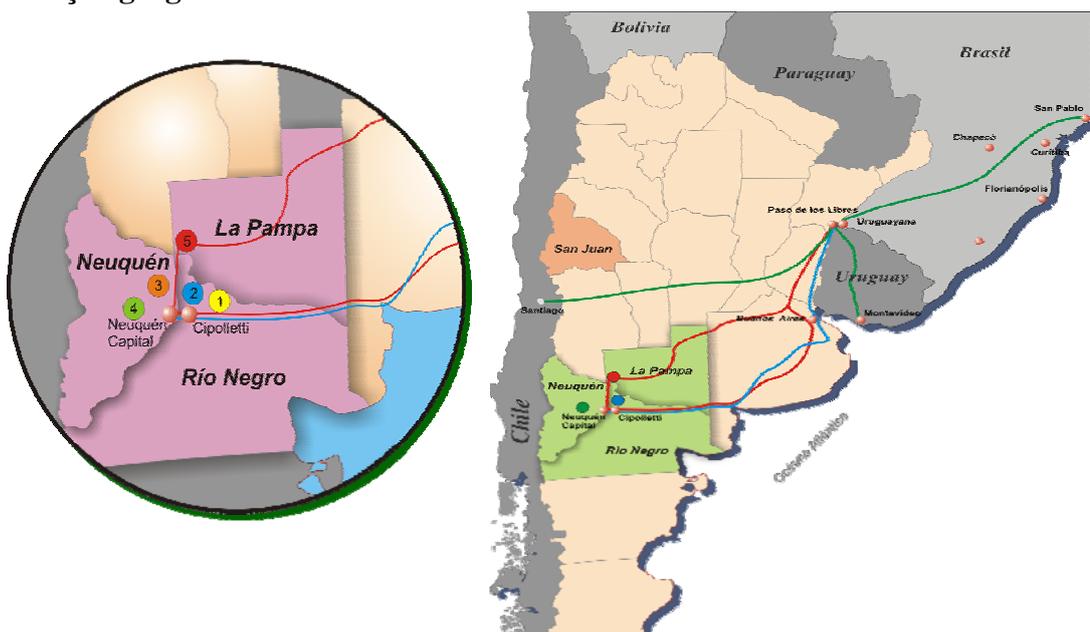


Figura 4.1 Mina da bentonita Neuquina [MINERPAT, 2005].

Na Figura 4.1 se observa a distância entre as cidades de Neuquén e Quatro Barras até a cidade de Florianópolis, 2180 Km contra os 442 Km de Quatro Barras. A distância entre Neuquén-Florianópolis aumentam muito os custos do frete e transporte de argila quando comparados à Quatro Barras, no estado do Paraná.

#### **4.1.2 Geología do depósito**

A origem das bentonitas neuquinas esta associada a eventos vulcânicos do Período Cretácico, isto se deu há 100 milhões de anos quando as cinzas, de erupção vulcânicas piroclásticas depositaram-se em lagoas de baixa salinidades.

A alteração “*in situ*” por interrupção do vidro vulcânico, resultou no mineral de fina estrutura lamelar, que capturou por adsorção, e os do meio aquoso em que desenvolveu suas propriedades. Essas propriedades em presença de água tem a capacidade de:

- Aumentar seu volume por *solvatação*;
- Dividir em partículas de tamanho coloidal por *dispersão*;
- Produzir dispersão tixotrópicas por interação de partículas.

Existem trabalhos de exploração aterrados não se encontram expostos os mantos bentoníticos. As condições de reservas dos mantos bentoníticos são similares aos de áreas descritos no parágrafo anterior. Uma exploração por meio de calicatas pouco profundas, realizada pela empresa Minera José Cholino e Hijos SRL , que anteriormente fazia concessão da área, observou que um dos mantos de bentonita possuía uma coloração esbranquiçada a menos de 0,20 metros de potência, com uma capa de aproximados 3 metros, com abundante presença de gesso [MINERPAT, 2005].

### ***4.1.3 Exploração***

As atividades de exploração são bastante organizadas e seguem uma metodologia limpa sem danificar as camadas mais profundas, se concentram em analisar quimicamente as camadas, medir a sua espessura e o inchamento da bentonita. Se estes parâmetros são adequados, então são analisados os conteúdos de cálcio, sódio e os minerais constituintes [MINERPAT, 2005].

### ***4.1.4 Exportação***

As principais empresas argentinas exportadoras são Castiglioni, Pes & Cía., Minerales Patagónicos, A Elcha Minera, Minarmco y Hernandez Clarificante, tendo como seu principal destino Brasil (85%), e em menor volume Chile (10%), Paraguai, Uruguai e Colombia que se dividem o restante 5% [SEGEMAR, 2005].

## **4.2 Bentonitas de San Juan (BS)**

### **4.2.1 Posição geográfica da mina**

A mina da bentonita natural de San Juan está posicionada no lado oeste da Serra del Tontal entre os municípios de Colón (norte) e Barreal (sul) no Departamento de Calingasta. Observe Figura 4.2 [WEBSTER'S ATLAS, 2006].



Figura 4.2 Mapa da Argentina.

Na Figura 4.2 se observa a distância entre as cidades de San Juan e Quatro Barras até a cidade de Florianópolis, 2000 Km contra os 442 Km de Quatro Barras. A distância entre San Juan-Florianópolis aumentam os custos do frete e transporte quando comparados à Quatro Barras, no estado vizinho.

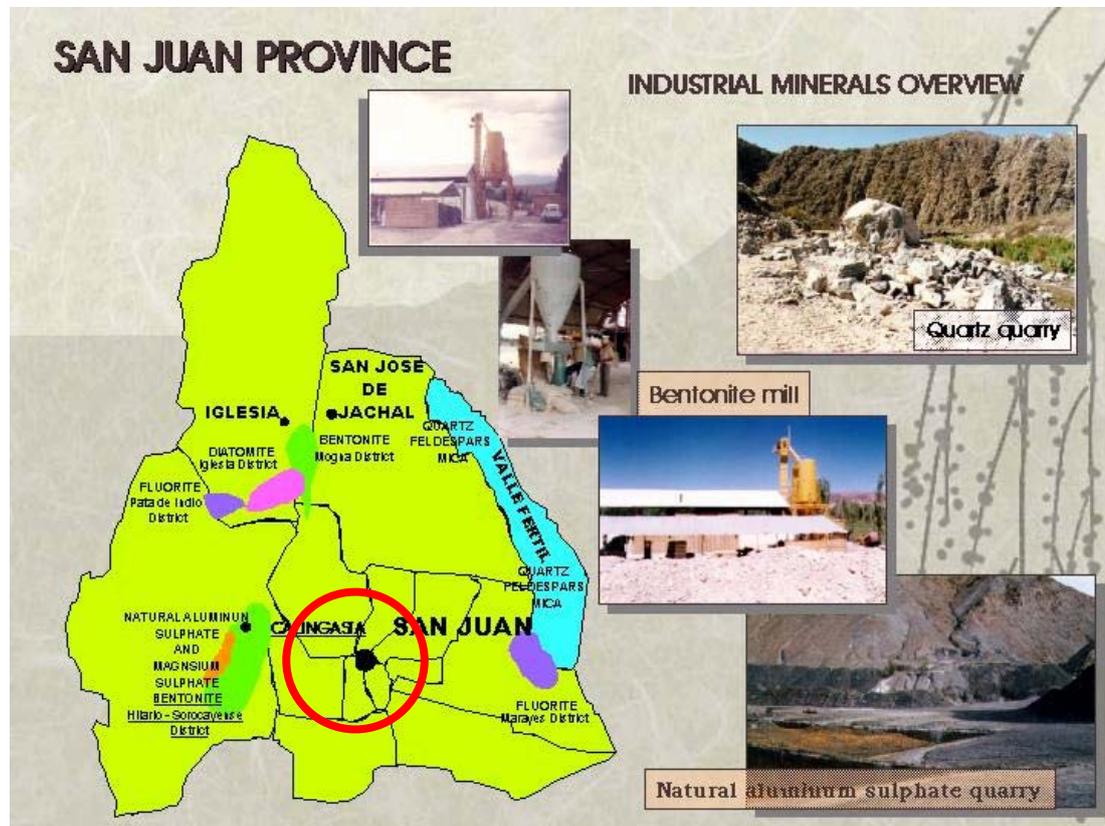


Figura 4.3 Posição geográfica da mina de San Juan - Calingasta.

#### 4.2.2 Geología do depósito

As minas de bentonitas se originam por sedimentação de cinzas vulcânicas e areias vulcânicas mais duras e são modificadas posteriormente por intempéries da natureza (chuvas, ventos, etc.). Deste modo, em uma região de concentração de sedimentos ficam acumulados várias camadas deste mineral. Posteriormente, o tectonismo e a erosão levam á superfície os mesmos permitindo sua exploração e identificação. As minas de Calingasta são duas camadas de espessura compreendidas entre 0,80 e 2,00 metros [SEGEMAR, 2005].

### ***4.2.3 Exploração***

As atividades de exploração são escassas, se concentram em analisar quimicamente as camadas, medir a sua espessura e o inchamento da bentonita. Se estes parâmetros são adequados, então são analisados os conteúdos de cálcio, sódio e os minerais constituintes.

### ***Sistema de extração e processamento***

- Extração: como são subterrâneas; os métodos utilizados são os de câmaras e pilares, normalmente pouco mecanizados.
- Processamento: com excessão quando se destina para cerâmica, as bentonitas se comercializam moídas, em distintas granulometrias, de acordo com o destino final. O processo normal é o seguinte: são ao ar livre, triturado, moído, dosificação pneumática e empacotamento.

### ***4.2.4 Especificações técnicas***

O nome da mina é Don Juan e suas coordenadas geográficas são as seguintes: latitude 31° 30' 30'' sul e longitude 69° 29' 60'' oeste.

As minas de bentonitas do distrito Barreal, departamento de Calingasta, se encontram posicionadas na ladeira ocidental da pré-cordilheira, na margem direita do Rio Los Patos desde a cidade de Colón até Barreal. As minas de bentonita se encontram no grupo Barreal que se estende em uma larga e homogênea faixa ao leste de Colón, Hilário, Sorocayense e Barreal. Possui uma espessura de 660 metros e está constituído pelas formações Cepeda (250 m), Cortaderita (200 m) e Barreal (210 m). Os níveis bentoníticos estão localizados na porção basal da formação Cortaderita, e em toda extensão da formação Barreal [SEGEMAR, 2005].

## 4.3 Bentonita Paranaense (BQ)

### 4.3.1 Posição geográfica da mina



Figura 4.4 Mapa do Brasil [GUIANET, 2006].

O estado do Paraná está localizado na Região Sul do País como mostra a Figura 4.4. A cidade de Quatro Barras está localizada na latitude 25° e longitude 49°. Com relação à Florianópolis, Quatro Barras se encontra a 442 Km.

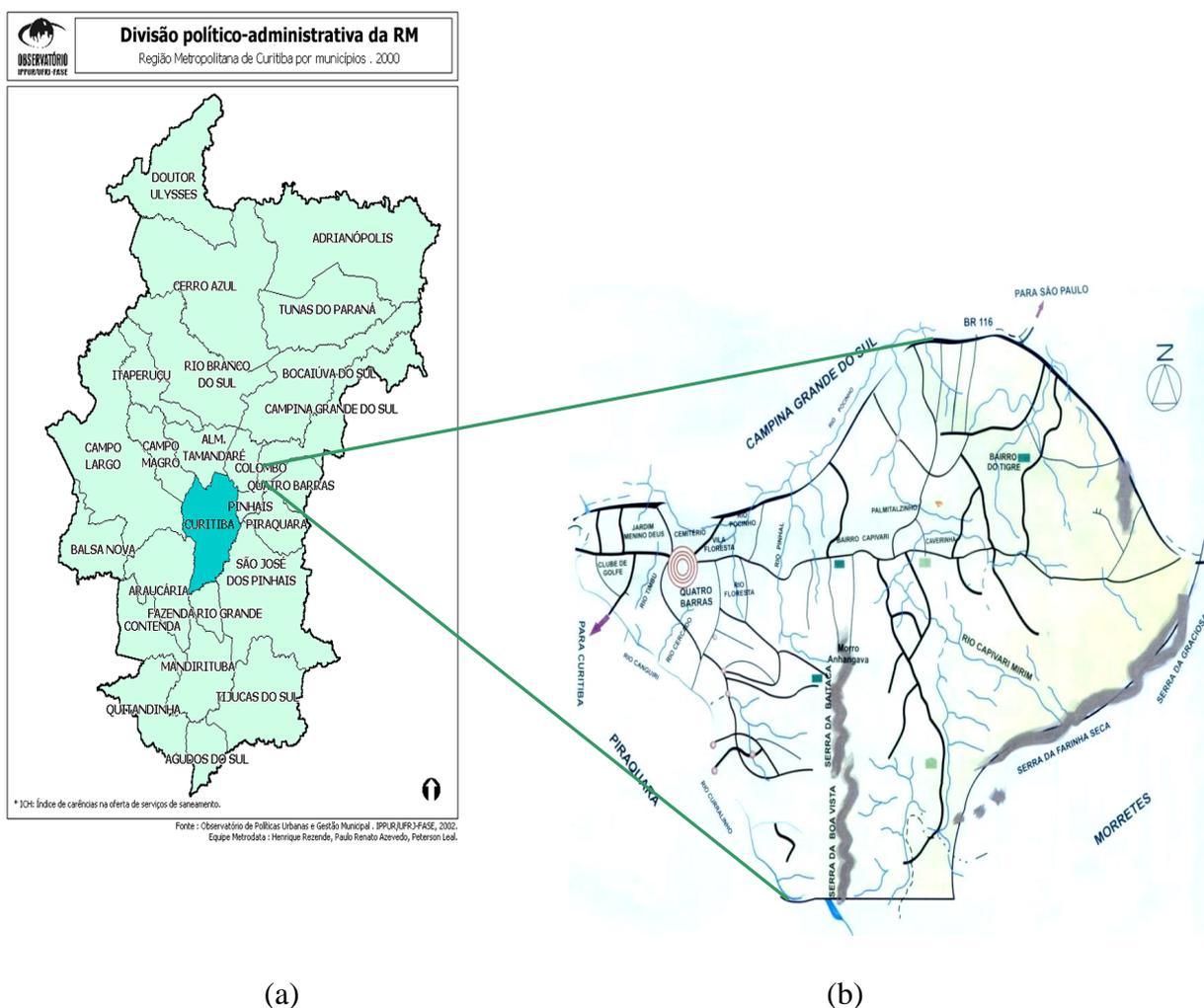


Figura 4.5 Posição geográfica do Município de Quatro Barras.

A mina de bentonita está posicionada no Município de Quatro Barras, estado do Paraná, região sul do Brasil numa área de 61,45 ha.

Do ponto de coordenadas geográficas: latitude 25° 23' 23,6'' sul e longitude 49° 04' 11,4'' oeste e os lados a partir desse vértice com os seguintes comprimentos e rumos verdadeiros: 150m-E, 150m-N, 100m-E, 600m-N, 100m-E, 300m-N, 400m-E, 600m-S, 200m-O, 130m-S, 150m-O, 320m-S, 50m-E, 650m-S, 250m-O, 200m-N, 100m-O, 100m-N, 100m-O, 350m-N.

Esta mina se encontra sob concessão para lavra da empresa BENTONITA DO PARANÁ MINERAÇÃO LTDA [Portaria N° 448, 2000].

As Figuras 4.5 (a) e (b) [IPPUR/UFRJ-FASE, 2002] mostram a posição geográfica do Município de Quatro Barras distante a 20 Km da cidade de Curitiba e 442 Km da cidade de Florianópolis.

#### ***4.3.2 Geología do depósito***

A Bacia de Curitiba é dividida em duas formações sedimentares resultantes de fases diversas de deposição: Formação Guabirota (unidade inferior) e Formação Tinguís (unidade superior).

A Bacia de Curitiba está situada na porção centro-sul do Planalto de Curitiba, abrangendo a quase totalidade do município homônimo e parte dos circunvizinhos, entre as coordenadas 49°00' e 49°35' WGr.

Os depósitos da Formação Guabirota têm idade Cenozóica com a sedimentação tendo se processado entre o Plioceno e o Neoceno, enquanto que os da Formação Tinguís teriam sido depositados entre o Terciário e Quaternários (Pleoceno superior-Pleistoceno inferior).

Os sedimentos da Formação Guabirota foram depositados durante o esculpimento de uma grande superfície de erosão, possivelmente durante o Plioceno inferior. Pelas características dos sedimentos, muitos autores recompõem as condições ambientais da época de deposição. Ela teria se formado por processos erosivos combinados com soerguimentos do núcleo curitibano do escudo cristalino e com a formação de um compartimento intermontano de eversão. No meio dessa bacia teria ocorrido um sistema de falhamento que originou um “graben” e, a jusante um barramento [BECKER,1982].

Nessa época devia ter predominado uma fase com aridificação do clima, com a intercalação de períodos predominantemente semi-áridos, seguidos de outros de chuvas concentradas e torrenciais. O escoamento em lençol arrastava os sedimentos incapazes de selecionar os sedimentos de acordo com o tamanho dos grãos. Assim os sedimentos foram originados da decomposição química de rochas em clima úmido, porém transportados e depositados em clima semi-árido.

A Formação Guabirota é constituída predominantemente de argilitos, de cor cinza-esverdeada. Quando alterados tomam cor verde escuro ou avermelhados, geralmente sem estratificação podendo, no máximo, apresentar um acabamento muito grosseiro.

São frequentes as intercalações de camadas extensas de arcósios e areias arcósias, mas aparecem na forma de camadas descontínuas e lenticulares. Elas são formadas por sedimentos arenosos com alta porcentagem de fragmentos de feldspato (20 a 40 %) e a matriz argilosa, cimentação, geralmente apresentam coloração marrom avermelhada.

Impregnações calcíferas são comuns, resultando nas formações de nódulos ou camadas irregulares de caliche.

Na porção argilosa, a textura extremamente fina. Quando úmida tem aparência sedosa, brilhante, com glasura. E bem compactada, quebra como se fosse pedaço retrabalhada e contorcida. Mas quando o material é seco, com a perda de água se contrae e vira quebradiço, tornando a cor bem escura.

Macroscopicamente possui uma cor clara, sem material orgânico. Microscopicamente trata-se de uma argila de família das Esmectítas, ou montmorilonitas. Apresenta aproximadamente 70 % (em média), do mineral montmorilonita sódica, que comercialmente é conhecido como *Bentonita natural*.

Elas apresentam em sua fração areia, grãos de feldspato e quartzo de até 2 mm de diâmetro, angulosos. Isto indica o processo de desagregação mecânica das rochas do embasamento de onde foram originadas.

Há evidências de que estes sedimentos sofreram profunda erosão após o preenchimento final da bacia, pois hoje estão separados em áreas geográficas distintas, intercalados com depósitos Holocênicos que assentam diretamente sobre as rochas do Complexo Cristalino [BECKER, 1982].

## Capítulo 5

Neste capítulo abordaremos sucintamente todos as técnicas e métodos de caracterização usados nas amostras de bentonitas naturais BE, BS e BQ; como também para as amostras de bentonitas organofílicas BEO, BSO e BQO desenvolvidas na tese. As caracterizações são: análise química, capacidade de troca de cátions, análises térmicas, difração de Raios X, Inchamento, espectrofotometria de absorção na região do Infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, densidade, porosidade e cromatografia líquida de alta eficiência.

### Métodos de caracterização

#### 5.1. Análise química (AQ)

A análise dos elementos maiores dos argilominerais da composição química das argilas, ou seja, quantificar os teores de seus constituintes em forma de óxidos, é realizada através da técnica de fluorescência de raios X (FRX). Geralmente os constituintes mais rotineiramente encontrados nas argilas são:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , e  $\text{P}_2\text{O}_5$  [GRIM, 1961; ALBUQUERQUE, 2002].

Devido à simplicidade, rapidez e precisão, a fluorescência de Raios X vem sendo muito utilizada na análise química de argilas e materiais argilosos. Os equipamentos disponíveis hoje permitem analisar todos os elementos químicos com número atômico ( $Z$ ) maior que nove em concentrações compreendidas entre 100% e poucos  $\mu\text{g/g}$  ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Técnicamente a base da fluorescência de Raios X consiste no fato de que todos os elementos químicos presentes num espécime são excitados por um feixe policromático de

raios X com energia conveniente, emitindo radiações características ou secundárias de fluorescência [GOMES, 1986].

Estas radiações são dispersas por cristais adequados de modo a que as radiações características dos elementos possam ser resolvidas e captadas por detectores do tipo proporcional e cintilações. A absorção de Raios X envolve a formação de íons excitados. Estes íons depois de um breve período de tempo retornam ao seu estado fundamental através de uma série de transições eletrônicas, envolvendo elétrons de níveis energéticos mais altos acompanhados de emissão de raios X [BERTIN, 1978].

Somente uma camada muito fina da espécie que será analisada é que recebe ou sofre a interferência pelos Raios X primários. Essa camada deve ser a camada representativa do material a ser analisado. Neste caso, as amostras de argilas bentonitas. Tanto na sua forma natural quanto após a realização do processamento com o agente transformador, a espécie química sal quaternário de amônio.

As amostras BE, BEO, BS, BSO, BQ e BQO foram submetidas a análise química por fluorescência de Raios X. Os ensaios foram realizados segundo a norma PR-CC-115 pelo Centro de Tecnologia em Materiais-SENAI<sub>SC</sub>/CTC<sub>mat</sub>.

## **5.2. Capacidade de troca catiónica (CTC)**

Os materiais argilosos possuem as propriedades de troca de íons, cátions e ânions, fixados na superfície exterior dos seus cristais. Esses cristais estão localizados nos espaços intercamadas estruturais ou em outros espaços interiores. Sendo que em todos estes espaços são acessíveis à estrutura desde que estejam em soluções aquosas.

A capacidade de troca de cátions é a quantidade de cátions que um mineral argiloso ou uma argila pode adsorver e trocar. É uma propriedade importante dos minerais argilosos que resulta do desequilíbrio das suas cargas elétricas.

Estas cargas elétricas são resultantes das substituições isomórficas descritas na seção 2.4, e podem influenciar fortemente determinadas propriedades físico-químicas e tecnológicas.

O processo de troca de cátions é um processo estequiométrico segundo o qual cada equivalente de um íon adsorvido pelo mineral argiloso vai provocar a libertação de um equivalente do cátion anteriormente fixado.

O poder de troca de um cátion será maior quanto maior for sua valência e menor for a sua hidratação [GOMES, 1986].

A metodologia usada para avaliar a capacidade de troca de cátions das argilas estudadas foi através do método de adsorção de azul de metileno. Este método é um método simples de boa reprodutibilidade. É um ensaio baseado na norma ASTM C 837-84.

A preparação das amostras BE, BEO, BS, BSO, BQ e BQO seguiram os seguintes passos:

As amostras representativas das bentonitas estudadas foram pesadas, cada uma com 10 g, passadas em peneira malha 200 mesh (75 micrometro) e foi levada à estufa por 2 horas para secagem. Resfriada e colocada num dessecador para não reabsorver água.

Duas soluções foram feitas: uma solução de ácido sulfúrico de concentração 0.1 N e outra solução de azul de metileno de concentração 0,01 N. Esta foi armazenada num recipiente opaco para evitar degradar pela ação da luz.

O ensaio tem como procedimento primeiramente pesar 2 g da amostra de bentonita representativa e transferi-la a um béquer de 600mL. Foi adicionado 300 g de água

desionizada à amostra para dispersar o pó de maneira uniforme. A solução de ácido sulfúrico foi adicionada até que o pH estivesse numa faixa de valores entre 2,5 até 3,8.

A suspensão foi submetida à agitação por 15 minutos. O pH 3.4 para realizar o ensaio foi anotado no papel filtro. Com a bureta carregada pela solução de azul de metileno, adicionou-se de 5 em 5 mL da solução da bureta à suspensão e uma agitação de 2 em dois minutos no béquer era realizada. Uma gota da suspensão foi recolhida e colocada no papel filtro. O volume correspondente foi anotado.

A aparência da gota foi observada. E este procedimento é repetido até observar que o ponto final foi alcançado. Este ponto final é atingido e indicado quando a formação de uma auréola de cor azul clara aparece envolvendo a gota.

Após alcançar o ponto final a suspensão foi agitada novamente por 2 minutos e uma nova alíquota de amostra foi recolhida. É observada a intensidade da auréola formada que deve manter-se constante. Caso contrário deve-se adicionar a solução da bureta que contem o azul de metileno até alcançar o ponto final.

A adsorção através de azul de metileno baseia-se no fato que o azul de metileno  $[C_{16}H_{18}N_3SCl(3H_2O)]$ , quando em solução aquosa ou etanólica e em contato com materiais que têm sua superfície carregada negativamente, terão suas moléculas rapidamente absorvidas mediante um mecanismo de troca iônica irreversível.

Devido ao tamanho do cátion, a velocidade de absorção decresce à medida que as posições de troca vão sendo preenchidas. A superfície específica é calculada a partir do volume gasto para saturar a superfície da amostra. A dosagem, ou seja, o volume final de azul de metileno usado, baseia-se na adição sucessiva de solução na suspensão até que as partículas se encontrem saturadas por uma monocamada do azul de metileno.

Esta monocamada, que se caracteriza pela formação de uma auréola azul-clara ao redor da porção sólida depositada sobre um papel-filtro, Whatman nº 40. Este procedimento

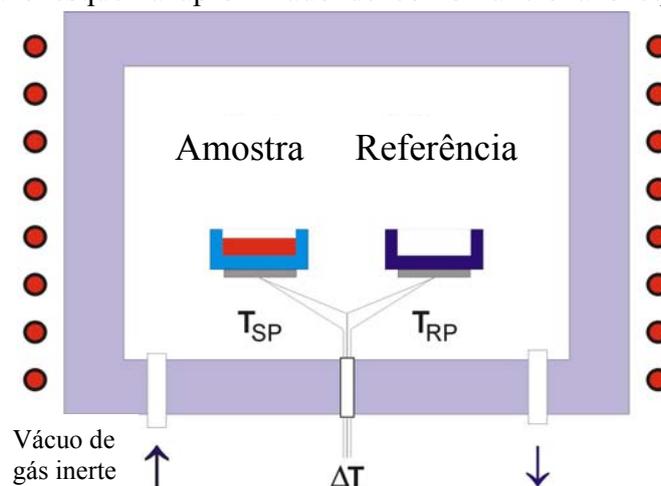
para determinar a capacidade de troca catiônica através de adsorção de azul de metileno é baseado na norma ASTM C 837-84.

### 5.3. Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial (ATG/ATD)

O comportamento térmico das matérias-primas foi caracterizado através das técnicas termoanalíticas de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG). As técnicas termoanalíticas são aquelas que envolvem a medição de uma propriedade física de uma substância ou materiais capazes de sofrer variações em função da temperatura. Em princípio um procedimento comum de operação é feito e consiste em submeter à amostra a um aquecimento ou resfriamento segundo um programa pré-determinado, enquanto propriedades da amostra são registradas em função da temperatura. Estes registros obtidos são dados para formar a curva termoanalítica.

A caracterização térmica de uma substância, aquecida a temperaturas elevadas por meio dessas técnicas, pode fornecer informações a respeito da cinética e variações de entalpia de reações de decomposição, composição química de produtos intermediários, estabilidade térmica, temperaturas de transição de fases e calores de reação [GOMES, 1986].

Na Figura 5 mostra o esquema aproximado de como funciona o equipamento para realizar a ATD.

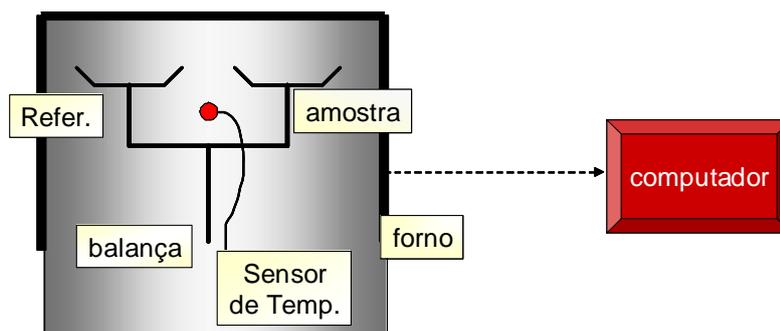


**Figura 5.0** - Esquema ilustrativo do aparelho de ATD.

A ATD - análise térmica diferencial, é um método que consiste no aquecimento à velocidade constante, da amostra, neste trabalho, uma argila com a substância termicamente inerte que geralmente é o coríndon ou óxido de alumínio-alfa, registrando as diferenças de temperatura entre o padrão, inerte, e a argila em estudo.

Quando as transformações endotérmicas e exotérmicas ocorrem, elas são registradas como picos (que são deflexões em sentidos opostos) nos termogramas.

A análise térmica gravimétrica – ATG determina a variação de massa (peso) de uma amostra que ocorre durante o aquecimento de um material em função da temperatura. Na Figura 5.1 um esquema é apresentado para ilustrar os passos da ATG. E as modificações de peso possuem duas causas geralmente: decomposição ou oxidação [GOMES, 1986].



**Figura 5.1-** Esquema ilustrativo do equipamento para análise de ATG.

A curva resultante fornece informações sobre estabilidade térmica, composição da amostra inicial e composto intermediários que porventura se formem no decorrer da análise [SOUZA SANTOS, 1968].

O comportamento térmico das argilas esmectíticas BE, BS, BQ, BEO, BSO e BQO foi caracterizado por meio de análise térmica diferencial ATD e análise termogravimétrica ATG. O equipamento industrial e científico utilizado da marca ZETARAM, modelo SETSYS-1750. Sendo que o ensaio foi realizado em atmosfera ao ar sintético com taxa de

aquecimento constante de 10 graus por minuto até 1000 °C. Taxa de ar sintético de 3 litros por hora.

## **5.4. Difração de Raio X (DRX)**

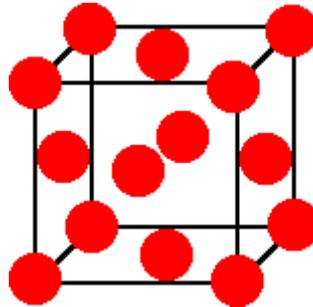
### **5.4.1 Raio X**

Raios X é definido como sendo uma região ou uma banda do espectro eletromagnético. Essa banda ou região está localizada entre a região do ultravioleta e a região dos raios gama, tendo portanto, comprimentos de onda mais curtos do que a luz ultravioleta. Por outro lado possuem comprimentos mais longos do que os raios gama. Isto demonstra que a radiação X tem um comprimento de uma onda extremamente curta [CULLITY, 1967].

Como o comprimento de onda é curto, a frequência é alta. Isto quer dizer que os fótons no comprimento ultravioleta são menos energéticos do que aqueles que estão contidos na banda de raios gama. A radiação X é uma radiação eletromagnética muito penetrante. Ela é capaz de atravessar o tecido da pele humana e ao chegar na superfície óssea, a radiação X é bloqueada, ou seja, ela não consegue atravessar pois os ossos possuem densidade. Esta propriedade torna os Raios X muito valiosos para a medicina.

Os Raios X não são percebidos pelo olho humano, pois tem dimensões nanométricas. No início do século 20, era absolutamente impossível a fabricação de uma rede de difração nanométrica. Foi através da genialidade de Laue que conduziu-nos à difração de Raios X usando material cristalino como rede de difração tridimensional. A Figura 5.2 ilustra o arranjo atômico em um material cristalino [T[www.geocities.com](http://www.geocities.com). Data da consulta: 30-04-

2004]. As esferas vermelhas representam os átomos. O material ilustrado apresenta uma estrutura cúbica de face centrada.



**Figura 5.2** Estrutura cúbica de face centrada.

Nessa estrutura, os átomos funcionam como obstáculos, ou centros de espalhamento dos Raios X. Os cristais são formados quando bilhões e bilhões de estruturas idênticas são colocadas lado a lado. Desse modo, formam-se famílias de planos atômicos, separadas por distâncias inferiores a 1 nm.

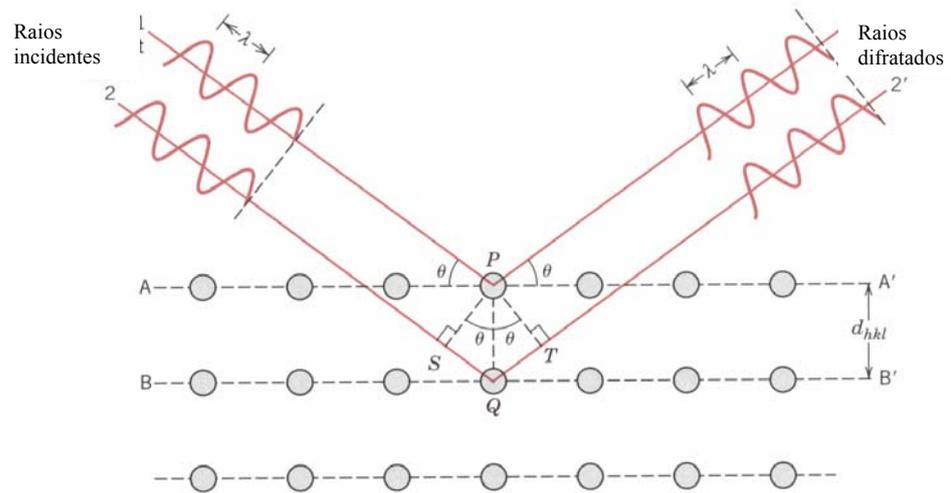
#### **5.4.2 Lei de Bragg.**

Um feixe de Raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, observe na Figura 5.5, cuja distância interplanar é **d**. O ângulo de incidência é  $\theta$ .

Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentam o fenômeno da difração. Isto é, se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva, e se observa um feixe de Raios X.

Conforme mostra a Figura 5.3 [CULLITY, 1967]. E caso ocorra o contrário, haverá superposição destrutiva e não se observará qualquer sinal de Raios X.

A lei de Bragg desempenha papel fundamental no uso da difração de Raios X para estudos cristalográficos.



**Figura 5.3** Lei de Bragg.

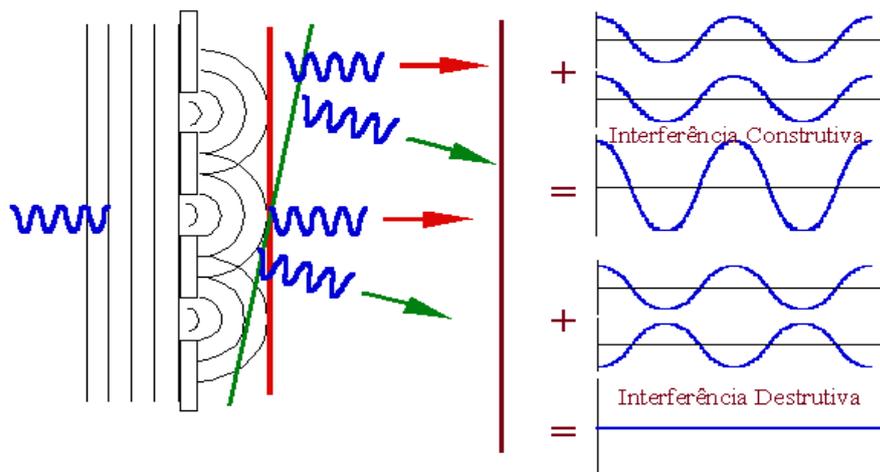
A equação matemática é escrita como:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

(5.1)

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada,  $d$  é a distância interplanar, ou seja, entre os planos,  $n$  é um número inteiro e  $\theta$  é o ângulo de incidência como apresenta a Figura 5.4 [[www.geocites.com](http://www.geocites.com). Data da consulta: 30-04-2004].

- Difração é um fenômeno de interferência



**Figura 5.4-** Esquema explicativo de difração de Raios X

Quando a diferença de caminho ótico entre dois feixes é igual a um número inteiro de comprimentos de onda, isto significa que as ondas estão em **fase**, ou seja, os máximos e mínimos de uma onda coincidem com os máximos e mínimos da outra. Quando a lei de Bragg não é satisfeita, isto é, quando a diferença de caminho ótico não é um número inteiro de comprimentos de onda, as ondas estão **fora de fase**. Nestes casos, os máximos e mínimos de uma onda aparecem deslocados em relação aos máximos e mínimos da outra onda.

A técnica de difratometria de Raios X foi usada neste trabalho de tese com o objetivo de identificar as fases mineralógicas presentes nas amostras de argilas bentonitas naturais

Argentinas e Brasileira, e também do mesmo modo, nas amostras quimicamente modificadas pelo sal quaternário de amônio.

Durante a caracterização inicial das bentonitas argentinas naturais se utilizou um difratômetro Philips modelo PW 1730 com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) filtro de níquel instalado na ótica secundária, potência de 40 KV e 40 mA; fenda de divergência de 1° e fenda de recebimento de 0,1 mm. Em todas as leituras usou-se um rotacionador de amostras com rotação de 1 rpm, como o objetivo de minimizar efeitos de orientação preferencial.

Para a caracterização de fases das matérias-primas as amostras em pó com granulometria inferior a 35  $\mu\text{m}$  foram compactadas num porta-amostra para a leitura da superfície inversa à de compactação de modo a evitar uma possível orientação preferencial. Primeiro, as amostras foram moídas para separação nas frações  $<5\mu\text{m}$  e  $<2\mu\text{m}$ . Posteriormente, de cada amostra moída, foi separada uma porção de 10 gramas, colocada em recipiente de 100 ml, misturada com água destilada e ultrassonorizada por um intervalo de 3 minutos. Depois, as amostras ultrassonorizadas foram colocadas em tubos de 1000 ml e colocadas num agitador por intervalo de 4 horas.

Concluída esta fase para o grupo de seis amostras, as mesmas foram levadas a uma sala refrigerada, com temperatura ambiente constante de 21°C e cada amostra foi agitada por 25 segundos a intervalo de 2 minutos.

No dia seguinte, foi realizada a sifonagem, por meio da introdução de um tubo de vidro, curvo no extremo inferior, acima de 2 cm sobre o fundo, permitindo a coleta de todo o material  $<2\mu\text{m}$  em suspensão.

Este procedimento foi repetido durante 10 dias, ou seja, até que a água fica-se bem clara, praticamente desprovida desta fração granulométrica. Para eliminar o excesso de cloretos de Ca e Mg, utilizados para evitar a floculação dos finos, cada amostra foi

centrifugada a 6500 rpm por 6 min. Adicionada água destilada, as amostras foram colocadas em tubos de plástico e levadas ao agitador de rodas por 15 minutos.

Posteriormente, foram centrifugados por 10 minutos, para extrair das amostras os excessos de cloretos. Esta operação foi repetida por 4 vezes. As amostras foram testadas com nitrato de prata para verificar a total eliminação dos cloretos.

O restante do material, que ficou no tubo de 1000 ml, foi completado com água destilada até a marca. A sifonagem foi realizada a intervalos de 2 horas, 33 min. e 36 seg. O processo de sifonagem obedeceu à metodologia da granulometria anterior. Do material obtido na separação das diversas frações, foram preparadas as lâminas *orientadas natural*. Posteriormente as amostras glicoladas e calcinadas. Após este processo o material está com uma fração de tamanho menor que 2  $\mu\text{m}$  orientada. Assim pôde-se privilegiar as faces 001 para identificação de argilominerais.

As amostras glicoladas foram feitas tomando-se as amostras orientadas naturais saturadas com etileno glicol com o objetivo de verificar a existência de argilominerais expansivos. A metodologia é simples: a amostra natural orientada recebeu borrifos com etileno glicol e o excesso do álcool foi retirado com a ajuda de um papel absorvente. Foram preparadas lâminas de amostras glicoladas.

As amostras calcinadas foram feitas tomando como base as amostras naturais orientadas e impostas a elas uma temperatura de 550°C durante 2 horas. A este processo se denomina calcinação. O objetivo de submeter à análise de Raios X a uma amostra calcinada é avaliar os argilominerais que colapsam suas estruturas nestas condições de temperatura e tempo,

como por exemplo, os argilominerais do grupo das caulinitas. Foram preparadas lâminas de amostras calcinadas.

As condições de varredura para todas as amostras foram as seguintes:

- (a) Passo de 0,02°,
- (b) Tempo de passo de 5 seg., e
- (c) Intervalo de medida (varredura) em 2° a 28° para verificar os picos principais.

A identificação das fases cristalinas deu-se através do banco de dados do JCPDS (base de dados que contém normas e funcionamento do programa utilizado pelo aparelho).

As análises mineralógicas das bentonitas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a identificação dos argilominerais presentes nestas matérias-primas. O equipamento utilizado foi um difratômetro SIEMENS - D5000 com radiação  $K\alpha$  em tubo de cobre, com  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , filtro de níquel e potência de 40 kV com corrente de 30 mA.

## **5.5. Métodos de Inchamento**

### **5.5.1 – Inchamento de Foster**

O ensaio de inchamento de Foster [FOSTER, 1955] foi realizado em meio aquoso para as bentonitas naturais com o objetivo de verificar a capacidade destas bentonitas em inchar na presença de água. A capacidade de inchamento em água é uma importante propriedade

verificada nas argilas procuradas pelas indústrias para o desenvolvimento de inúmeros processos.

Nesta tese foi realizado o teste de inchamento de Foster em água nas amostras de bentonitas naturais e também nas amostras organofílicas. O teste de inchamento para as amostras organofílicas em água é importante para ratificar o carácter hidrofóbico deste material desenvolvido.

O inchamento de Foster consiste num método simples e eficiente para verificar o quanto as amostras de bentonitas naturais incham em meio aquoso. A massa da amostra é de 1g de argila na forma de pó. Uma proveta graduada de 100mL é aferida com água destilada. Em seguida, a amostra em pó é depositada em quantidades ínfimas. Nesta etapa observa-se que a queda do pó em água é bastante lenta. Após ter colocado toda a amostra (1g) na proveta é esperar que toda a amostra decante no fundo da proveta e que a água destilada contida na proveta fique límpida. O valor da altura da coluna de amostra de bentonita é lido 24 ou 48 horas depois. O volume de sedimento é lido em grama por mililitro, g/mL [FOSTER, 1955].

### **5.5.2 Inchamento Volumétrico**

A metodologia de determinação do índice de inchamento volumétrico [ASTM 5890] para as amostras de bentonitas segue basicamente os mesmos passos da metodologia de Foster.

No primeiro passo, as amostras representativas dos grupos de bentonitas BE, BS, BQ, BEO, BSO e BQO estudadas neste trabalho foram pesadas em 2g, depois foram moídas, secas em estufa. O volume inicial ocupado pela massa de 2 gramas de cada bentonita foi

medido na proveta de 100 mL. À proveta de 100 mL foi adicionado 90 mL de água desionizada. Novamente, 2g de amostra foi pesado em vidro relógio. Esta massa de 2g foi adicionada à proveta de 0.10g em 0.10g em um intervalo de tempo de 10 em 10 minutos. Após colocar a massa de 2g na proveta, esta foi avolumada para 100 mL. A temperatura foi medida e a proveta, com a massa de bentonitas, ficou em repouso.

Após um período de no mínimo 16 horas ou o tempo necessário para que as fases estejam completamente separadas. Isto é, que os 2g de massa de bentonita tenham ficado sedimentados na base da proveta. E que a água desionizada não apresente turbidez, é medido o volume ocupado pela amostra estudada. Medir a temperatura final.

Os resultados são avaliados pela equação matemática:

$$I [\text{mL} / 2 \text{ g}] = V_F - V_I \quad (5.2)$$

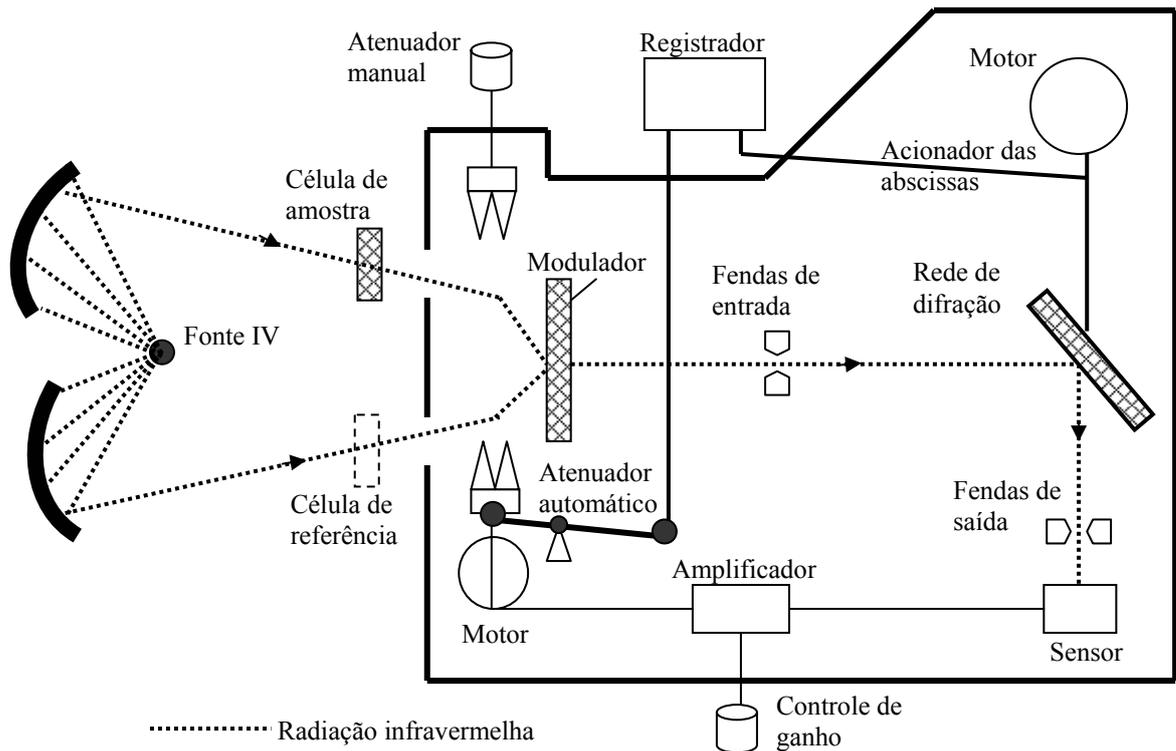
Onde: I é o índice de inchamento [2g/mL],  $V_F$  e  $V_I$  representam volume final e inicial da amostra, respectivamente.

Os índices de Inchamento Volumétrico para as amostras representativas das bentonitas em estudo foram realizados pelo Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais – LDCM do Centro de Tecnologia em Materiais - SENAI<sub>SC</sub>/CTC<sub>mat</sub>.

## **5.6. Espectrofotometria de Absorção na Região do Infravermelho (IV)**

Os compostos químicos de uma forma em geral, absorvem radiação nas regiões do ultravioleta, do visível e também na região do infra-vermelho do espectro electromagnético. A radiação infravermelha provoca vibração de átomos ou grupos de átomos em um composto, as quais podem ter amplitudes e velocidades diferentes. Estas vibrações ocorrem em torno das ligações covalentes que unem os átomos, ou grupos de átomos. Na Figura 5.5 é apresentado um esquema da técnica.

A energia das vibrações é quantizada, ou seja, existem determinadas quantidades de energia que fazem os grupos vibrarem. As fontes de radiação devem apresentar comportamento próximo ao do corpo negro.



**Figura 5.5.** Diagrama esquemático de um espectrômetro de infravermelho com feixe duplo.

Comumente utiliza-se filamento de tungstênio, carbeto de silício, liga de níquel cromo, lâmpadas de mercúrio e lasers como fontes de energia infravermelha.

Nesta tese o espectrômetro de infravermelho foi usado para identificar o composto orgânico presente nas argilas naturais após de serem tratadas com o sal orgânico, isto é, após serem transformadas em argilas organofílicas. Para isto, foram preparadas amostras das

diferentes argilas e foram colocadas no interior do espectrômetro, na forma de uma pastilha homogênea.

Uma fonte de radiação fornece a energia que é dirigida mediante espelhos para um modulador. Os espelhos e o modulador produzem um único feixe de radiação constituído por pulsos alternados provenientes da radiação que passou pela amostra e da que serve de referência. Este feixe modulado é focalizado pelos espelhos na fenda de entrada do monocromador. Antes de atingir o monocromador, o feixe contém as diversas energias emitidas pela fonte.

A energia do feixe é então dispersa por redes de difração (ou por prismas), no monocromador, de modo que a fenda de saída recebe radiação de um comprimento de onda específico, e que é dirigida para o sensor. Quando um feixe contém uma radiação que foi parcialmente absorvida pela amostra, esta absorção é percebida pelo sensor como uma perturbação diferentes de zero. Esta perturbação é transmitida pelo sensor, como um impulso eléctrico, ao motor do servomecanismo.

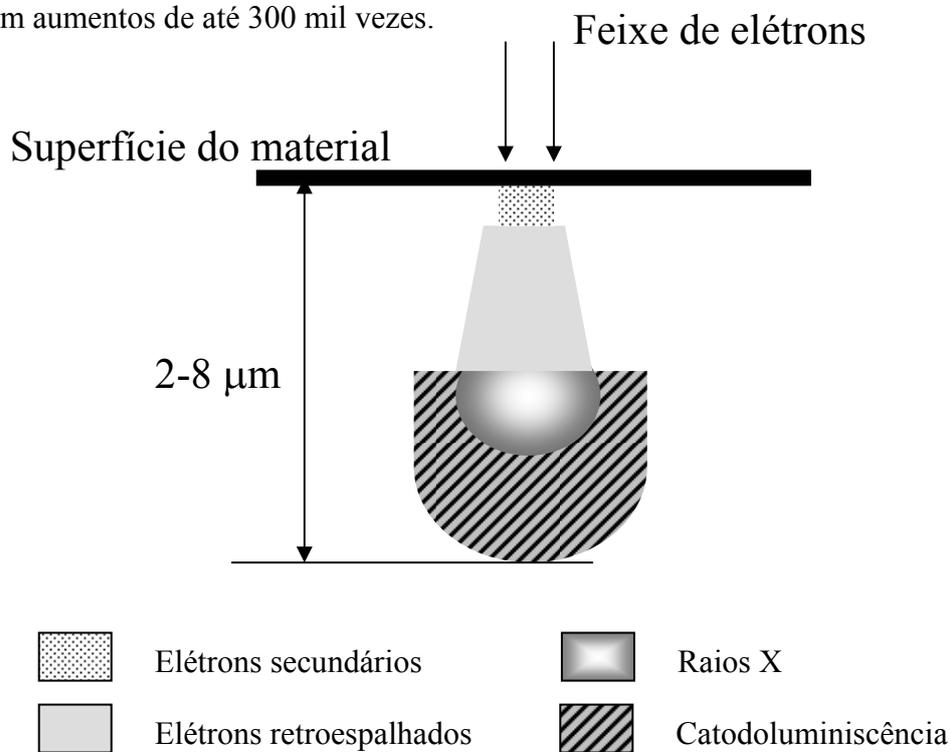
Este motor provoca um deslocamento no atenuador, como o que os feixes da amostra e da referência são novamente equilibrados. [SCHRINER *et al*, 1983].

O sensor, desta maneira, ao perceber absorções da radiação infravermelha e ao provocar electricamente uma compensação no feixe de referência, mantém os feixes combinados em um zero óptico. O registrador recebe um impulso em duas dimensões. Uma delas é a consequência das alterações na posição da rede de difração (ou do prisma), e se traduz electricamente em modificações da abscissa (ou seja registra parâmetro proporcional à energia ou ao comprimento de onda da radiação). A outra medida nas ordenadas é proporcional ao registro do deslocamento do atenuador, ou seja, é uma medida do grau de absorção. As amostras das bentonitas representativas foram analisadas por espectrofotometria de absorção na região do infra-vermelho no Laboratório de Infravermelho do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

para identificar o comportamento dos compostos presentes nas amostras de bentonitas estudadas.

### 5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia de varredura é utilizada em várias áreas do conhecimento, incluindo a mineralogia. O uso desta técnica vem se tornando mais frequente por fornecer informações de detalhe, com aumentos de até 300 mil vezes.



**Figura 5.6.** Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície do material.

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no mineral, sob condições de vácuo. A incidência de um feixe de elétrons no mineral promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos, assim como de Raios X característicos e de cátodoluminescência [REED, 1996]. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza, Figura 5.6, o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE – secondary electrons) e retroespalhados (BSE – Backscattering electrons) emitidos pelo material analisado.

A imagem de SE fornece detalhes da superfície ionizada do mineral em tons de cinza. Os tons mais claros podem representar as faces do mineral orientadas ao detector, bem como defeitos da metalização e bordas do mineral. A resolução obtida em imagens de SE corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente e que pode variar de acordo com as especificações do equipamento utilizado na análise; outro condicionante da resolução para a imagem de SE são as condições de calibração do aparelho, tais como: a intensidade da corrente e condições de vácuo.

A imagem de BSE é gerada pela emissão de elétrons retroespalhados e demonstra diferenças composicionais na região ionizada do mineral. Esta região possui formato de “pêra” observe Figura 5.6e se estendem desde a superfície até alguns micrômetros no interior do mineral. O volume da região ionizada depende do número atômico ( $Z$ ) médio da zona de interação do mineral com o feixe de elétrons.

As imagens de BSE são representadas em tons de cinza, onde os tons claros correspondem às porções constituídas por elementos com  $Z$  médio relativamente maior que aquelas com tons mais escuros. Contudo, a resolução da imagem de BSE é menor que a de SE, pois as regiões de backscattering abrangem uma área maior que aquela de liberação de elétrons secundários na superfície analisada.

Nesta tese a microscopia de varredura eletrônica permitiu caracterizar a superfície das argilas naturais BE, BS, BQ e organofílicas BEO, BSO e BQO. O objetivo desta

caracterização foi analisar o relevo de ambas as argilas. Os minerais presentes nas mesmas são não condutores de corrente elétrica. Para serem analisados pela técnica de MEV, os minerais foram previamente metalizados.

A metalização consiste na precipitação por vácuo de uma película micrométrica de material conductor, neste caso o metal utilizado foi o ouro. O mesmo foi depositado duas vezes, ou seja, foi recoberto 2 vezes, sobre a superfície do mineral para proporcionar uma cobertura total possibilitando a condução da corrente elétrica em todo o material na forma de pó colocado no porta amostras.

O aparelho usado para a realização deste ensaio foi um microscópio eletrônico de varredura modelo Philips XL30.

## **5.8. Densidade Real e Porosidade**

A caracterização de uma propriedade física de particulados é de fundamental importância para os estudos de interações entre fluidos e partículas.

Para a obtenção da densidade de partículas sólidas utiliza-se, mais comumente, o método de picnometria. Esse método consiste na determinação da densidade aparente de materiais sólidos por meio da medição indireta de massa e do volume do sólido em balão volumétrico de fundo chato (picnômetro), utilizando água ou outro líquido. A escolha do líquido depende da interação existente entre o sólido e o líquido, pois deve-se evitar um líquido que seja facilmente absorvido pelo sólido, influenciando na determinação da densidade do sólido em questão.

Utilizam-se as seguintes etapas para o cálculo da densidade do sólido, usando, como exemplo, a água. Em um primeiro passo, se deve obter a massa de água através da diferença entre a massa do picnômetro com água e a massa do picnômetro vazio. Através da determinação da massa de água, obtém-se o volume de água adicionado, utilizando-se a relação densidade e massa de água. O volume de água é o próprio volume do picnômetro. Posteriormente, se deve determinar a massa de sólidos pela diferença entre a massa do picnômetro com o sólido e o picnômetro vazio. Uma vez realizada esta determinação, se deve obter a massa de água através da diferença entre a massa com água e sólido e a massa do picnômetro com sólido. Após isto, se deve determinar o volume de água adicionado através da relação entre a densidade da água e a sua massa (contida no picnômetro com sólido e água). Também é necessário determinar o volume de sólido através da diferença entre o volume total do picnômetro e o volume de água adicionado ao sólido. Finalmente, com a massa de sólido já calculada, é possível obter a densidade do sólido através da razão: massa de sólido/volume de sólido.

O procedimento experimental usado nesta tese para a determinação da densidade real do sólido foi a seguinte: (a) em um primeiro passo foi pesado o picnômetro vazio, previamente limpo e seco em estufa a 100 °C, e resfriado em dessecador. (b) Em um segundo passo foi adicionado água destilada no picnômetro até atingir o menisco sendo enxugada a quantidade de água que transbordou do picnômetro. (c) A temperatura da água destilada foi medida e a massa do picnômetro foi determinada fazendo uso de uma balança analítica. (d) Posteriormente, a água foi retirada do picnômetro e este foi lavado com acetona e colocado a secar em uma estufa durante 15 minutos. (e) Após o processo de secagem, o picnômetro foi deixado em repouso para resfriamento à temperatura ambiente. (f) Uma camada do sólido-problema (as amostras analisadas) foi adicionada ao picnômetro sendo determinada a massa do picnômetro e do sólido. (g) Finalmente a massa do conjunto picnômetro/sólido/água destilada foi medida e sua temperatura determinada. É importante destacar que este procedimento foi repetido várias vezes com o objeto de fazer um estudo

estatístico dos resultados [BUENO, 1980]. Para a obtenção da densidade real foi utilizado o aparelho mostrado na Figura 5.7.



**Figura 5.7** -O Multipicnômetro utilizado da marca Quantachrome.

A picnometria de hélio é uma técnica de caracterização largamente utilizada para determinar a densidade real dos materiais na forma de pós. Essa técnica está baseada no princípio de Archimedes para deslocamento de fluidos e na Lei de Boyle para a determinação do volume. O fluido é um gás que penetra nos poros mais finos e por isso adquire uma máxima precisão. Por essa razão o gás hélio é recomendado, pois com as pequenas dimensões atômicas asseguram uma penetração entre as cavidades e poros com dimensões de aproximadamente 1 (um) Angstromns [BORASCHI *et al.*, 1996]. A Figura 5.7 mostra o aparelho usado nesta pesquisa para verificar a densidade aparente e real das amostras de bentonitas.

As duas principais vantagens do picnômetro de hélio sobre o tradicional picnômetro com líquido são: a facilidade e a rapidez.

A facilidade é dada pela capacidade de penetração do gás hélio entre as partículas. E a velocidade para penetrar nos espaços tão pequenos e diminutos é quase instantânea, por mais fino que seja o pó, aumentando ainda mais o grau de dificuldade [REED, 1996].

Essa propriedade densidade pode ter forte influência nas propriedades das amostras na forma final. As técnicas mais utilizadas para avaliar a porosidade de amostras na forma de pós especialmente finos, ou seja, os pós que passam em peneiras de abertura 200 mesh [REED, 1996].

## **5.9. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)**

A cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE – é uma técnica de separação fundamentada na distribuição dos componentes de uma mistura entre duas fases imiscíveis, a fase móvel líquida e a fase estacionária contida numa coluna.

As separações são alcançadas por partição, adsorção, troca iônica, exclusão por tamanho ou interações estereoquímicas. Tudo depende do tipo de fase estacionária utilizada. A CLAE apresenta vantagens sobre a cromatografia gasosa para as análises de combinações orgânicas. Amostras não voláteis são preferencialmente analisadas por CLAE.

A maioria das análises farmacêuticas está baseada no método de separação por partição e devem ocorrer em tempo curto de análise. Vários fatores químicos e físico-químicos influenciam na separação cromatográfica pois dependem da natureza química das

substâncias a serem separadas, da composição e fluxo da fase móvel, da composição e área superficial da fase estacionária.

O equipamento utilizado, Figura 5.8, consiste em um reservatório que contém a fase móvel, uma bomba com a finalidade de impelir a fase móvel pelo sistema cromatográfico, um injetor para introduzir a amostra no sistema, uma coluna cromatográfica, um detector e um dispositivo de captura de dados como um computador para registrar as informações. Além de receber e enviar informações para o detector, computadores são utilizados para controlar todo o sistema cromatográfico, proporcionando maior operacionalidade e logística de análise.



**Figura 5.8** – Equipamento para realizar a CLAE.

Os sistemas cromatográficos são compostos por bombas de fluxo, controladas por computador, que pode ser programado para variar a relação de componentes da fase móvel. Porém se a mistura for preparada antecipadamente, a precisão da proporção de solventes

pode ser melhor controlada em comparação com a mistura realizada no sistema cromatográfico. Pressões operacionais de até 5000 psi (cerca de 345 bar) e fluxo de até 10 mL por minuto podem ser utilizadas.

Após dissolver as amostras naturais e organofílicas na fase móvel ou em outro solvente adequado, a solução é injetada no sistema cromatográfico, de forma manual, utilizando uma seringa apropriada ou por meio de um injetor ou amostrador automático. Este consiste de um carrossel ou bandeja capaz de acomodar diversos frascos contendo as amostras. Alguns mostradores automáticos podem ser programados para injetar diferentes volumes de amostras, diversas quantidades de injeções, controlar o intervalo entre injeções e outras variáveis operacionais.

Quando se trabalha a altas pressões, uma válvula de injeção é essencial. Essa apresenta um sistema calibrado, com volume definido, denominado anel de injeção ou alça de amostragem, que será preenchido com a solução a ser analisada e posteriormente, transferida para a coluna.

As amostras de bentonitas estudadas são testadas para avaliar o comportamento *in vitro* com relação ao grau de adsorção de cada uma delas para as micotoxinas Aflatoxina B<sub>1</sub> e Fumonisina B<sub>1</sub>. Posteriormente, a micotoxina zearalenona foi testada.

Para os testes de adsorção através da metodologia de cromatografia líquida de alta eficiência foi seguida uma sequência para realizar as análises em cada tipo de micotoxina.

As condições para a realização da análise de adsorção *in vitro* para a micotoxina ***Aflatoxina B<sub>1</sub>*** foram:

(a) A toxina padrão usada foi da Sigma Chemical CO. em solução de acetonitrila.

A condição de adsorção foi a seguinte: triplicatas de suco intestinal artificial com pH 6 segundo descrito na Pharmacopéia National Formulary – USP XXII (1990) com uma concentração de micotoxinas de 1,2 µg/mL.

O equipamento para análise é um sistema automatizado com derivatização pré-coluna com ASPEC XL4.

Interpretação e análise de dados é através do Sistema ChemStation Agilent™.

(b)As condições para a realização da análise de adsorção *in vitro* para a micotoxina ***Fumonisina B<sub>1</sub>*** foram:

A toxina padrão usada foi da Sigma Chemical Company em solução de acetonitrila.

A condição de adsorção foi a seguinte: triplicatas em Solução Hidroalcoólica 80%, preconizada por Phillips et al. (1998), na concentração de micotoxinas de 2,5 µg/mL. A relação Adsorvente/toxina = 1200:1 (3000 ppm/2500 ppb).

O equipamento para análise é um sistema automatizado com derivatização pré-coluna com ASPEC XL4. Cromatografia líquida de alta eficiência.

Interpretação e análise de dados foi feita através do Sistema ChemStation Agilent™.

(c)As condições para a realização da análise de adsorção *in vitro* para a micotoxina ***Zearalenona*** foram:

A toxina padrão usada foi da Sigma Chemical Company em solução de acetonitrila.

A condição de adsorção foi a seguinte: triplicatas de suco intestinal artificial com pH 6 segundo descrito na Pharmacopéia National Formulary – USP XXII (1990) com uma concentração de micotoxinas de 3,4 µg/mL.

A relação Adsorvente/toxina = 1470:1 (5000 ppm/3400 ppb).

O equipamento para análise é um sistema automatizado com derivatização pré-coluna com ASPEC XL4. Cromatografia líquida de alta eficiência.

Interpretação e análise de dados foi feita através do Sistema ChemStation Agilent™.

As amostras inorgânicas e organofílicas desta tese foram preparadas no LABMAC – Laboratório de Materiais e Corrosão da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC e enviadas para serem analisadas pelo LAMIC – Laboratório de Análises Micotoxicológicas da Universidade Federal de Santa Maria, UFSM.

## Capítulo 6

Neste capítulo um fluxograma geral do processamento para obtenção das organofílicas é apresentado.

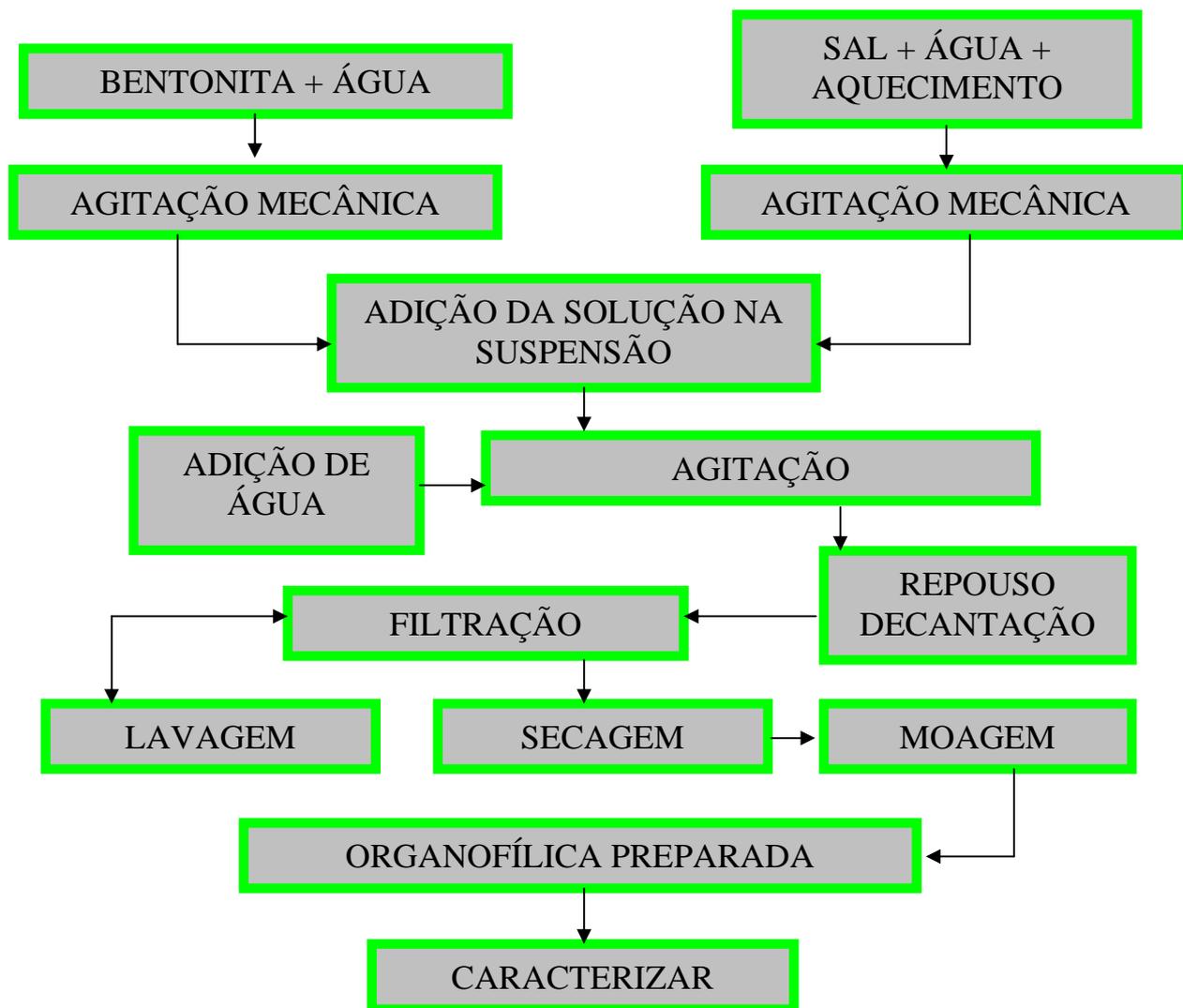
### Metodologia para Obtenção de Argilas Organofílicas

#### 6.1. Obtenção de argilas organofílicas

Para obtenção das amostras de argilas organofílicas foram usadas como base as bentonitas de Neuquén BE, de San Juan BS, e a bentonita nacional do município de Quatro Barras BQ. Para melhor clareza e facilidade de acompanhamento da preparação das amostras organofílicas BEO, BSO e BQO é mostrado no diagrama. Neste diagrama de blocos da Figura 5.9 é apresentado uma sequência geral das etapas no processamento de obtenção das bentonitas modificadas pela ação do sal quaternário de amônio escolhido, cloreto de benzalcônio.

A Figura 5.9 apresenta um fluxograma de uma forma geral das etapas do processamento químico usado na produção das organofílicas para adsorção das micotoxinas do tipo Aflatoxina B<sub>1</sub> e Fumonisina B<sub>1</sub>. As bentonitas argentinas BE e BS usadas no processo de obtenção de amostras organofílicas foram recebidas na forma de pó, ou seja, trituradas e peneiradas. A amostra de bentonita nacional de Quatro Barras BQ foi recebida na forma *in natura*, ou seja, em blocos contendo os argilominerais e também impurezas. A bentonita nacional BQ foi submetida a uma série de operações unitárias como moagem e peneiramento (200 mesh) a úmido, seguido de secagem em estufa na temperatura de 50 °C e novamente por uma

desagregação em moinho tipo periquito. As etapas foram realizadas no laboratório de Materiais e Corrosão – LABMAC do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.



**Figura 5.9** – Esquema geral do processamento para obtenção de amostras organofílicas.

Os vários processamentos de obtenção das bentonitas organofílicas geralmente partem de dispersões aquosas de bentonitas incháveis (porque as incháveis facilitam a troca catiônica na presença de água) seguidas da adição de sais quaternários de amônio [LAGALY, 1984]. Os sais quaternários podem ser introduzidos a pastas dependendo do tipo de aplicação desejada.

Uma outra maneira de obtenção de argilas organofílicas é feita adicionando-se a solução do sal quaternário na argila dispersa em água sob agitação. Depois a pasta é seca e moída [RECK, 1984].

As primeiras amostras organofílicas neste trabalho foram obtidas mantendo-se a mesma concentração em massa de bentonita dispersa em água. A dispersão continha 100g de bentonita em 500mL de água destilada sob agitação mecânica de 2640 rpm. O tempo de agitação foi de 4 horas. A dispersão ficou em repouso por 30 min.

A solução preparada de 500mL de volume do sal quaternário cloreto de benzalcônio comercializado pela empresa Fluka foi feita em paralelo numa e adicionada em seguida à dispersão em descanso. O sistema composto pela dispersão da bentonita e a solução do sal quaternário foi submetido novamente à agitação mecânica de 2640 rpm por mais 4 horas.

Em virtude do aumento da viscosidade adquirido após a adição da solução do sal quaternário e agitação mecânica, foi adicionado o volume de 1 litro de água destilada ao sistema. O pH 6.0 do sistema (bentonita/água destilada/agitação/sol. do sal), medido antes de adicionar 1 litro de água ao sistema, permaneceu inalterado.

A agitação proporcionou ao sistema uma aparência pastosa, viscosa, que lembra um doce-de-leite cremoso. Dois litros de água destilada foram adicionados ao sistema que permaneceu com o pH inalterado. O sistema contém um volume final de 4 litros.

A decantação foi realizada num período de 24 horas. Seguida de uma filtração efetuada através de um sistema formado por filtro, papel filtro e bomba à vácuo. O bolo foi levado à estufa por 48 horas numa temperatura de 60°C. Desagregada no moinho Piriquito e levada à caracterização.

Esta sequência foi realizada nos três grupos de bentonitas estudadas neste trabalho: a bentonita nacional BQ/BQO; a bentonita San Juanina BS/BSO e a bentonita Neuquina BE/BEO. Nesta primeira etapa amostras organofílicas foram preparadas. Os testes de caracterização para avaliar o comportamento das amostras organofílicas foram realizados.

Citando o inchamento em água destilada para verificar se as amostras organofílicas não incham em água; difração de Raios X para verificar a estrutura e a presença do argilomineral Esmectítico. Análise química também foi realizada para verificar os teores em forma de óxidos dos elementos constituintes nas amostras.

Uma segunda etapa de obtenção de amostras organofílicas foi realizada e foram modificados determinados parâmetros como tempo de agitação e concentração do sal.

Na etapa 2 a suspensão das bentonitas formada em 2000 mL de água destilada e 100 g de argila, ficou sob agitação mecânica de 2640 rpm por 6 horas. A solução do sal quaternário de amônio na concentração em massa de  $2,63 \times 10^{-5}$  Molar foi obtida através de agitação magnética e aquecimento de 50° C até que uma única fase estivesse formada. A solução do sal

quaternário resfriada até a temperatura ambiente, 25° C, foi adicionada à suspensão de bentonitas após completar 6 horas de agitação.

Novamente, o sistema suspensão de bentonita e solução de cloreto de benzalcônio foram colocados sob agitação por 6 horas. O volume final é de 6 litros. O tempo de agitação total ficou em 12 horas. O sistema ficou em repouso por 24 horas. Medidas de pH foram feitas antes e depois da presença modificadora da solução de cloreto de benzalcônio.

Na sequência, quatro tipos de operações unitárias são usados: filtração, secagem, desaglomeração e peneiramento.

Na filtração o sistema é composto de bomba à vácuo, filtro de porcelana e papel filtro. O sistema é filtrado e lavado com água destilada. Na secagem, a estufa foi programada para aquecer 10° C por minuto até chegar em 65° C. O tempo de secagem foi de 4320 minutos (72 horas).

Para desaglomerar os bolos secos formados, a amostra organofílica foi moída num moinho Piriquito por 30 min e passado em peneira 200 mesh para uniformizar os grãos em  $7,4 \times 10^{-3}$   $\mu\text{m}$ .

## Capítulo 7

### Resultados e Discussões de Caracterizações Realizadas nas Amostras Naturais das Bentonitas BQ; BS e BE.

#### 7.1. Análises Químicas (AQ)

As argilas utilizadas neste trabalho foram três tipos diferentes de bentonitas. Uma bentonita nacional, BQ, proveniente da cidade de Quatro Barras no estado do Paraná; duas bentonitas argentinas sendo uma proveniente da província de San Juan, BS, e a outra proveniente da província de Néuquen, BE, como está descrito em mais detalhes no capítulo quatro.

Na análise química das amostras de bentonitas naturais o método de fluorescência de Raios X foi utilizado segundo a norma PR-CC-115. Os resultados em forma de óxidos são apresentados na Tabela 7.1. Os constituintes das bentonitas dependem do tipo formação, ou seja, da sua história de formação: sua gênese.

A gênese da montmorilonita pode ser verificada em quatro ambientes particulares. Estes ambientes são as bacias de sedimentação química básica, os perfis pedológicos, os veios hidrotermais e as alterações. Essas alterações, no meio geológico são conhecidas como bentonização de cinzas, vidros e tufos vulcânicos [GOMES, 1986].

A análise química nos fornece informações importantes para realizarmos uma adequada caracterização das amostras e também para ajudar na previsão de comportamentos futuros. Esse aspecto facilita o entendimento destes comportamentos nas aplicações.

A Tabela 7.1 apresenta amostras representativas dos grupos de bentonitas estudadas. Estas amostras analisadas possuem elementos como sílica, alumina, ferro, cálcio, sódio, potássio, titânio, magnésio, mangânes e fósforo.

A Tabela 7.1 apresenta a análise química das argilas esmectíticas realizada por meio de Fluorescência de Raios X.

**Tabela 7.1** – Composição química das amostras de argilas bentonitas.

CONSTITUINTES – (% Massa)	Bentonita Quatro Barras - BQ	Bentonita San Juan - BS	Bentonita Neuquina - BE
SiO <sub>2</sub>	62	<b>67,7</b>	65,47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,9	15,9	<b>18,70</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>5,9</b>	3,28	3,4
CaO	0,56	<b>1,2</b>	0,54
Na <sub>2</sub> O	1,3	1,4	<b>2,10</b>
K <sub>2</sub> O	<b>2,6</b>	0,94	0,10
TiO <sub>2</sub>	1,1	0,39	0,13
MgO	1,3	1,0	<b>3,01</b>
MnO	0,09	0,07	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,063	-
Perda ao Fogo	7,2	7,43	6,5

A amostra representativa de bentonita nacional BQ, possui a maior quantidade dos óxidos de potássio e de ferro e os menores teores dos óxidos de silício e de sódio, quando comparada às demais amostras representativas das bentonitas argentinas.

A amostra de bentonita de San Juan BS apresenta maiores teores dos óxidos de silício e de cálcio. Em contra-partida, a alumina, o óxido de ferro e o óxido de magnésio estão em menor quantidade neste grupo de bentonita quando comparadas às demais amostras.

A amostra representativa da bentonita Neuquina BE, apresenta na sua composição teores baixos em óxidos de potássio, de cálcio e de titânio. Em maior quantidades estão os óxidos de alumínio, de sódio e de magnésio.

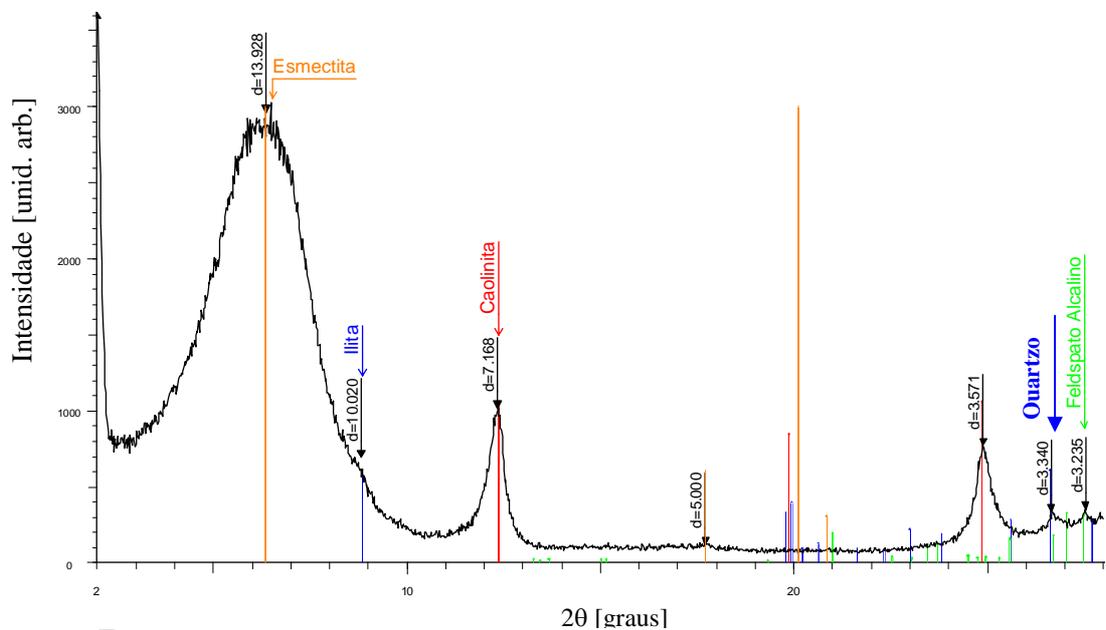
Estes dados interpretados com relação à quantidade ou teores de determinados óxidos presentes nas argilas, isoladamente, podem ser insuficientes. Por isso, é necessária complementar a caracterização com o auxílio de outras técnicas, que combinadas à análise química realizada possam fornecer maiores esclarecimentos com relação às amostras estudadas. Por este motivo os resultados das análises químicas devem ser analisados em paralelo com resultados de técnicas como difração de Raios X, para se obter as características cristaloquímicas das espécies minerais presentes.

## **7.2. Difração de Raios X (DRX)**

A técnica de difratometria de Raios X foi utilizada neste trabalho com a finalidade de identificar as fases mineralógicas presentes nas bentonitas empregadas como matérias-primas.

Para a realização com difratometria de Raios X, as amostras orientada natural, as amostras glicoladas e calcinadas foram preparadas de acordo ao procedimento como descrito no Capítulo

5. O difratograma da amostra de bentonita natural nacional, a BQ, apresentado na Figura 7.1 mostra que estão presentes as fases mineralógicas da esmectita cuja fórmula é:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e com distância basal  $d=13,928 \text{ \AA}$  (JCPDS 03-0016). Também se encontram presentes a caulinita cuja fórmula é composta pelos átomos  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , com sua distância basal  $d=7,168 \text{ \AA}$  (JCPDS 06-0221) e a illita (também conhecida com o nome muscovita) com sua distância basal  $d=10,020 \text{ \AA}$  (JCPDS 07-0032) e fórmula  $\text{KA l}_2\text{Si}_3 \text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ .



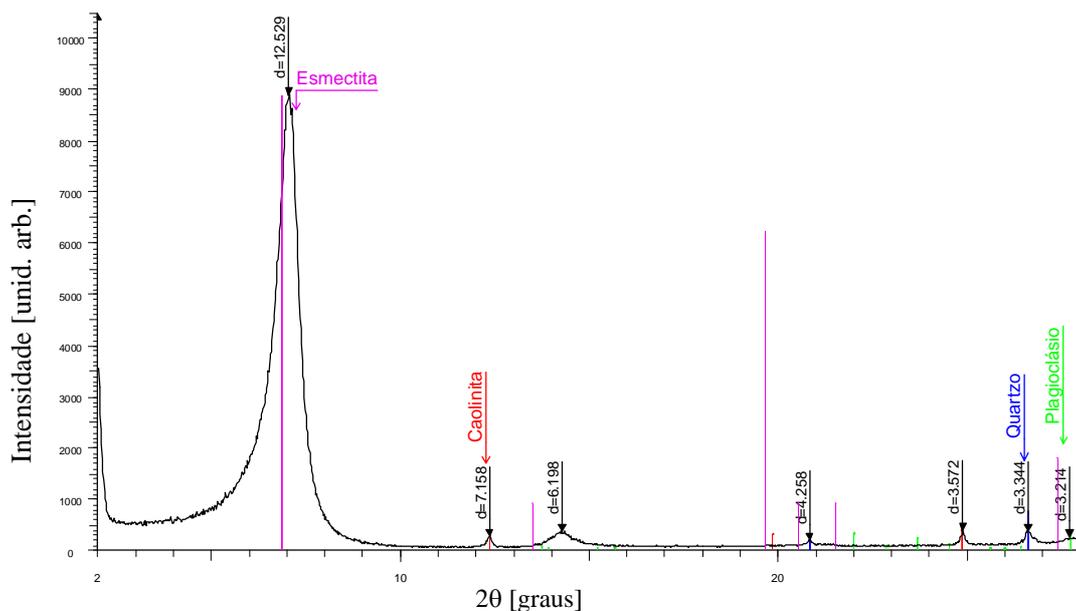
**Figura 7.1** – Difratograma da argila bentonita nacional natural orientada.

Na Figura 7.1 a fase cristaloquímica da caulinita cuja distância basal  $d=7,168 \text{ \AA}$  tem a classificação de 1ª ordem por causa da intensidade de formação do pico. A caulinita de 2ª

ordem é observada com a distância basal  $d= 3.571 \text{ \AA}$ . Traço de quartzo também pode ser observado na Figura 7.1 com  $d= 3.340 \text{ \AA}$ .

Da análise do difratograma é possível observar que há traços da presença de feldspato alcalino com uma distância basal de  $d=3,235 \text{ \AA}$  (JCPDS 22-0875). Os traços de potássio podem ser o indicativo da presença do mineral ortoclásio.

O difratograma da amostra de bentonita San juanina natural, a BS, apresentado na Figura 7.2 mostra que estão presentes as fases mineralógicas da esmectita, com a sua distância basal  $d=12,529 \text{ \AA}$  (JCPDS 12-0204), e da caulinita com sua distância basal  $d=7,158 \text{ \AA}$  (JCPDS 06-0221).

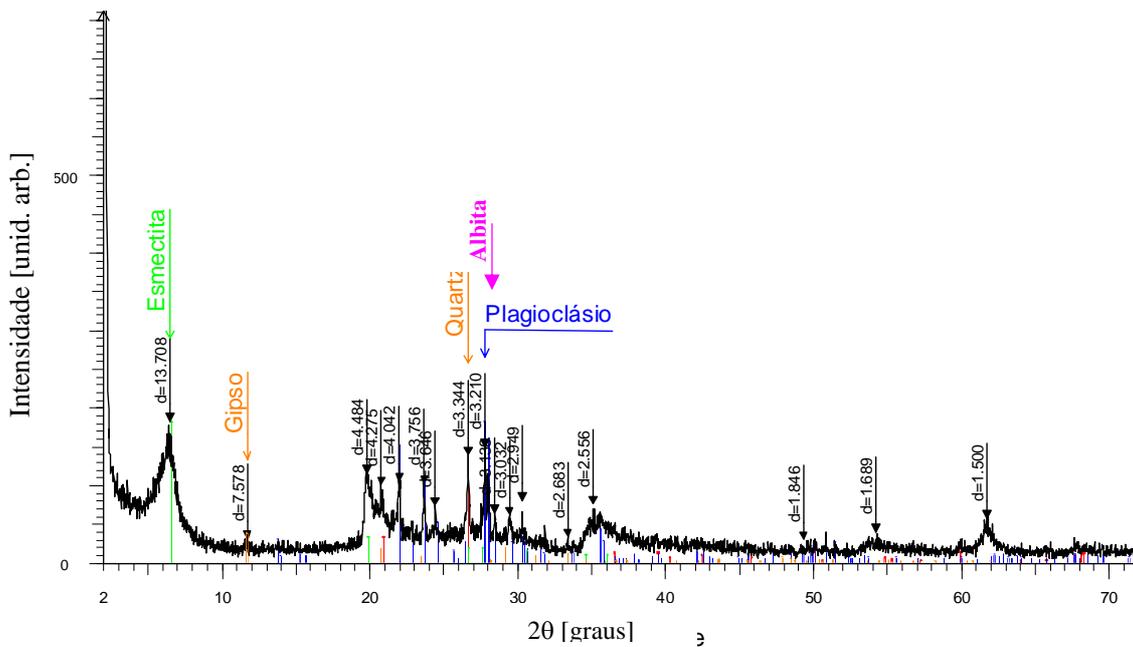


**Figura 7.2** - Difratograma da amostra de bentonita sanjuanina natural orientada.

O difratograma da Figura 7.2 permite observar que o quartzo está presente, sendo indicado no pico com a distância basal  $d=3,344 \text{ \AA}$  (JCPDS 05-0496). Nesta amostra há ausência de

feldspato alcalino o qual está presente na amostra de bentonita natural nacional BQ (ver difratograma da Figura 7.1). Esta ausência pode ser justificada pela diminuição dos teores de  $K_2O$  indicando a presença do mineral ortoclásio que é composto de silicato de alumínio, potássio e raramente sódio.

A bentonita da provincia de San Juan BS tem características bem definidas com relação a fase cristalina principal que é a esmectítica. A estrutura molecular desta esmectita tem a seguinte fórmula:  $Na.(Al, Mg). 2 Si_4O_{10}(OH)_2. zH_2O$ .



**Figura 7.3** - Difratograma da amostra de bentonita neuquina natural não orientada.

O difratograma da amostra de bentonita neuquina natural, a BE, apresentado na Figura 7.3 mostra que estão presentes às fases mineralógicas da esmectita cuja fórmula é:  $\text{NaO}_3(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e com distância basal  $d=13,708 \text{ \AA}$  (JCPDS 13-0259). Também está presente a gipsita.

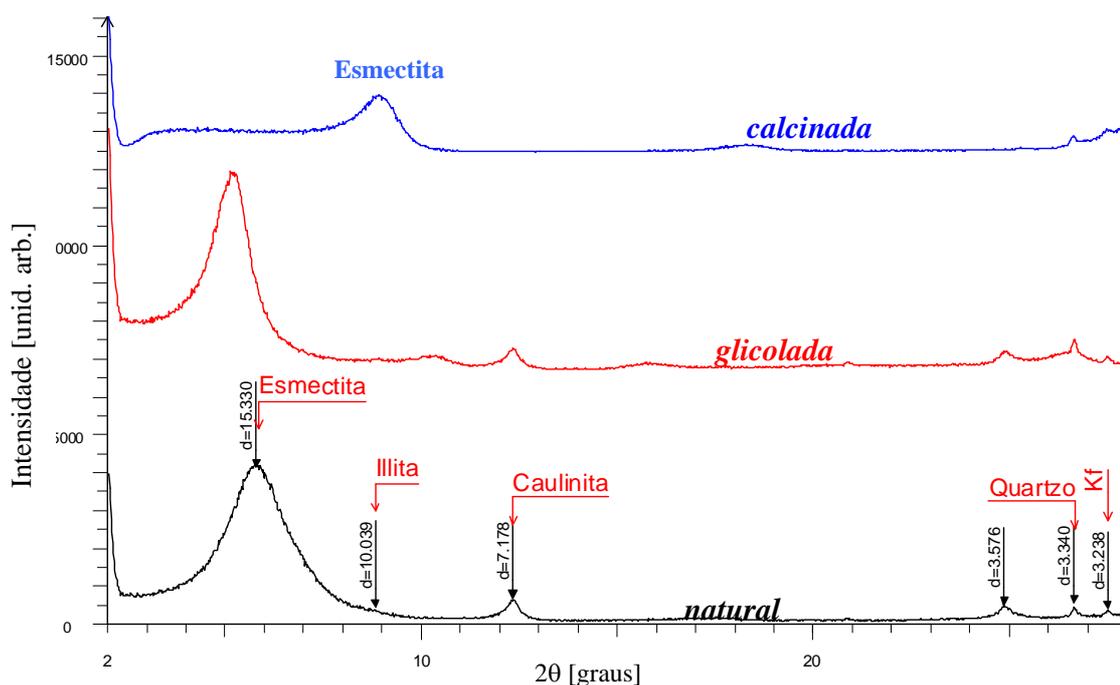
A fase mineralógica gipsita é um mineral formado por sulfato de cálcio hidratado, sendo a fórmula eletrônica, para esta amostra, composta pelos átomos  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . De acordo ao difratograma, este mineral possui uma distância basal de  $d=7,578 \text{ \AA}$  (JCPDS 06-0047). Como nas amostras analisadas anteriormente, a amostra BE apresenta na análise química (Tabela 7.1) o segundo lugar em quantidade de sílica, e o menor teor em CaO dentre as três amostras. O quartzo que é formado por sílica,  $\text{SiO}_2$  está presente no difratograma com uma distância basal  $d=3,344$  (JCPDS 33-1161).

Observando ainda o difratograma da Figura 7.3, é possível identificar a presença de um mineral chamado albita. Esse fato pode ser justificado em função da presença do óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), como apresentado na Tabela 7.1. Nesta amostra o mineral albita (Plagioclásio) se encontra reorganizada com  $d=3,210 \text{ \AA}$  (JCPDS 20-0572). Sua fórmula  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ .

Plagioclásio compreende uma família que varia de um termo cálcico é um alumino silicato de cálcio  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{SiO})$ , que recebe um nome especial: Anortita, a um extremo sódico. Este composto também pode estar na forma de Albita a qual também é um alumino silicato, mas neste caso, de sódio  $\text{Na}(\text{Al}_2\text{SiO})$ . O mineral plagioclásio não é hidratado e integra a família dos feldspatos.

- I. Durante o desenvolvimento desta Tese amostras glicoladas e calcinadas das bentonitas naturais também foram caracterizadas. A seguir serão apresentados os difratogramas das amostras de bentonita natural orientada, na forma glicolada e na forma calcinada.

A Figura 7.4 mostra os difratogramas para as amostras de bentonitas natural nacional de Quatro Barras BQ. A curva indicada na cor preta representa a bentonita natural orientada. Por sua vez, a curva na cor vermelha corresponde à amostra glicolada, enquanto que a curva na cor azul à amostra calcinada.



**Figura 7.4** – Difratogramas das curvas da amostra bentonita nacional BQ orientada nas formas natural, glicolada e calcinada.

Como é observado-, a presença da fase esmectita nas três curvas tem um comportamento esperado como descreve a literatura. [SOUZA SANTOS, 1989] Inicialmente observa-se a presença da esmectita num pico característico cuja distância basal é  $d=15,330$  Å. Após ser

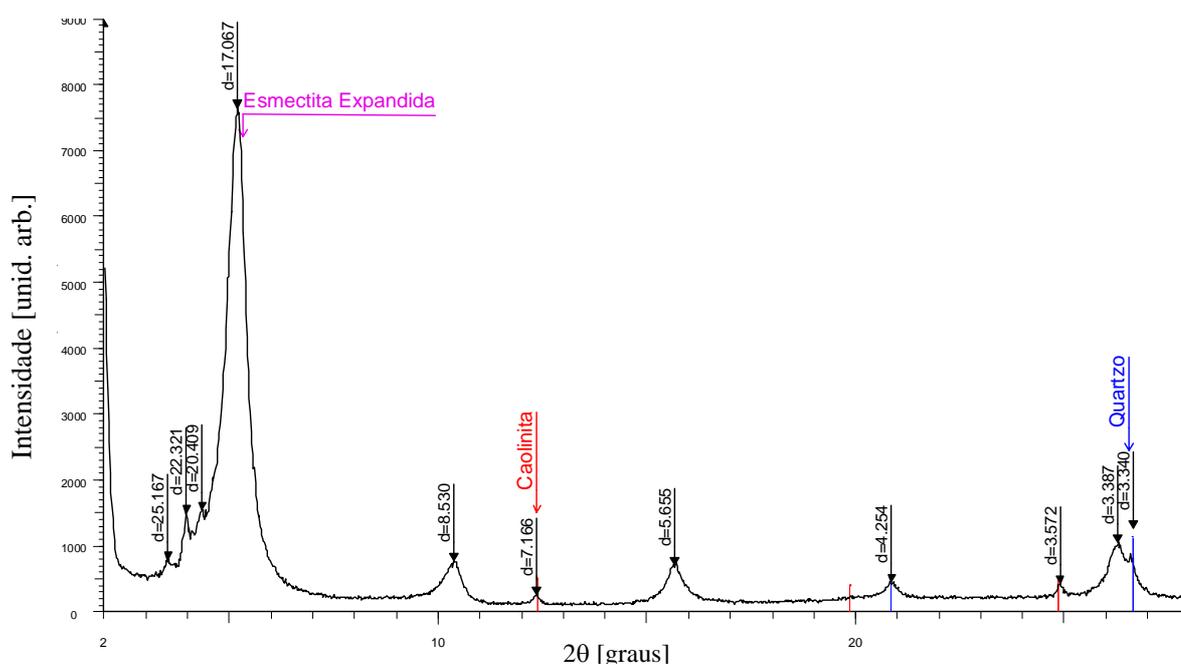
submetida à presença de etileno glicol o pico deslocou-se para a esquerda do gráfico estreitando um pouco mais o pico e mantendo a simetria; e na curva onde é mostrado o comportamento da esmectita sob temperatura de 550 °C por duas horas, ou seja, quando a amostra foi calcinada, a esmectita permanece. O pico apresentado da esmectita foi deslocado para a direita modificando a distância basal. Isso pode ser remetido ao fato de a amostra ter perdido a água interfoliar, por isso a estrutura tende a se condensar e o pico é deslocado.

A fase da caulinita tem um comportamento típico. Ela se encontra presente nas curvas, mostradas na Figura 7.4, das amostras orientada natural e glicolada. Pode-se observar que os picos registrados nestas curvas não sofreram alteração de posição e tampouco de intensidade. Isto é, a fase caulinítica não se altera sob atmosfera de etileno glicol, ou seja, não há expansão deste argilomineral.

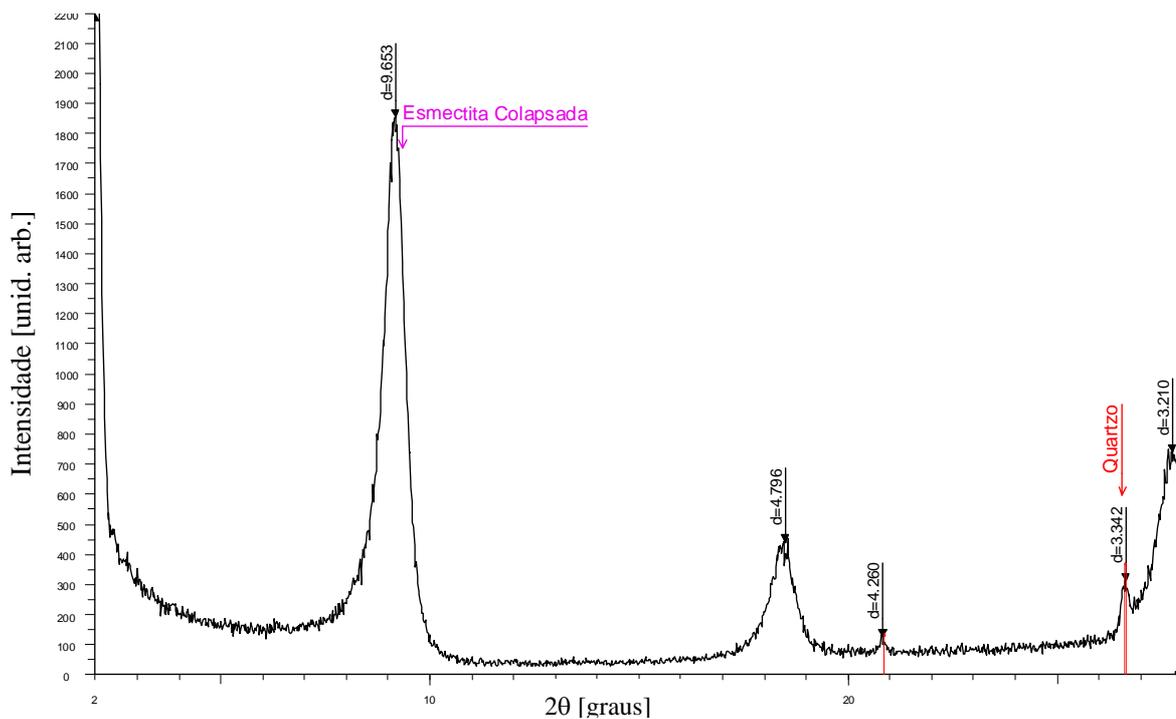
Fato oposto registrado na curva de cor azul, quando a fase caulinítica teve a sua estrutura completamente desestruturada e por este motivo desapareceu completamente quando submetida ao processo de calcinação. A fase caulinítica na temperatura de 550 °C se transforma em metacaulinita que é amorfa.

Pode-se então, por meio dos difratogramas realizados para a bentonita nacional de Quatro Barras, dizer que a referida amostra caracterizada por difratometria de Raios X pelo método do pó e também pelo método de lâminas orientadas, que a bentonita nacional de Quatro Barras é uma bentonita segundo a definição encontrada na literatura: [GRIM, 1978] "As argilas esmectíticas são argilas constituídas de argilomineral ou argilominerais esmectíticos e por minerais acessórios que não influenciam nas suas propriedades, atuam apenas como inertes ou enchimento".

No difratograma da Figura 7.5 correspondente à argila bentonita de San Juan, pode-se observar que o argilomineral esmectítico foi expandido desde uma distância basal de  $d=12,529$  Å (JCPDS 12-0204) para  $d=17,067$  Å. Ou seja, em presença do etileno glicol a fase cristalina esmectítica foi ampliada e como consequência disso ocorreu um aumento de 36,22% em forma de expansão dessa fase.



**Figura 7.5** – Difratograma da amostra de bentonita sanjuanina BS glicolada.

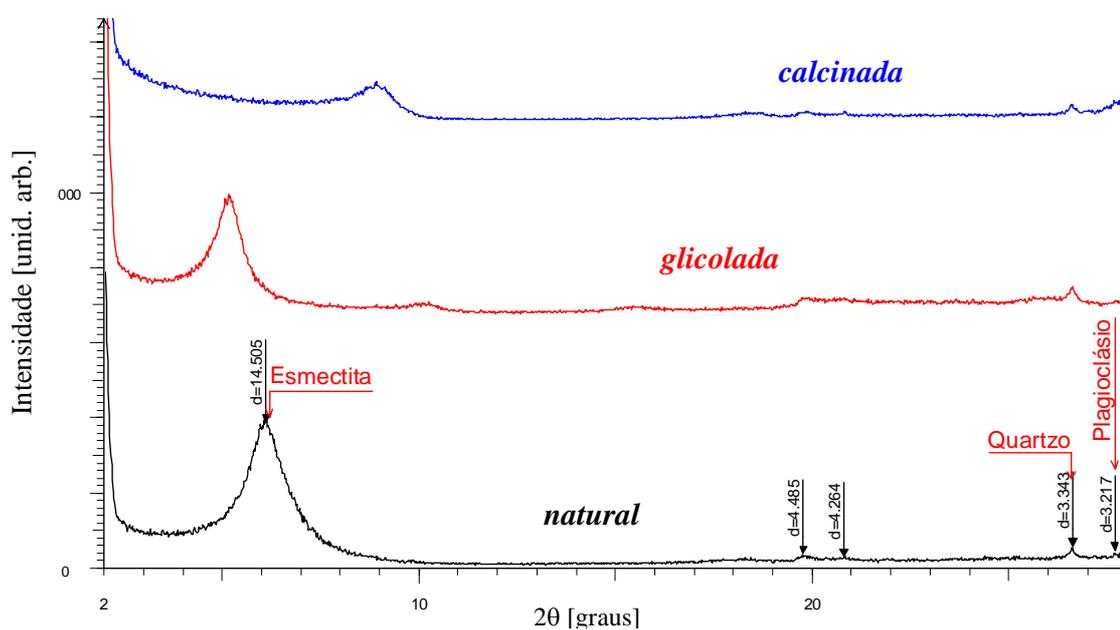


**Figura 7.6** – Difratoograma da amostra representativa de bentonita sanjuanina calcinada.

A fase do argilomineral esmectítico foi rearranjada e passou a formar um pico com uma determinada distância basal deslocada para a direita. Também é possível observar que devido ao aumento na temperatura para 550 °C durante um período de duas horas as fases esmectítica e caulinítica apresentaram mudanças estruturais.

Este fato fica evidenciado pela presença de um pico mais estreito o qual corresponde à esmectita: Em consequência, a estrutura da fase esmectítica se condensou e a distância planar basal caiu para  $d=9,653 \text{ \AA}$  como mostra a curva da Figura 7.6.

A Figura 7.7 mostra os difratogramas para as amostras da bentonita natural neuquina BE. A curva indicada na cor preta representa a bentonita natural orientada. Por sua parte, a curva na cor vermelha corresponde à amostra glicolada, enquanto que a curva na cor azul à amostra calcinada.



**Figura 7.7** – Difratoograma da amostra orientada representativa da bentonita neuquina natural, glicolada e calcinada.

Como observado neste difratograma da Figura 7.7, a presença da fase esmectítica nas três curvas tem um comportamento esperado como descreve a literatura. [SOUZA SANTOS, 1989]. Inicialmente a presença da esmectita num pico característico cuja distância basal é  $d=14,505 \text{ \AA}$

(JCPDS 13-0259); após ser submetida à presença de etileno glicol o pico deslocou-se para a esquerda do gráfico se estreitando um pouco mais, diminuindo a intensidade e mantendo a simetria. Por sua parte, na curva onde é mostrado o comportamento da esmectita sob temperatura de 550 °C por duas horas, ou seja, quando a amostra foi calcinada, a esmectita permanece.

O pico apresentado é de tamanho menor. A causa desta diminuição pode ser produzida pelo fato da amostra perder a água interfoliar durante o processo de calcinação. Devido a isto, a estrutura tende a se condensar. Há traços da presença de quartzo,  $d=3,343 \text{ \AA}$  (JCPDS 33-1161), e também do plagioclásio com  $d=3,217 \text{ \AA}$  (JCPDS 20-0572).

Os comportamentos das amostras representativas das bentonitas estudadas neste trabalho mostram que, apesar de se ter três tipos de bentonitas provenientes de lugares distintos, (ver Capítulo 4) como são as duas bentonitas provenientes da Argentina e a bentonita nacional, a fase esmectítica é a fase predominante. Da análise dos difratogramas nas amostras representativas naturais, é possível observar que, quando as amostras de bentonitas foram submetidas a uma atmosfera de etileno glicol, todas as fases mineralógicas contidas nas mesmas ficaram inalteradas menos a fase da esmectita. Este comportamento foi unânime para as amostras representativas dos três grupos.

Quando submetidas ao processo de calcinação às amostras das bentonitas apresentaram um único pico. O pico da fase esmectítica. Este fato comprova que as amostras estudadas que são vulgarmente ou comercialmente chamadas de bentonitas são bentonitas verdadeiras. Isto quer dizer, as amostras são constituídas predominantemente pela fase cristalina esmectítica. Tendo como inertes um pequeno teor de quartzo e também de feldspato.

### 7.3. Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

A capacidade de troca de cátions, CTC, é o quantitativo máximo dos cátions que um argilomineral pode trocar. A unidade é meq/100g, ou seja, miliequivalentes por cem gramas de argila seca. A CTC varia com o tipo de mineral argiloso.

Para se determinar a capacidade de troca de cátions existem vários métodos. Neste trabalho de Tese o método utilizado para quantificar a CTC foi o método de saturação das amostras por azul de metileno [HESSE, 1971].

A determinação da capacidade de troca catiônica por adsorção de azul de metileno foi realizada pelo LDCM - Laboratório de Caracterização de Materiais, SENAI<sub>CTC</sub> em Criciúma. Este ensaio está baseado na norma ASTM C 837 84.

Os resultados estão apresentados na Tabela 7.2 onde são observados os valores totais da CTC para as amostras representativas das bentonitas naturais.

**Tabela 7.2** – Resultados das CTC das amostras representativas de bentonitas naturais.

<b>AMOSTRA</b>	<b>CTC (meq/100g)</b>
<b>BQ</b>	<b>50</b>
<b>BS</b>	<b>75</b>
<b>BE</b>	<b>108</b>

Os resultados para Capacidade de Troca de Cátions apresentados na Tabela 7.2 mostram que a amostra representativa da bentonita nacional da cidade de Quatro Barras no Paraná BQ possui 50 meq/100g de CTC. A amostra representativa da bentonita de San Juan apresenta uma CTC de 75 meq/100g. E a bentonita da Província de Neuquén apresenta 108 meq/100g.

Na Tabela 7.2 os resultados das CTC das amostras representativas mostram que a bentonita Neuquina possui a maior CTC dentre as três bentonitas. A CTC com menor resultado está com a bentonita do Paraná.

Para a amostra representativa da bentonita de Neuquén, os cátions trocáveis são quatro. O sódio, cálcio, magnésio e potássio. Dentre estes, o cátion que pode realizar mais trocas ou ser totalmente trocado é o sódio. Pois a CT do sódio, capacidade de troca, é a maior do grupo para as amostras representativas BE. A CT do sódio é 49,2 meq/100g. Em ordem decrescente de Capacidade de Troca – CT, para a amostra representativa BE estão os cátions:

- Sódio com 49,2 meq/100g;
- Magnésio com 17,4 meq/100g;
- Cálcio com 2,6 meq/100g e
- Potássio com 0,99 meq/100g.

Para a amostra representativa de bentonita de San Juan BS que apresenta na Tabela 7.2, 75 meq/100g de capacidade de troca de cátions, este valor é considerado um valor mediano de CTC para a fase da esmectita que possui uma faixa de valores de CTC entre 50 a 200 meq/100g.

Os cátions que possuem capacidade de troca (CT) mais elevadas dentre os cátions para grupo de bentonita BS são: Sódio, magnésio e cálcio. Os cátions de maior CT, com seus respectivos valores em ordem decrescente são:

- Sódio com 29,58 meq/100g;
- magnésio com 14,84 meq/100g e
- Cálcio com 12,23 meq/100g.

A CTC da amostra representativa do Paraná a BQ foi a que menor apresentou seu valor de CTC, 50 meq/100g.

## **7.4. Resultados de Inchamento**

### **7.4.1 Inchamento de Foster ( $I_F$ )**

Um grama de cada amostra representativa de cada grupo de bentonitas foi pesado e seco por 2 horas a uma temperatura de 110 °C na estufa. Após peso constante a amostra foi introduzida a uma proveta de 100 mL avolumada com água destilada. O teste foi realizado como descreve a seção 5.1 deste trabalho.

Na Tabela 7.3 estão apresentados os índices de Inchamento de Foster em água para as amostras de bentonita naturais BQ, BS e BE.

**Tabela 7.3-** Resultados do Inchamento de Foster em água para as amostras naturais.

AMOSTRAS	Inchamento de Foster-(I <sub>F</sub> )
BQ	<b>6,0 mL/g</b>
BS	16,0 mL/g
BE	<b>23,0 mL/g</b>

As amostras naturais obtiveram bons índices de Inchamento de Foster. Todas as amostras representativas de bentonitas obtiveram um inchamento de Foster superior a 5 g/mL. Este comportamento indica que as bentonitas estudadas possuem a fase esmectítica predominante em sua composição. As evidências apresentadas neste trabalho principalmente com a caracterização mineralógica realizada através de difração de Raios X, Capacidade de Troca Catiônica e composição química, demonstram claramente que a fase cristaloquímica predominante é a fase da esmectita. E o sódio, magnésio e potássio como os cátions predominantemente trocáveis.

Provavelmente os tipos de ligação existente nas amostras representativas de bentonitas naturais são do tipo de ligações conhecidas como ligações “face-a-aresta” que proporciona a formação de estruturas volumosas. Este também é um comportamento típico das bentonitas puras, ou seja, das bentonitas constituídas por argilominerais esmectíticos. Os argilominerais esmectíticos proporcionam um alto inchamento em água porque os cátions trocáveis, predominantemente sódio, são atraídos por moléculas de água e dessa maneira têm o seu volume aumentado pela união das moléculas de água atraídas. Esse é o fato que proporciona

uma delaminação entre as camadas do argilomineral na presença de água. Essas estruturas lembram castelos de cartas ou favos de mel [VAN OLPHEN, 1977].

#### 7.4.2 Inchamento Volumétrico ( $I_V$ )

Neste método a quantidade de massa das amostras é pesada em dobro. A amostra pesa 2 gramas e a água utilizada é desionizada. O método está descrito na seção 5.5.2 do Capítulo 5. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.4 com unidades expressas em 2g/mL.

**Tabela 7.4** Resultados do Inchamento Volumétrico ( $I_V$ ) para as amostras de bentonitas naturais em água.

AMOSTRAS	Inchamento Volumétrico- ( $I_V$ )
BQ	<b>12,0 mL/g</b>
BS	33,0 mL/g
BE	<b>45,0 mL/g</b>

As amostras foram submetidas ao teste de  $I_V$  para comparar se alguma modificação importante no mecanismo do teste nas argilas pudesse alterar de forma significativa os resultados. Como apresentados na Tabela 7.4 os índices de Inchamento Volumétrico para as

bentonitas naturais permaneceram os mesmos levando-se em consideração a massa desta metodologia.

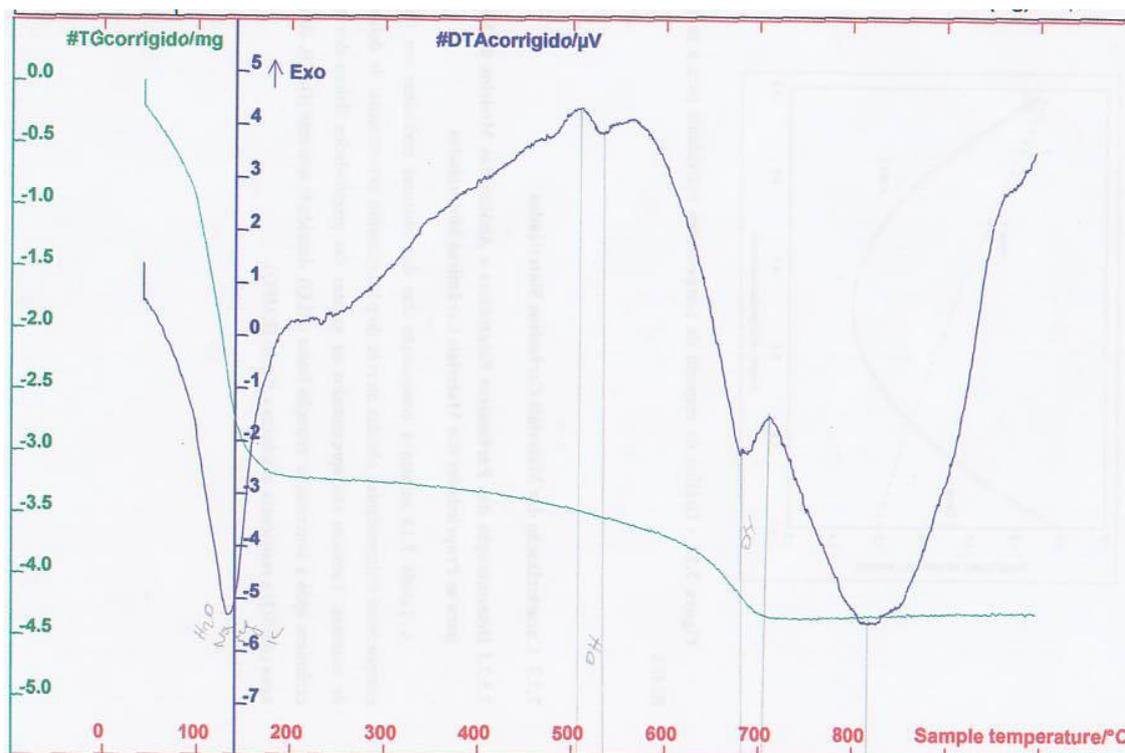
Comparando com a Tabela 7.3 onde estão mostrados os resultados do teste de Inchamento de Foster, a média dos resultados entre os dois testes para as amostras não obtiveram variância. Isto nos permite avaliar e concluir que o uso da água destilada tem o mesmo comportamento nas argilas testadas na forma natural quanto o uso de água desionizada. Igualmente para as amostras de bentonitas representativas estudadas, o dobro de peso em massa para estas amostras também não modificou a leitura dos resultados nos dois tipos de testes para avaliar o quanto às amostras incham em água.

## **7.5. Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial (ATG/ATD)**

Para a amostra representativa nacional, BQ, a reação endotérmica numa faixa de temperatura de 120 a 150 °C é devido a perda de água adsorvida entre as camadas estruturais. A forma e posição do pico dependem da natureza do cátion que foi adsorvido e também do tipo de argilomineral esmectítico. Como o pico formado é duplo, curto e está posicionado em 150 °C, existe a possibilidade do cátion hidroxônio ser o cátion trocável presente na água adsorvida.

Observando o início da curva obtida de ATG para a amostra BQ, ela tem um comportamento de decomposição em vários estágios. Isso é devido ao fato da esmectita ser variável com relação ao tipo de composição química. A segunda reação endotérmica desta bentonita ocorre em 485 °C e é ocasionada pela desidroxilação dos OH da folha octaédrica. Como apresenta a Tabela 7.1, a amostra BQ possui o maior percentual de ferro em forma de

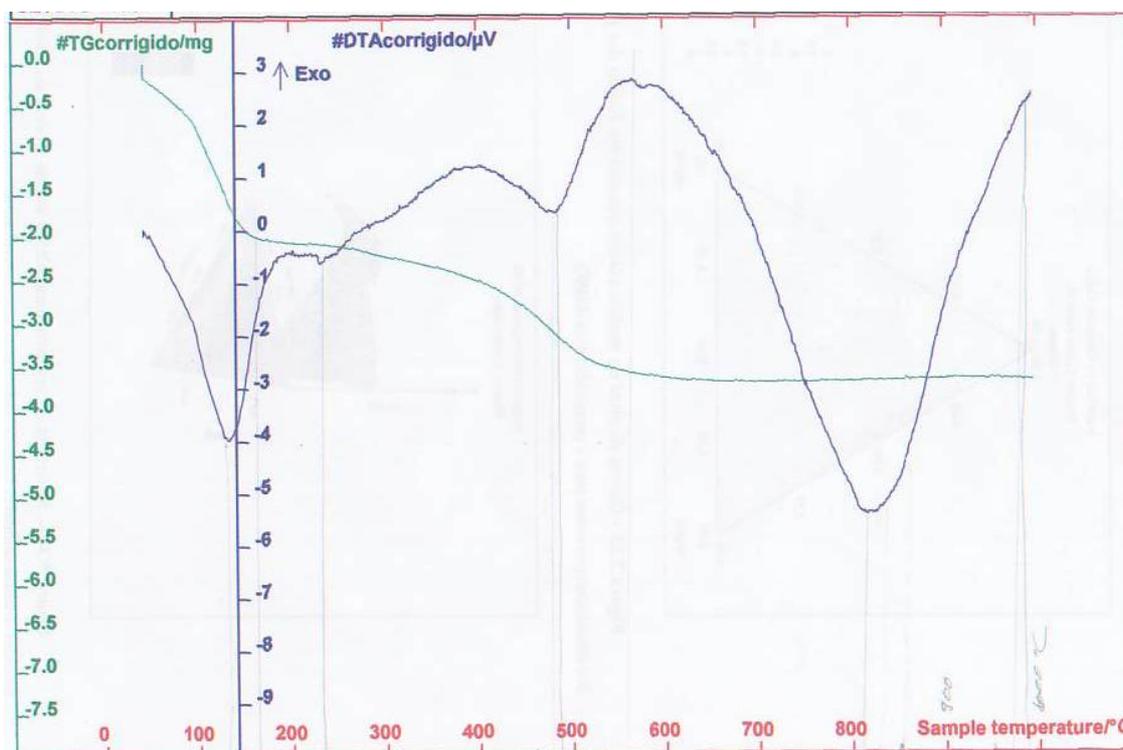
óxido dentre as três amostras estudadas. Segundo Souza Santos, nas esmectitas ricas em ferro o pico de perda das hidroxilas acontece entre 500 a 550 °C. Na amostra BQ um comportamento semelhante, bastante próximo com relação ao cátion ferro, acontece [SOUZA SANTOS, 1989].



**Figura 7.8** – Análise térmica gravimétrica e análise térmica diferencial da amostra BE.

Na amostra representativa BS, o pico endotérmico bem formado na posição 130 °C é referente a perda de água adsorvida. Este pico por sua forma característica possui provavelmente o cátion sódio ou o cátion potássio como cátions trocáveis. Isto é devido à água

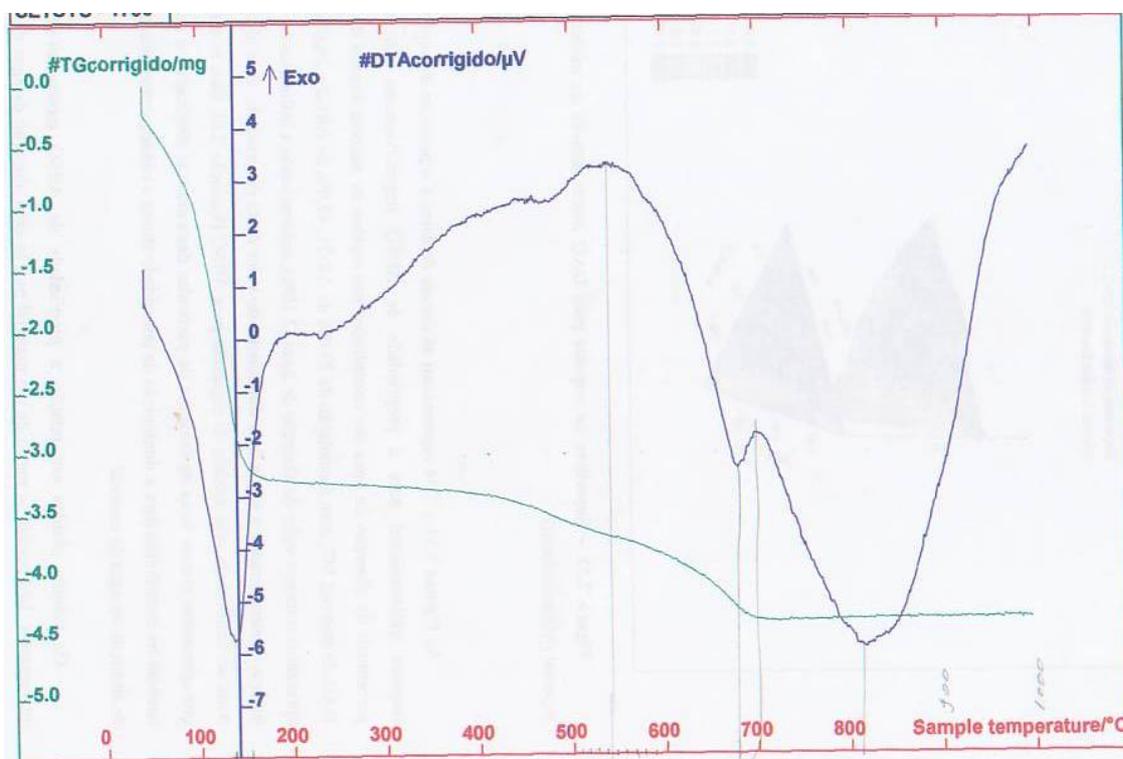
que foi adsorvida e intercalada entre as camadas e também a água coordenada aos íons trocáveis [HENDRICKS *et al*, 1940].



**Figura 7.9** – Análise térmica gravimétrica e análise térmica diferencial da amostra BQ.

Entre 500 e 680 °C ocorrem perdas de hidroxilas estruturais. A bentonita BS é a amostra representativa que possui menor teor de alumina e de ferro dentre as amostras. Tabela 7.1. Exatamente na temperatura 700 °C é observado a ocorrência de um pico exotérmico. Pela literatura, quando a fase esmectítica possui um teor baixo em ferro, ocorre um pico em 700 °C [SOUZA SANTOS, 1989]. Em 800 °C é graficado outro pico endotérmico. A partir dessa posição 800 °C a esmectita inicia a destruição do seu reticulado cristalino.

As curvas de ATD e ATG para a amostra representativa Argentina BE, são bem semelhantes às curvas para amostra BS. Entre 130 a 180 °C existe um pico endotérmico intenso de perda de água adsorvida pela amostra. Para a amostra BE o valor médio para o pico de perda de água é de 130 °C. Este pico se apresenta com uma única ponta, este fato pode ser remetido ao fato dessa amostra de bentonita possuir um teor elevado em cátions como sódio e potássio.



**Figura 7.10** – Análise térmica gravimétrica e análise térmica diferencial da amostra BS

Numa faixa de temperatura entre 500 °C e 550 °C ocorre a reação de perda do grupo OH, hidroxilas. Nesta faixa de temperatura, quando ocorrem perdas de oxidrilas na fase esmectítica, segundo a literatura, esta esmectita possui um alto teor de ferro [SOUZA SANTOS, 1989]. Pela Tabela 7.1 é possível verificar que na amostra BQ o teor de ferro se encontra em 5,9%, o maior dentre as amostras; na amostra BS a quantidade de ferro é 3,28%, o menor dentre as amostras, e para a BE o teor de ferro está em 3,4%. Todas as amostras naturais BQ, BS e BE possuem comportamentos semelhantes por se tratarem de bentonitas.

## 7.6 Espectrofotometria de Absorção na Região do Infravermelho

O equipamento utilizado operou e registrou as bandas na região entre 4000 até 500  $\text{cm}^{-1}$ . As pastilhas autosuportadas contendo as amostras de bentonita foram diluídas em KBr.

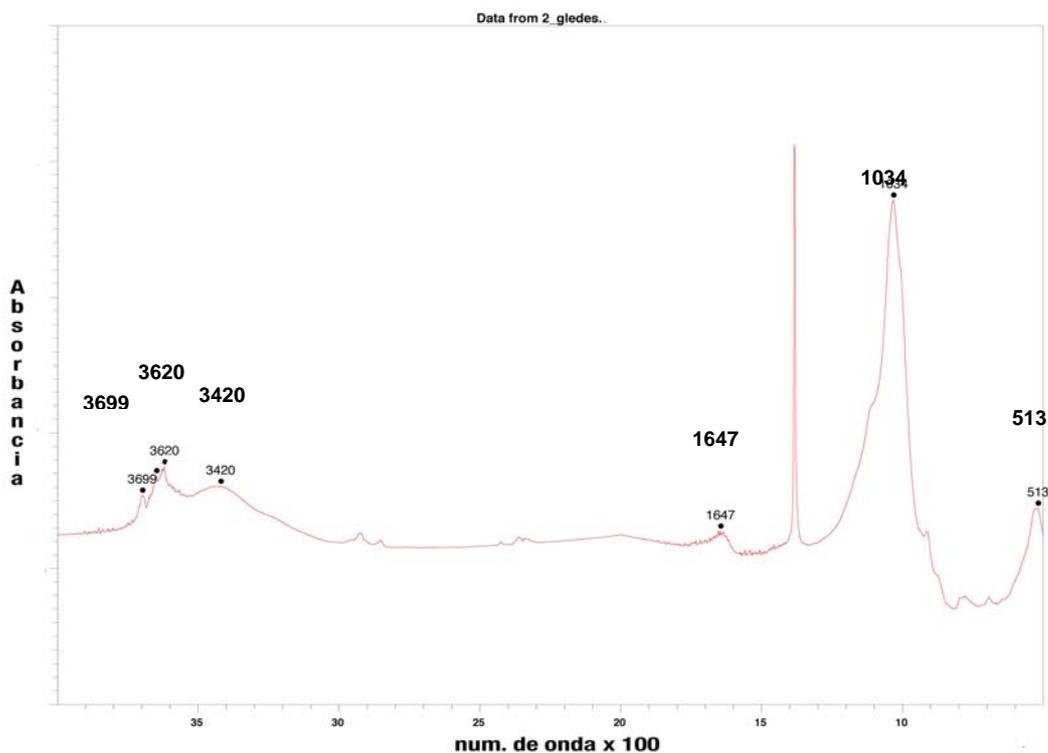
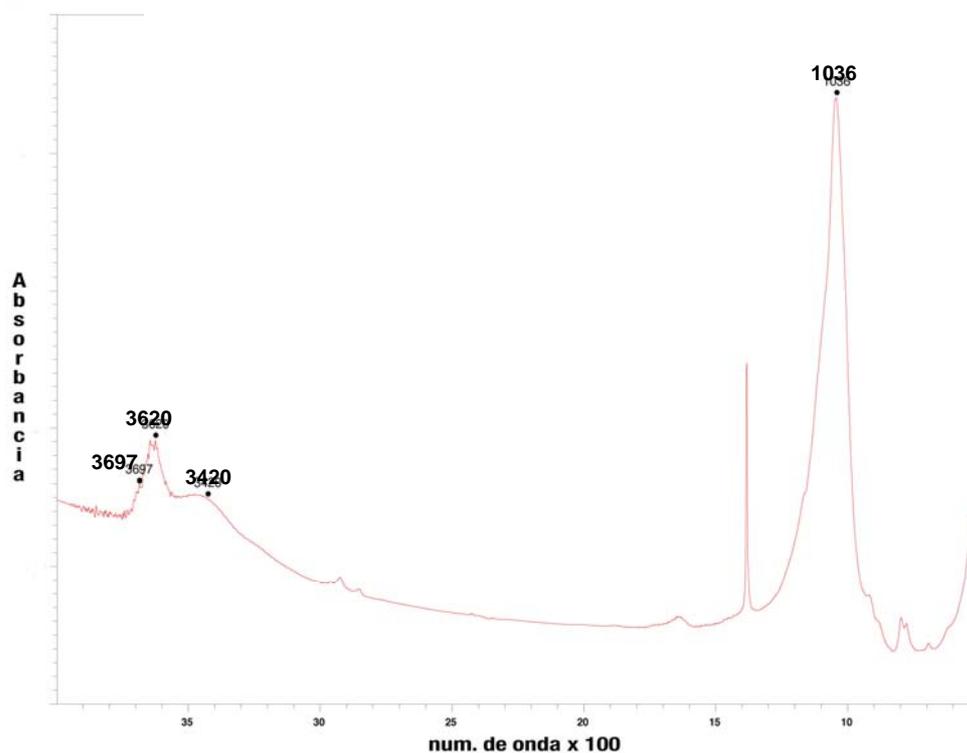


Figura 7.11 Espectro no infravermelho para a amostra BQ.

A espectroscopia na região do infravermelho das amostras de bentonita representativas estão apresentados nas Figuras 7.10, 7.11 e 7.12. Elas mostram respectivamente o comportamento das amostras BQ, BS e BE.

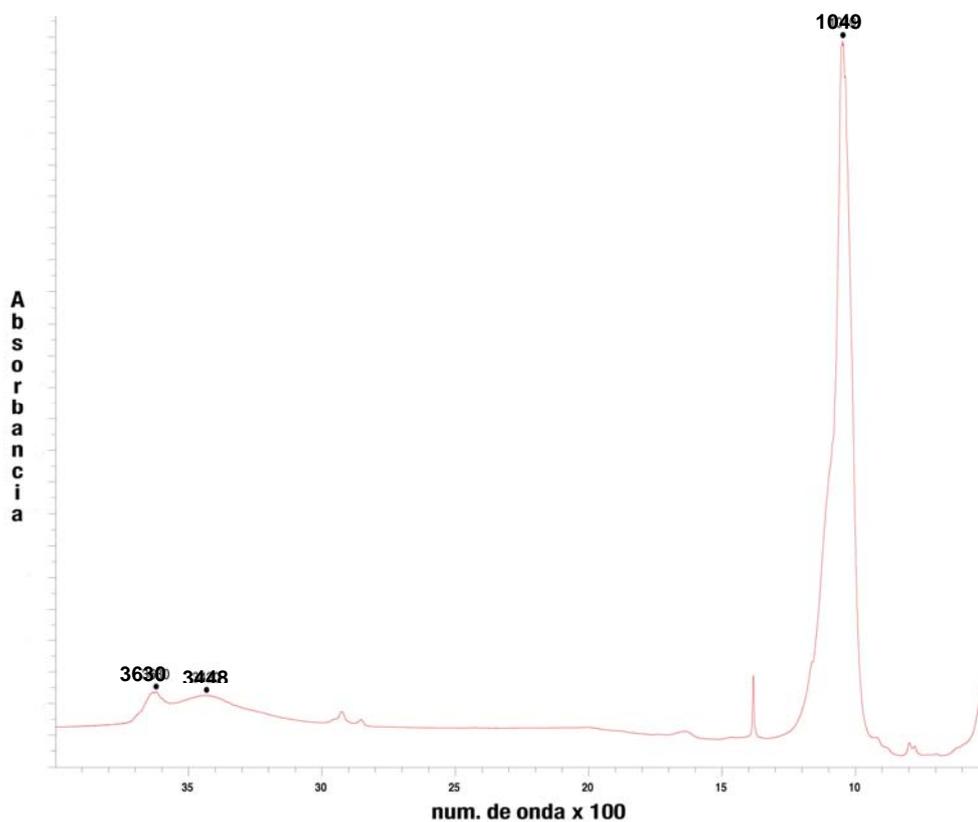


**Figura 7.12** Espectro no infravermelho para a amostra BS.

A presença da banda observada na posição  $1042\text{ cm}^{-1}$  para todos os espectros da região do infravermelho nas bentonitas estudadas como apresentados nas Figuras 7.10, 7.11 e 7.12, mostram picos de estiramento assimétrico Si-O. Vibrações de deformação Al-OH em torno de  $920\text{ cm}^{-1}$  e vibrações de Si-O-Al em torno de  $798$  e  $532\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

As vibrações de estiramento  $\nu_{O-H}$  podem ser observadas numa faixa entre valores de 3640 e 3420  $\text{cm}^{-1}$ . Para a amostra BS na Figura 7.12 um comportamento idêntico é apresentado concordando com a literatura[SOUZA SANTOS, 1989].

Estas bentonitas, apesar de serem oriundas de regiões distintas e de terem características de formações igualmente distintas, possuem comportamento bastante semelhantes, principalmente no que diz respeito ao estiramento  $\nu_{O-H}$  que na amostra BQ se encontra em 3620 e 3420  $\text{cm}^{-1}$  como também



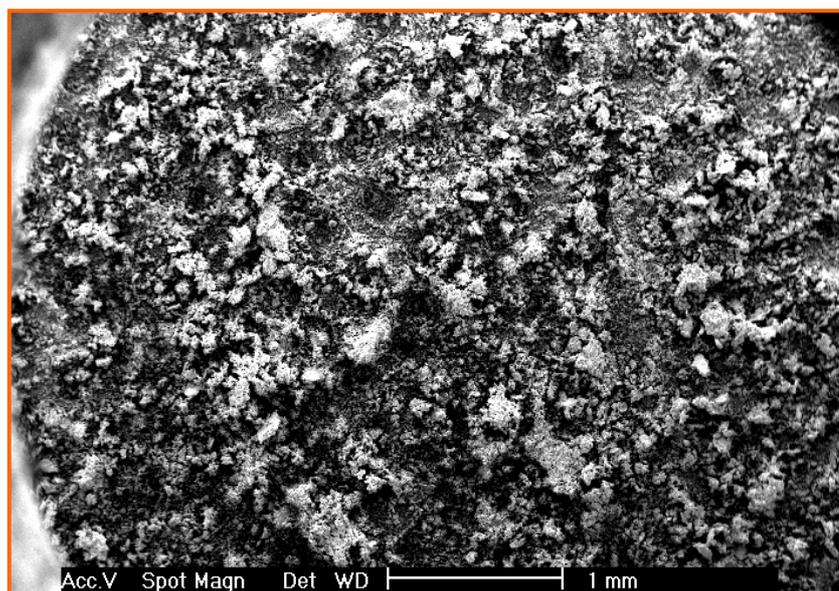
**Figura 7.13** Espectro no infravermelho para a amostra BE.

O quartzo está presente na amostra BE com estiramento Si-O de  $1048\text{ cm}^{-1}$  na banda à direita Figura 7.13. Na amostra BS a banda se encontra  $1036\text{ cm}^{-1}$  e finalmente para a amostra BQ o estiramento da ligação Si-O está em  $1034\text{ cm}^{-1}$ .

As Figuras 7.11, 7.12 e 7.13 apresentam vibrações de estiramento típicas da fase esmectítica.

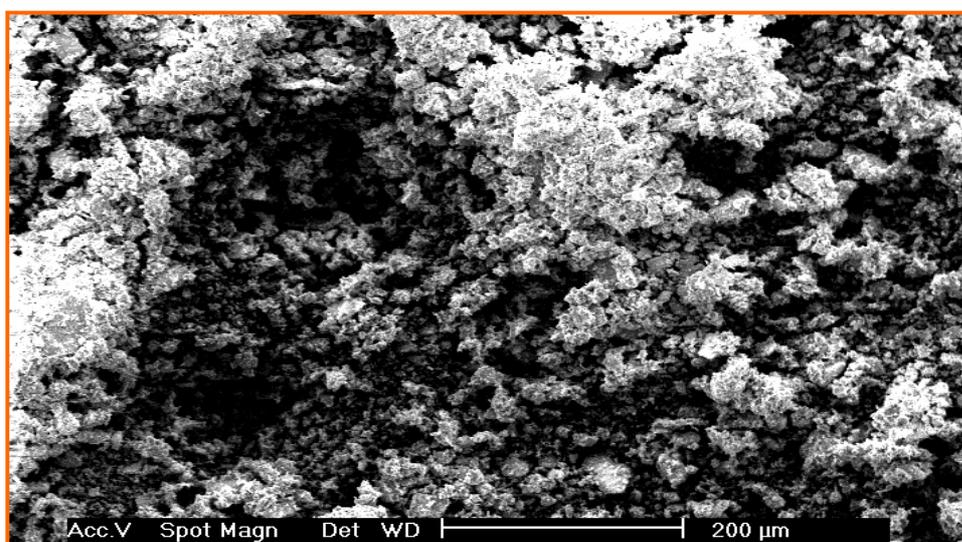
## 7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 7.14 apresenta a lâmina petrográfica da amostra representativa da bentonita natural nacional seca em estufa na temperatura de  $110\text{ °C}$  até peso constante.



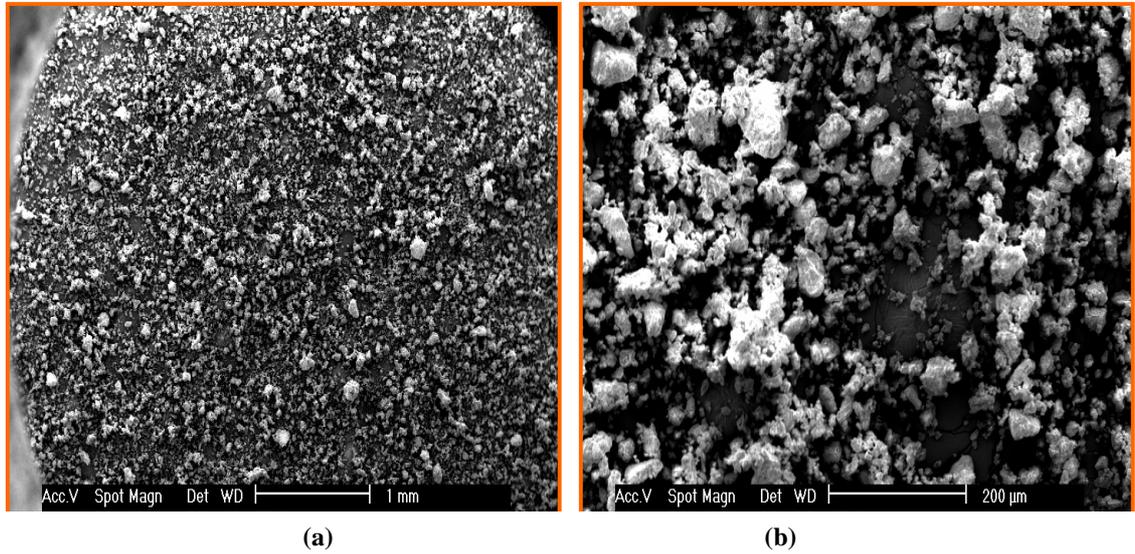
**Figura 7.14** Micrografia ampliada 20 vezes da amostra BQ

A microestrutura apresenta agrupamentos graficados por diferença de relevo. Ou seja, as amostras nesta etapa, antes do processamento com o sal quaternário de amônio, estão sendo mapeadas para após a obtenção de amostras organofílicas, possíveis mudanças de comportamento ou variações morfológicas possam ser observadas.



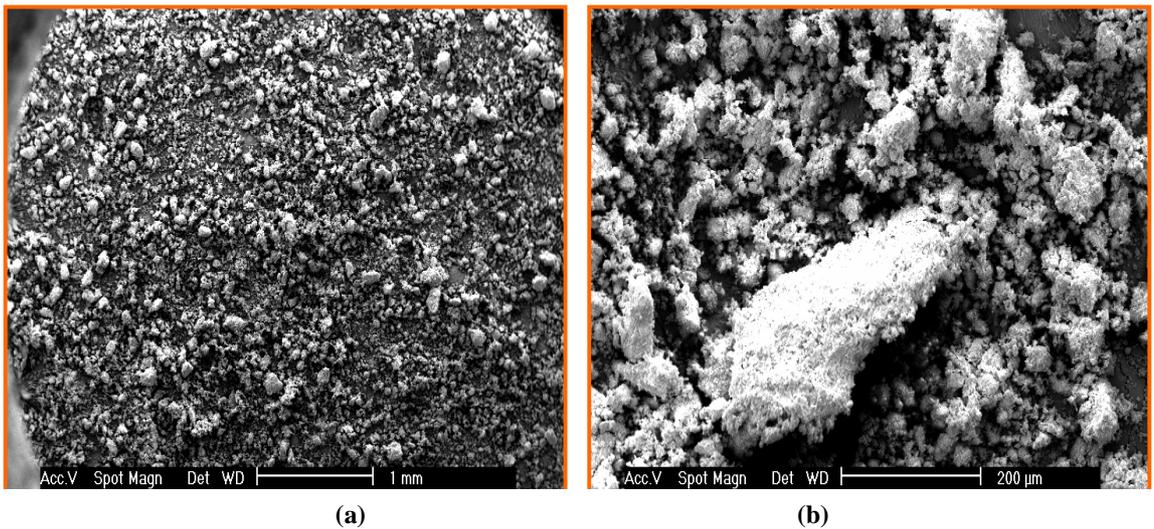
**Figura 7.15** Micrografia ampliada 120 vezes da amostra BQ.

O aspecto das amostras apresentadas nas Figuras 7.14 e 7.15 lembram um ordenamento de grãos com ramificações pontiagudas, assemelhando-se às formações sólidas de corais marinhos.



**Figura 7.16** Micrografia ampliada 20 vezes (a) e 120 vezes (b) da amostra BS.

Para as amostras BS, o estudo do relevo e textura das bentonitas tem uma aparência mais arredondada. É possível observar também a regularidade do empilhamento das camadas estruturais do argilomineral esmectítico que é o argilomineral preponderante nas bentonitas em estudo.



**Figura 7.17** Micrografia ampliada 20 vezes (a) e 120 vezes (b) da amostra BE.

Na Figura 7.17 é apresentada a micrografia por microscopia eletrônica de varredura para a amostra representativa natural de Neuquén, BE, nesta bentonita os grãos estão empilhados segundo uma regularidade que é aleatória, mas, que nas pontas, dos aglomerados, a forma predominante é arredondada. Na Figura 7.16 (a) a superfície do porta-amostra não contém grãos muito unidos; na Figura (b) se observa uma microestrutura homogênea. Os poros estão distribuídos ao longo da do volume da peça. Apresenta uma concentração maior na região localizada à esquerda da foto ampliada 120 vezes. Nesse aglomerado, as regiões de superfície apresentam inúmeros poros.

## 7.7 Densidade Real e Porosidade

O Multipicnômetro utilizado é da marca Quantachrome. Este equipamento é utilizado para medir a densidade real de amostras na forma de pó, espumas ou corpos sólidos, cujos volumes podem variar entre 5 e 135 cm<sup>3</sup> (em função das células disponíveis para alojar as amostras).

O equipamento mede, então, o volume da amostra colocada na célula, de modo que a densidade pode ser facilmente calculada dividindo-se a massa pelo valor fornecido na análise do picnômetro.

Tabela 7.6 – Resultados da Densidade Real para as amostras naturais.

A m o s t r a	d e n s i d a d e ( g / c m <sup>3</sup> )	d e n s i d a d e r e a l ( g / c m <sup>3</sup> )
B Q	1 , 3 2	1 , 3 3
	1 , 3 4	
	1 , 3 4	
B S	1 , 2 8	1 , 1 4
	1 , 0 2	
	1 , 1 3	
B E	1 , 1 4	1 , 0 6
	1 , 0 8	
	0 , 9 7	

O cálculo da Porosidade Total ( $P_T$ ) é dado através da Densidade Teórica ( $D_T$ ) e da Densidade Real ( $D_R$ ) da amostra. Porosidade é a razão entre a densidade real medida pela densidade teórica calculada. O cálculo da densidade teórica é realizado por meio da composição química em massa de cada óxido constituinte da argila na forma de pó.

A  $D_R$  nas amostras representativas de bentonita natural apresentou valores em torno de 1,17 g/cm<sup>3</sup>, sendo que a menor  $D_R$  foi encontrada na bentonita de Neuquén, BE com 1,06 g/cm<sup>3</sup> e a bentonita natural observada com maior  $D_R$  é a bentonita nacional de Quatro Barras.

Analisando o comportamento da CTC para a amostra BE, verifica-se que a amostra possui o maior valor de Capacidade de Troca de Cátions 108 meq/100g. Pela Tabela 7.1 é observado que o teor de sódio, analisado por Fluorescência de Raios X, na amostra BE é o de maior valor quando comparado às demais bentonitas em estudo. O sódio é o cátion trocável predominante na bentonita BE. Por esta razão, o  $I_F$  nesta amostra é o maior valor.

Quando analisamos as análises micrográficas por MEV da bentonita BE é possível visualizar que não se trata de uma amostra densa, pesada. Este comportamento é devido à alta porosidade calculada com dados da densidade teórica e da densidade real medida. Estes resultados somados aos resultados de capacidade de troca de cátions indicam que a amostra de bentonita BE na forma natural possui alta CTC; é predominantemente sódica pois os seus os átomos de sódio participam quase que em sua totalidade na reação de troca; possui uma superfície bastante porosa, ver Figura 7.16, por esta razão a porosidade nesta bentonita é alta.

## 7.8. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Os resultados de CLAE para as amostras de bentonita natural BQ, BS e BE estão apresentados na Tabela 7.7.

**Tabela 7.7** – Resultados da Análise de Adsorção *in vitro* para as amostras naturais.

AMOSTRAS	MICOTOXINAS	% ADSORÇÃO AMOSTRAS	% ADSORÇÃO PADRÃO LAMIC	% CONCENT. DO ADSORVENTE
BQ	Aflatoxina B <sub>1</sub>	34,05%	96,55%	0,50%
	Fumonisina B <sub>1</sub>	55,08%	67,88%	0,50%
BS	Aflatoxina B <sub>1</sub>	36,42%	96,55%	0,50%
	Fumonisina B <sub>1</sub>	<b>68,04%</b>	67,88%	0,50%
BE	Aflatoxina B <sub>1</sub>	95,08%	96,55%	0,50%
	Fumonisina B <sub>1</sub>	59,06%	67,88%	0,50%
	Zearalenona	10,46%	92,04%	0,50%

As amostras de bentonitas naturais foram testadas para que o grau de adsorção fosse medido. As argilas são naturalmente adsorventes. Inicialmente as amostras BQ, BS e BE foram

postas em contato com os poluentes orgânicos micotoxinas e foi medido o quanto as amostras de argilas podem adsorver de Aflatoxina B<sub>1</sub> e a Fumonisina B<sub>1</sub>. Esse comportamento observado na Tabela 7.7 será comparado com as amostras após o processamento com o sal quaternário de amônio cloreto de benzalcônio.

Para a bentonita nacional BQ a adsorção das micotoxinas ocorreu. O grau de adsorção para a micotoxina Fumonisina B<sub>1</sub> para a bentonita de Quatro Barras se aproximou bastante do valor de adsorção padrão adotado. Para a Aflatoxina B<sub>1</sub> a adsorção da bentonita natural BQ foi baixa.

Na bentonita de San Juan, BS, mesmo na forma natural, sem nenhum processamento químico a BS adsorveu mais a micotoxina Fumonisina B<sub>1</sub> que o padrão. Para a Aflatoxina B<sub>1</sub> o poder de adsorção da BS é baixo. O mesmo comportamento no poder de adsorção para a Aflatoxina B<sub>1</sub> se repete com as amostras de bentonita nacional BQ e a bentonita de San Juan BS.

Para a bentonita Neuquina BE, o poder de adsorção é maior para os dois tipos de micotoxinas. Para a Aflatoxina B<sub>1</sub> a adsorção alcança um número bem próximo ao padrão adotado. Fato oposto ocorreu com as argilas BQ e BS com relação a Aflatoxina B<sub>1</sub>. Para a Fumonisina B<sub>1</sub> a BE apresenta uma adsorção um pouco mais baixa que o valor de adsorção padrão.

O comportamento observado para as amostras de bentonitas naturais estudadas com relação à adsorção dos dois tipos de micotoxinas são semelhantes para duas delas. A BQ e BS não apresentaram um alto poder de adsorção para a Aflatoxina B<sub>1</sub> como apresentou a bentonita Neuquina BE. Com relação à Fumonisina B<sub>1</sub>, o grau de adsorção foi maior na BS pois ultrapassou o valor de adsorção adotado como padrão. Para as amostras BE e BQ respectivamente o poder de adsorver a micotoxina Fumonisina B<sub>1</sub> em ordem decrescente foi observado. A BE adsorve 59,06% e a BQ 55,08%.

## Capítulo 8

### Resultados e Discussões de Caracterizações Realizadas nas Amostras Bentonitas Processadas: Bentonitas Organofílicas.

#### 8.1. Análises Químicas (AQ)

A Tabela 8.1 apresenta a análise química das bentonitas processadas. Essas novas bentonitas são as bentonitas organofílicas obtidas através do processamento com o sal quaternário de amônio. A análise química das amostras organofílicas foi realizada por meio do método de Fluorescência de Raios X.

As amostras de argilas bentonitas naturais que foram submetidas ao processamento com o sal quaternário de amônio, cloreto de benzalcônio, são as amostras de argilas bentonitas obtidas e chamadas de bentonitas organofílicas. A nomenclatura para as amostras de bentonitas organofílicas obtidas neste trabalho é dada a seguir:

- a) **BQO** para a amostra representativa do grupo da bentonita nacional.
- b) **BSO** é a denominação para a amostra representativa do grupo da bentonita proveniente da Província de San Juan, Argentina e,
- c) **BEO** é o nome dado à amostra representativa do grupo da bentonita proveniente da Província de Néuquen, Argentina.

Na análise química das amostras de bentonitas organofílicas o método de fluorescência de raios X foi utilizado segundo a norma PR-CC-115. Os resultados em forma de óxidos são apresentados na Tabela 8.1.

**Tabela 8.1** – Composição química das amostras de argilas organofílicas.

CONSTITUINTES – (% Massa)	Bentonita Quatro Barras Organofílica- BQO	Bentonita San Juan Organofílica- BSO	Bentonita Neuquina Organofílica- BEO
SiO <sub>2</sub>	54,03	56,6	<b>63,18</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,48	13,8	<b>26,21</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>5,26</b>	3,3	5,19
CaO	0,43	<b>0,74</b>	0,42
Na <sub>2</sub> O	1,20	1,4	<b>1,62</b>
K <sub>2</sub> O	<b>2,80</b>	0,73	0,29
TiO <sub>2</sub>	<b>0,93</b>	0,36	<b>0,23</b>
MgO	<b>0,97</b>	0,89	<b>0,58</b>
MnO	-	0,08	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,03	0,01
Perda ao Fogo	19,85	22,09	<b>2,25</b>

Estas amostras analisadas possuem elementos como sílica, alumina, ferro, cálcio, sódio, potássio, titânio, magnésio, mangânes e fósforo. Todos em forma de óxidos.

A amostra representativa de bentonita nacional obtida organofílica, BQO, possui a maior quantidade dos óxidos de ferro, potássio, titânio e magnésio. O menor teor do óxido de silício e ausência de óxido de manganês. A amostra BQO quando comparada às demais amostra representativa das bentonitas argentinas apresenta o comportamento acima descrito.

A amostra de bentonita de San Juan processada pelo sal quaternário de amônio denominada BSO, apresenta maiores teores dos óxidos de cálcio e manganês. Em contra-partida, a alumina, o óxido de ferro e o óxido de fósforo estão em menor quantidade neste grupo de bentonita quando comparadas às demais amostras representativas organofílicas obtidas.

A amostra representativa da bentonita neuquina organofílica BEO, apresenta na sua composição teores baixos em óxidos de potássio, de titânio, de magnésio e de manganês. Em maior quantidades estão os óxidos de silício, de alumínio, e de sódio.

Dentre os três grupos de amostras representativas processadas a bentonita de Neuquén tanto na amostra natural, BE, quanto na amostra organofílica, BEO é a que registrou o menor percentual de perda ao fogo.

Observando a Tabela 8.1 para as amostras BQO e BEO os teores de óxido de cálcio demonstraram possuir um mesmo valor após o processamento com o cloreto de benzalcônio. As quantidades de óxido de cálcio para as mesmas amostras representativas de bentonitas na forma natural também foram verificadas. Na Tabela 7.1 os teores de óxido de cálcio são praticamente os mesmos.

Este comportamento indica que com a transformação das duas bentonitas naturais, BQ e BE inorgânicas, para as bentonitas obtidas BQO e BEO organofílicas, o caminho percorrido pela estequiometria de formação, com relação ao composto formado por átomos de cálcio e oxigênio, para estas amostras não foi modificado pelo tratamento com o sal quaternário de amônio. Isto é: as amostras de bentonita nacional e neuquina mantem-se com as quantidades estequiométricas de óxido de cálcio inalteradas após o processamento com a solução de sal.

Semelhantemente, o comportamento para os teores de óxido de sódio nas amostras naturais BQ e BS observados na Tabela 7.1 e na Tabela 8.1 para as amostras organofílicas BQO e BSO têm igual ocorrência, ou seja, a estequiometria de formação não é alterada para o óxido de sódio nestas duas amostras de bentonitas: nacional e sanjuanina.

As amostras foram analisadas no Laboratório de Fluorescência de Raios X no Paraná. A técnica analítica foi a espectrometria de fluorescência de Raios X- EDXRF.

## **8.2 Difração de Raios X (DRX)**

A técnica de difratometria de raios X foi utilizada neste trabalho com a finalidade de identificar as fases mineralógicas presentes nas amostras de argilas desenvolvidas e chamadas de organofílicas. Estas amostras organofílicas, obtidas por meio da ação do sal quaternário de amônio, possuem como matérias-primas básicas os três tipos de bentonitas avaliadas no capítulo sete.

O difratograma da amostra de bentonita nacional organofílica caracterizada na forma de pó, a BQO apresentado na Figura 8.1 mostra que estão presentes as fases mineralógicas da esmectita  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e com distância basal  $d=13,943 \text{ \AA}$  (JCPDS 03-0016).

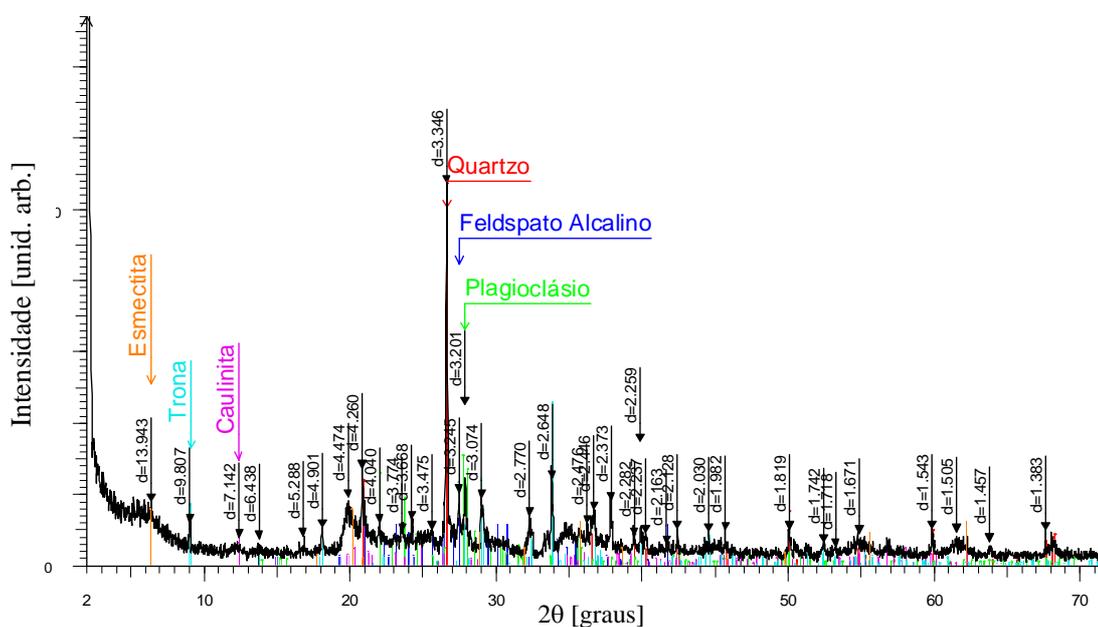


Figura 8.1 – Difratograma da amostra representativa organofílica BQO em pó.

Também encontram-se presentes a caulinita, cuja fórmula é composta pelos átomos  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , com sua distância basal  $d=7,142 \text{ \AA}$  (JCPDS 14-0164), o mineral trona  $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  com distância basal  $d=9,807 \text{ \AA}$  (JCPDS 78-1064) monoclinico, e uma albita reordenada, plagioclásio, cuja distância basal é  $d=3,201 \text{ \AA}$  (JCPDS 20-0572) e fórmula eletrônica  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ .

Traços da presença de feldspato alcalino(Kf),  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  e  $d=3,245 \text{ \AA}$  (JCPDS 10-0479) e de quartzo,  $\text{SiO}_2$ ,  $d= 3,346 \text{ \AA}$  (JCPDS 33-1161) hexagonal.

Os difratogramas que são apresentados a seguir são os das amostras representativas do grupo da bentonita de Quatro Barras organofílicas, do grupo da bentonita de San Juan organofílica e do grupo da bentonita de Neuquén organofílica respectivamente.

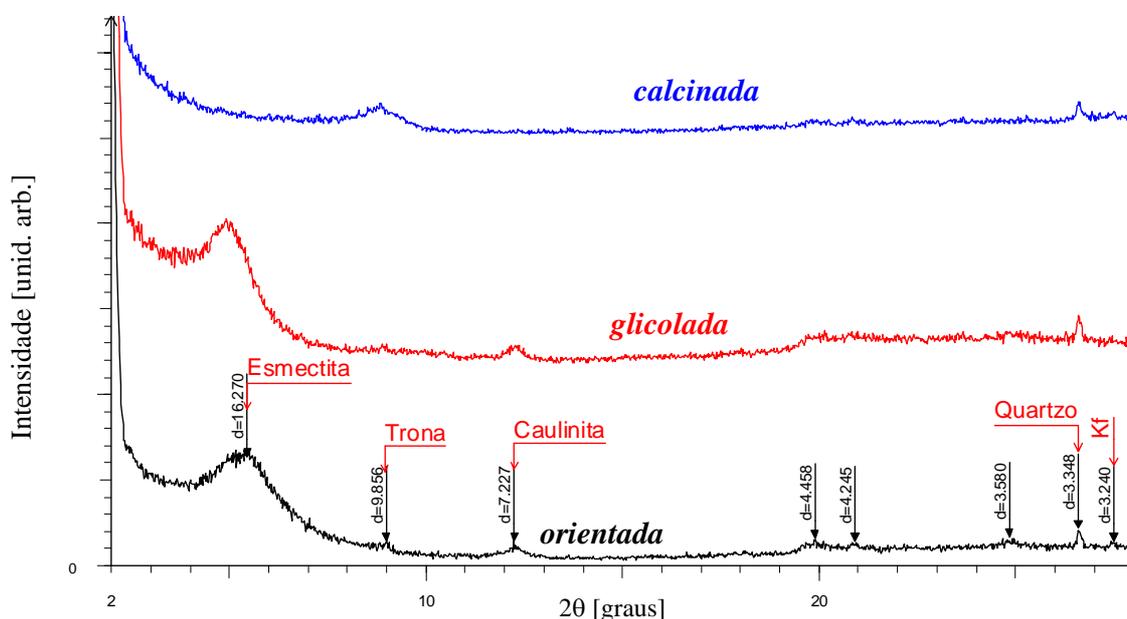


Figura 8.2 – Difratograma das curvas da amostra BQO, calcinada, glicolada e orientada..

Na figura 8.2 encontram-se presentes a caulinita, cuja fórmula  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , com sua distância basal  $d=7,227 \text{ \AA}$  (JCPDS 14-0164), o mineral trona  $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$  com distância basal  $d=9,856 \text{ \AA}$  (JCPDS 78-1064) monoclinico.

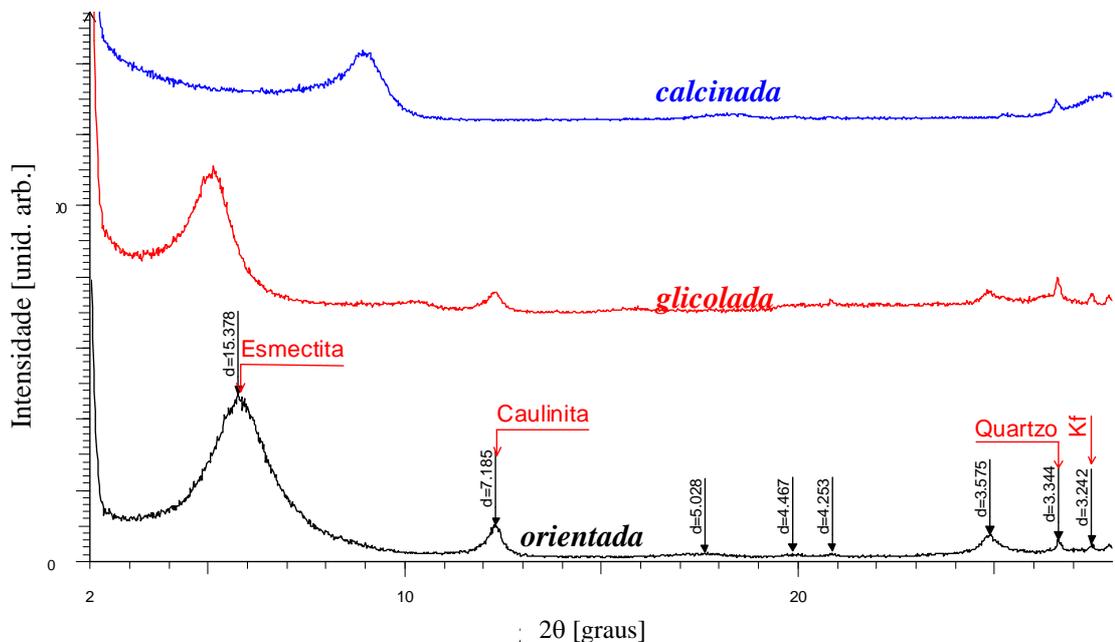
Nas curvas da Figura 8.2 estão apresentadas a amostra BQO calcinada, na curva de cor azul, na curva de cor vermelha esta apresentada a amostra glicolada e na curva de cor preta mostra a curva da amostra BQO orientada com os principais picos para comparação.

A fase cristaloquímica esmectítica permaneceu na curva orientada calcinada e se expandiu na curva orientada glicolada. A caulinita manteve o seu comportamento característico de ausência na amostra orientada calcinada em função da transformação da caulinita em metacaulinita.

Uma pequena concentração de quartzo e feldspato alcalino é observada nas curvas da amostra orientada glicolada e calcinada.

Na Figura 8.3 observa-se para a BSO organofílica orientada a presença das fases mineralógicas esmectita composta por  $\text{Si}_{3.74}\text{Al}_{2.03}\text{Fe}_{0.03}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{11}$  e com distância basal  $d=15,378 \text{ \AA}$  (JCPDS 03-0009); a caulinita,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , com sua distância basal  $d=7,185 \text{ \AA}$  (JCPDS 14-0164); o quartzo  $\text{SiO}_2$ , com sua distância basal  $d=3,344 \text{ \AA}$  (JCPDS 33-1161); e feldspato alcalino,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  e  $d=3,245 \text{ \AA}$  (JCPDS 10-0479).

O percentual de ferro nas amostras representativas processadas com o sal quaternário de amônio para o grupo da bentonita de San Juan é menor comparado ao percentual presente das amostras organofílicas apresentados na Tabela 8.1.

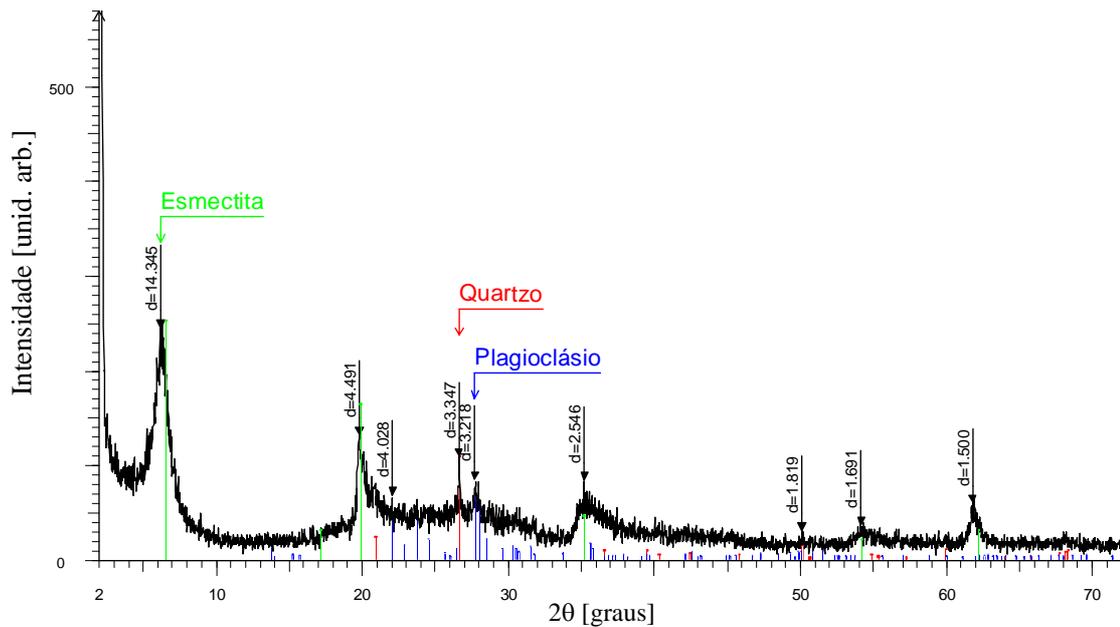


**Figura 8.3** – Difratoograma da amostra representativa da bentonita de San Juan organofílica BSO orientada, glicolada e calcinada.

A fase da esmectita é a predominante no espectro das três curvas de BSO orientadas. E o comportamento é bem característico: expande na presença do etileno glicol, e com o tratamento à  $550^\circ\text{C}$ , o pico característico perde um pouco a sua intensidade quando comparado com a curva da amostra orientada organofílica, mas, permanece.

Na fase da caulinita, o pico referente não sofreu grandes modificações com o tratamento em presença de etileno glicol, este fato justifica a presença da caulinita na curva em vermelho da Figura 8.3. No espectro da amostra orientada calcinada observa-se uma pequena

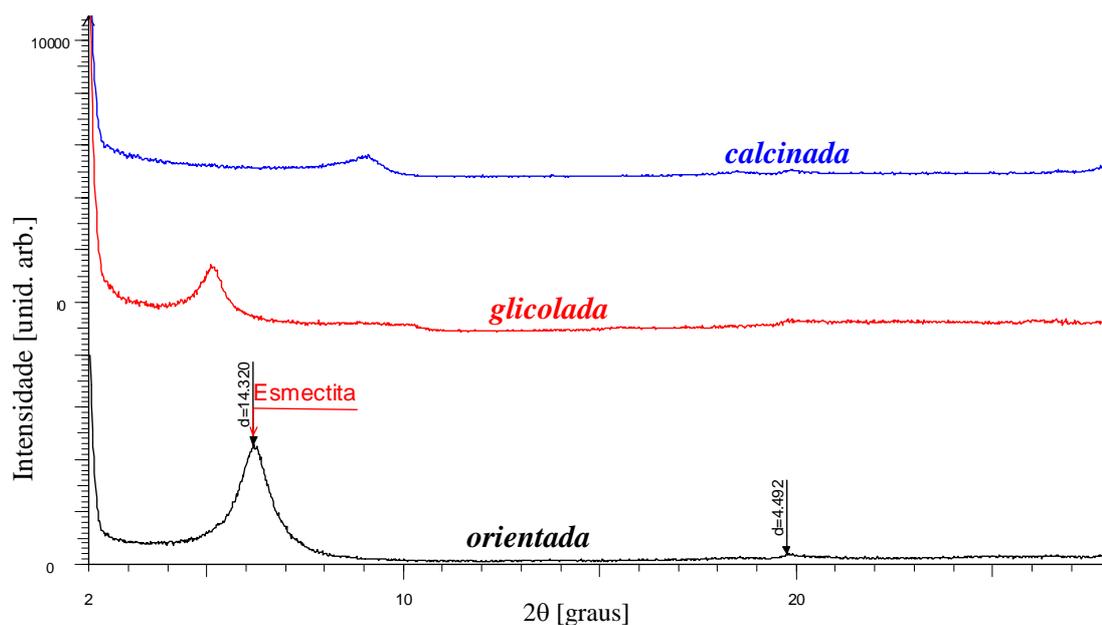
concentração de quartzo em  $d=3,344 \text{ \AA}$  e o completo desaparecimento da fase da caulinita em  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 8.4** –Difratograma da amostra representativa organofílica em pó neuquina BEO

Na Figura 8.4 observa-se para a BEO organofílica caracterizada pelo método do pó a presença das fases mineralógicas esmectita 15 A, composta por  $\text{Na}_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  com distância basal  $d=14,345 \text{ \AA}$  (JCPDS 29-1498); a albita (Plagioclásio), com sua distância basal  $d=3,218 \text{ \AA}$   $\text{Na AlSi}_3\text{O}_8$  (JCPDS 20-05102); e o quartzo  $\text{SiO}_2$ , com sua distância basal  $d=3,347 \text{ \AA}$  (JCPDS 33-1161).

As curvas da Figura 8.5 apresentam um difratograma da amostra organofílica de Neuquén BEO orientada, glicolada e calcinada.



**Figura 8.5** – Difratograma da amostra orientada representativa da bentonita neuquina BEO organofílica, glicolada e calcinada.

A bentonita BEO apresenta tanto no difratograma obtido através da metodologia do pó, Figura 8.4, quanto pelo difratograma obtido pelo método das lâminas orientadas, Figura 8.5, apresenta praticamente uma única fase cristaloquímica: A fase esmectítica.

Na amostra BEO da Figura 8.4 pode-se observar que os picos da esmectita graficados na cor verde se repetem. O pico de intensidade 100% possui  $d = 14,345 \text{ \AA}$ . Os demais se

encontram em  $d= 4,491 \text{ \AA}$ ,  $d= 2,546 \text{ \AA}$ ,  $d= 1,691 \text{ \AA}$  e  $d= 1,500 \text{ \AA}$ . Possui traços de quartzo e albita. E a ausência da caulinita.

Na Figura 8.5 o difratograma apresenta a esmectita ( $d= 14,320 \text{ \AA}$  e  $d= 4,492 \text{ \AA}$ ) como sendo a única fase cristalográfica constituinte da argila BE após tratamento com o sal quaternário de amônio cloreto de benzalcônio.

### 8.3. Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

A determinação da capacidade de troca catiônica por adsorção de azul de metileno foi realizada pelo LDCM - Laboratório de Caracterização de Materiais, SENAI<sub>CTC</sub> em Criciúma. Este ensaio está baseado na norma ASTM C 837 84.

Os resultados da Capacidade de Troca de Cátions estão apresentados na Tabela 8.2 onde são observadas o valor total da CTC para as amostras representativas das bentonitas organofílicas obtidas.

**Tabela 8.2** – Resultados das CTC das amostras representativas de bentonitas organofílicas.

AMOSTRA	CTC (meq/100g)
BQO	42,5
BSO	45
BEO	52,5

Os resultados para Capacidade de Troca de Cátions apresentados na Tabela 8.2 mostram que a amostra representativa da bentonita nacional transformada em organofílica possui 42,5 meq/100g de CTC. A amostra representativa da bentonita de San Juan organofílica apresenta uma CTC de 45 meq/100g. E a bentonita organofílica da Província de Néuquen apresenta 52,5 meq/100g.

Como apresentados na Tabela 8.2 os resultados das amostras representativas das bentonitas processadas com o sal quaternário de amônio tiveram uma modificação nos valores das CTC's. Para a amostra BEO o valor da CTC, comparando este resultado com os demais da Tabela 8.2, é o maior. Seguido da amostra BSO que também é da argentina. E por último, a amostra de bentonita organofílica que apresenta menor valor de CTC é a bentonita organofílica nacional, BQO. Seu valor é de 42,5 meq/100g.

Comparando os resultados de CTC das amostras de bentonitas naturais, Tabela 7.2, com os resultados de CTC das amostras de bentonitas organofílicas mostrados na Tabela 8.2, percebe-se que a bentonita neuquina possui a maior CTC dentre as três bentonitas naturais. O mesmo comportamento se dá para o grupo das bentonitas organofílicas. A bentonita de néuquen organofílica também possui a maior CTC das três amostras. Semelhantemente, o comportamento é idêntico para CTC com o menor resultado para a bentonita do Paraná, BQ e BQO analisado nas duas Tabelas.

Para a amostra representativa da bentonita de Neuquén, e da bentonita de San Juan, os cátions trocáveis predominantes são três. sódio, cálcio e magnésio. Dentre estes, o cátion que pode realizar mais trocas ou ser totalmente trocado é o sódio, pois sua CT, capacidade de troca, é a maior entre o grupo de cátions trocáveis para as amostras representativas BE/BEO e BS/BSO. Este comportamento de Capacidade de Troca de Cátions para as amostras das

bentonitas apresentadas nas Tabelas 7.2 e 8.2, é justificado pelo teor da presença do sódio na composição química das amostras, observe Tabela 7.1 e Tabela 8.1.

Para a amostra BE a concentração de sódio, que é o cátion trocável com maior CT - Capacidade de Troca, na composição química é 2,14% massa. Para a BEO, após o processamento com o sal quaternário de amônio, a concentração do sódio em forma de óxido medido na composição química da amostra BEO obteve um decréscimo de **24,30 pontos percentuais**. Ou seja, a presença do sódio em forma de óxido após a transformação para organofílica da amostra BEO, diminuiu para 1,62% massa. Para a amostra BS, a concentração de sódio também diminuiu com a transformação química para obtenção da BSO. A concentração de sódio medida por fluorescência dos Raios X em forma de óxido para o sódio na forma BS foi de 1,5% massa.

Pela Tabela 8.1, BSO mostrou um decréscimo de **20 pontos percentuais**, ou seja, apresenta uma concentração em forma de óxido de sódio de 1,2% massa. Para a amostra nacional de bentonita natural, Tabela 7.1, a concentração de sódio mostrou um valor de 1,3% massa. Na Tabela 8.1, a amostra BQO apresenta um pequeno decréscimo na concentração de sódio em forma de óxido de **7,69 pontos percentuais**, ou seja, a presença de sódio em forma de óxido após a transformação em organofílica para a amostra representativa de bentonita do Paraná é de 1,2% massa.

A concentração do magnésio em forma de óxido para a amostra BE na tabela 7.1 é aproximadamente três vezes mais forte que nas demais amostras representativas de bentonita. Com o processamento organofílico realizado, às novas bentonitas obtidas tiveram um decréscimo sequencial no teor de magnésio, respectivamente nas amostras **BEO 80,96 pontos percentuais** (0,573% massa); **BQO 25,38 pontos percentuais** (0,97% massa); e **BSO 11 pontos**

*percentuais* (0,89% massa). Ou seja, após o tratamento com o sal quaternário de amônio, as amostras organofílicas registraram uma diminuição no teor de magnésio como apresenta a Tabela 8.1.

Para o potássio, que em termos de CT, para as argilas as 3 argilas bentonitas representativas ocupa o terceiro lugar como cátion trocável, apresenta um comportamento oposto aos demais cátions trocáveis até agora analisados. Para o processamento com a espécie química cloreto de benzalcônio realizado nas amostras de bentonitas naturais, as amostras BE e BQ registraram um *aumento* no teor de potássio em forma de óxido quando seus valores são comparados com os valores apresentados nas Tabelas 7.1 e 8.1. A amostra BEO apresentou um acréscimo de **61,11 pontos percentuais**. Antes do processamento BE apresentava 0,18% massa passando a ter BEO 0,29% massa. A amostra BQ na sua forma natural apresentava 2,6% massa, e após transformação a BQO apresenta um teor de 2,78% massa, ou seja um acréscimo de **6,92 pontos percentuais**.

Analisando a presença do cátion trocável cálcio, podemos verificar através da Tabela 7.1 que o teor de óxido de cálcio é maior apenas na amostra representativa de bentonita de San Juan, BS, 1,2% massa. Da mesma forma, após o tratamento com o cloreto de benzalcônio, a amostra organofílica obtida BSO também apresenta o maior teor de óxido de cálcio 0,74% massa. Com a obtenção da BSO, a Tabela 8.1 demonstra que aconteceu um **decréscimo** no teor de óxido de cálcio de exatos **25 pontos percentuais**.

A tendência de comportamento dos óxidos presentes nas argilas bentonitas após a transformação química de inorgânica para orgânica é quase que igual para a relação de cátions trocáveis que estão contidos nos três grupos de bentonitas. Todas as amostras apresentam uma

tendência em diminuir o teor de cátions predominantemente trocáveis. Isto pode ser observado com os cátions de sódio, de magnésio e de cálcio para as amostras BQO, BSO e BEO.

Apenas para as amostras organofílicas BQO e BEO com relação a presença de óxido de potássio, o comportamento não foi o esperado. O cátion trocável potássio teve um acréscimo no seu teor de 6,92 pontos percentuais na amostra BQO. Na Tabela 7.1 onde os resultados apresentados para as amostras naturais registram 2,6% massa para BQ e na Tabela 8.1, o resultado apresentado é de 2,78% massa para a BQO com relação ao potássio.

Para a amostra BE que anteriormente ao processamento organofílico mostrava 0,18% massa para o potássio e após a obtenção da amostra BEO organofílica, o teor de potássio aumentou para 0,29% massa. Ou seja, para a obtenção da amostra BEO ocorreu um acréscimo de *61,11 pontos percentuais*.

## **8.4. Resultados de Inchamento**

### **8.4.1 Inchamento de Foster**

O Inchamento de Foster foi realizado no LABMAC- Laboratório de Materiais e Corrosão da Universidade Federal de Santa Catarina.

O teste foi realizado como descreve a seção 5.1 Capítulo 5 deste trabalho.

Na Tabela 8.3 estão apresentados os índices de Inchamento de Foster em água destilada para as amostras de bentonita organofílicas obtidas.

**Tabela 8.3-** Resultados do Inchamento de Foster em água para as amostras naturais.

<b>AMOSTRAS</b>	<b>Inchamento de Foster-(I<sub>F</sub>)</b>
BQO	5,0 mL/g
BSO	9,0 mL/g
BEO	12,0 mL/g

As amostras organofílicas foram testadas em água destilada para que o comportamento delas fosse observado e avaliado.

#### **8.4.2 Inchamento Volumétrico (I<sub>V</sub>)**

Os índices de Inchamento Volumétrico para as amostras representativas das bentonitas organofílicas em estudo foram realizados pelo Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais – LDCM do Centro de Tecnologia em Materiais - SENAI<sub>SC</sub>/CTC<sub>mat</sub>.

Neste método a quantidade de massa das amostras é pesada em dobro. A amostra pesa 2 gramas e a água utilizada é deionizada, sem íons. Na Tabela 8.4 os resultados das amostras organofílicas são expressos em unidades de 2g/mL.

**Tabela 8.4** Resultados do Inchamento Volumétrico ( $I_v$ ) para as amostras de bentonitas organofílicas em água.

<b>AMOSTRAS</b>	<b>Inchamento Volumétrico-<math>(I_v)</math></b>
BQO	9,0 mL/g
BSO	15,0 mL/g
BEO	18,0 mL/g

Quando submetidas a trocas catiônicas em meio aquoso, as suspensões das três amostras realizaram a permuta dos cátions orgânicos contidos na solução do sal quaternário cloreto de benzalcônio, com os cátions trocáveis das amostras que estavam disponíveis na suspensão que é comprovadamente um argilomineral esmectítico como mostram os difratogramas das amostras naturais e organofílicas deste trabalho. Os cátions trocáveis da suspensão do argilomineral esmectítico são policatiônicos, ou seja, em cada amostra há cátions como sódio, magnésio, potássio e cálcio que preferencialmente realizaram a troca dos cátions. Assim o processo de obtenção de amostras bentonitas organofílicas foi concluído.

Naturalmente as bentonitas que são argilas esmectíticas são hidrofílicas, ou seja tem afinidade com moléculas de água. Ou seja, em meio aquoso a argila adsorve sempre várias camadas de moléculas de água. Incham e tem o seu volume aumentado. Isso para quando a argila está num local limitado ou que a quantidade de água disponível também tenha um limite. Por adsorção de água continuamente, é promovido um deslocamento, melhor dizendo, um desfolhamento das partículas proporcionando as argilas esmectíticas incharem em água. Por esta razão, nas Tabelas 7.4 e 7.5, os índices de inchamento foram bastante altos. Além disso, as argilas esmectíticas com predominância no cátion sódio, ver Tabelas 7.1, 8.1, incham em água

porque são altamente hidrofílicas e adsorvem a água na forma de esferas de hidratação dos cátions  $\text{Na}^+$ .

A quantidade de água que solvata esses cátions trocáveis presentes entre as camadas 2:1 provocam a separação das camadas. As camadas antes da dispersão da argila se encontravam empilhadas em forma de bolos, aglomerados.

Os aglomerados de argilas esmectíticas quando estão dispersos, separados, fornece uma quantidade elevada do número de partículas. Isto é devido ao grande número de partículas elementares contidas nos argilominerais esmectíticos, devido também à morfologia lamelar e a anisometria. Estes aspectos serão discutidos mais detalhadamente em seções posteriores.

Em geral, as argilas organofílicas são testadas com relação ao grau de inchamento em líquidos orgânicos específicos. Pois os usos específicos para este tipo de argilas feita por encomenda geralmente são para serem a base de componentes para fluidos tixotrópicos usados para perfuração em poços de petróleo à base de óleo; também muito usada para confecção de tintas e lubrificantes.

Neste trabalho, testamos alguns líquidos orgânicos como piridina e tolueno apenas para verificar o comportamento da argila organofílica desenvolvida e comparar o os resultados da Tabelas 8.4 e 8.5. Como visto, as Tabelas mencionadas mostram os resultados de inchamento de organofílicas em água que é um solvente orgânico e o solvente universal. O comportamento esperado, um decréscimo, poderia acontecer. Mas o nível de inchamento em água não deveria aumentar pois o processamento com o sal mudou o caráter de hidrofílica para hidrofóbica.

Observamos que as amostras organofílicas comparadas às amostras naturais obtiveram o mesmo nível de inchamento através dos dois métodos,  $I_F$  e  $I_V$ , mesmo quando as massas das amostras são dobradas no inchamento volumétrico o resultado não dobrou.

Neste momento convém lembrar que o objetivo de tese é obter uma argila organofílica capaz de adsorver moléculas orgânicas poluentes como micotoxinas do tipo Aflotoxina  $B_1$  e Fumonisina  $B_1$  que possuem cadeias grandes. Estas moléculas orgânicas poluentes estão depositadas no trato gastrointestinal dos animais. E a organofílica desenvolvida será introduzida *in loco* e a adsorção se realizará no trato gastrointestinal, ou seja, na presença do suco gástrico que possui uma concentração de água na sua composição.

Os resultados que seguem explicarão alguns aspectos relevantes de todo o processo.

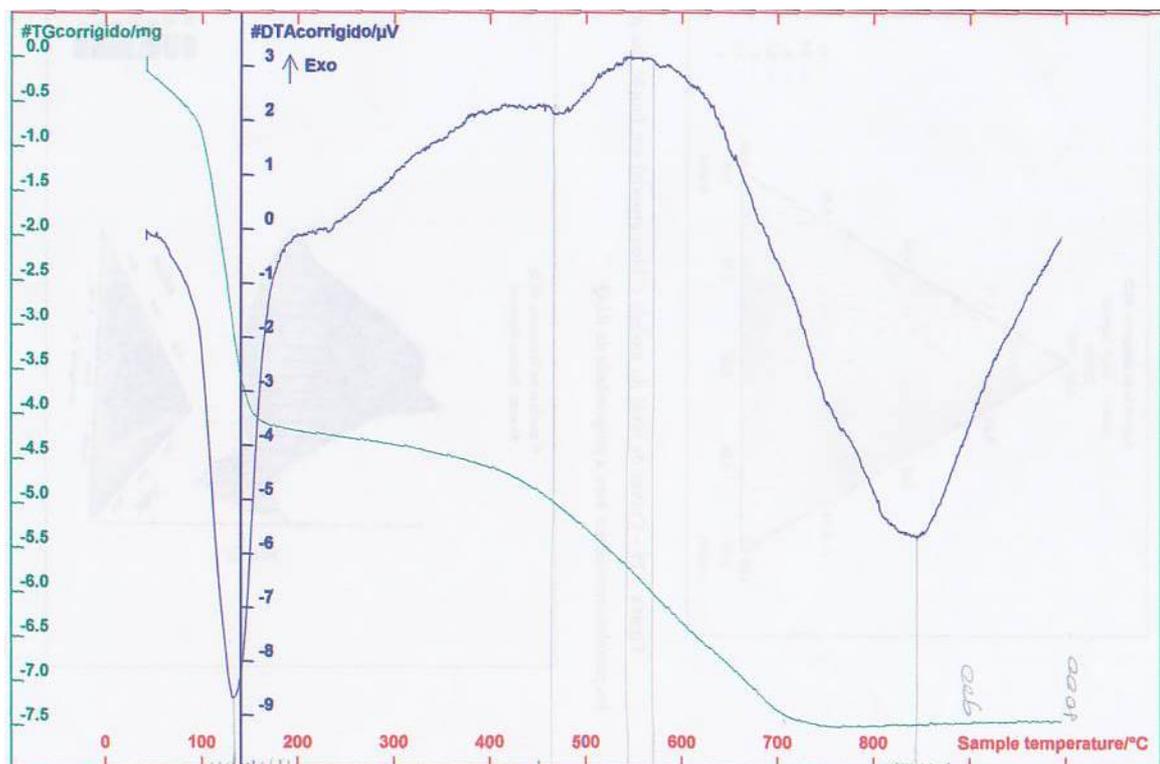
## **8.5. Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial (ATG/ATD)**

A Análise Termogravimétrica (ATG) consiste em analisar, ou seja, quantificar por meio de uma balança, o teor de massa perdido, que foi volatilizado no aquecimento da amostra organofílica a velocidade constante.

A Análise Térmica Diferencial (ATD) esta relacionada com energia. O ATD é uma técnica térmica onde a temperatura de uma amostra, quando comparada com a de um material termicamente inerte, é registrada em função do tempo, à medida que a amostra é aquecida ou resfriada, a uma velocidade constante. Temperatura diferencial é devido a reações endotérmicas e exotérmicas.

Para a amostra representativa nacional organofílica, BQO, a reação endotérmica numa faixa de temperatura de 120 a 150 °C é devido a perda de água adsorvida entre as camadas estruturais.

A forma e posição do pico dependem da natureza do cátion que foi adsorvido e também do tipo de argilomineral esmectítico. Pela Figura 8.6, como o pico formado é único e longo e está posicionado em 135 °C, segundo a literatura, existe a possibilidade do cátion potássio bem como o cátion sódio serem os cátions trocáveis presente na água adsorvida [GOMES, 1986].



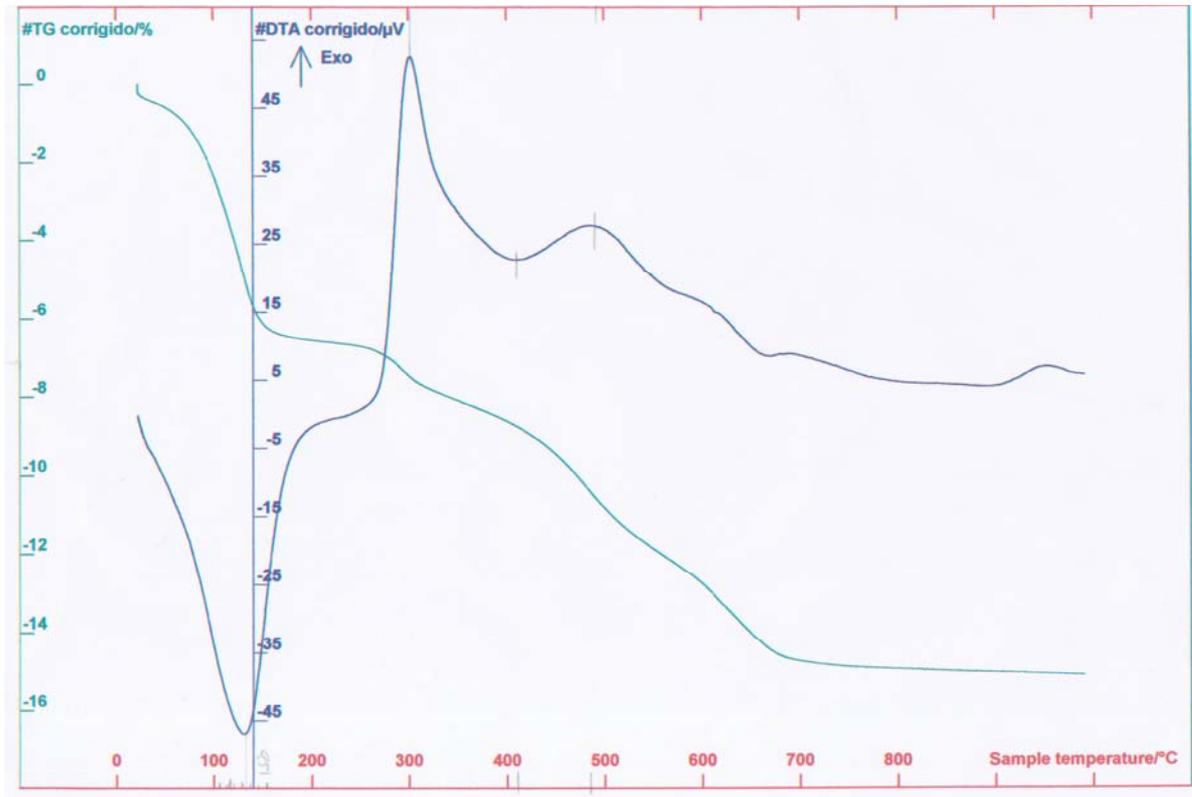
**Figura 8.6** – Análise térmica gravimétrica e análise térmica diferencial da amostra BQO.

Como apresentam as Tabelas 7.1 e 8.1, as amostras BQ e BQO, ver Figuras 7.5 e 8.6, possuem o maior percentual de ferro em forma de óxido dentre as três amostras estudadas. Mesmo após o processamento com o cloreto de benzalcônio. Segundo Souza Santos, nas esmectitas ricas em ferro o pico de perda das hidroxilas acontece entre 500 a 550 °C. Na amostra BQO um comportamento semelhante, indicando que a amostra possui uma quantidade alta em ferro é observado. Numa faixa de temperatura de 540 °C a 570 °C, é graficado um pico exotérmico [SOUZA SANTOS, 1989]. Exatamente na posição 850 °C é observado a ocorrência de um pico endotérmico. A partir dessa posição 860 °C a esmectita inicia a destruição do seu reticulado cristalino.

Observando o início da curva obtida de ATG para a amostra BQO, Figura 8.6, ela tem um comportamento de decomposição em dois estágios. Na posição inicial entre 100 e 140 °C é registrado uma queda na massa da argila.

Partindo da posição 150 °C até 400 °C a amostra se mantém com sua massa estável; e o comportamento de decomposição se repete na posição 400 °C até 720 °C quando novamente permanece estável até 1000 °C. Isso é devido ao fato da esmectita ser variável com relação ao tipo de composição química.

A segunda reação endotérmica desta bentonita ocorre em 470 °C e é ocasionada pela desidroxilação da folha octaédrica.

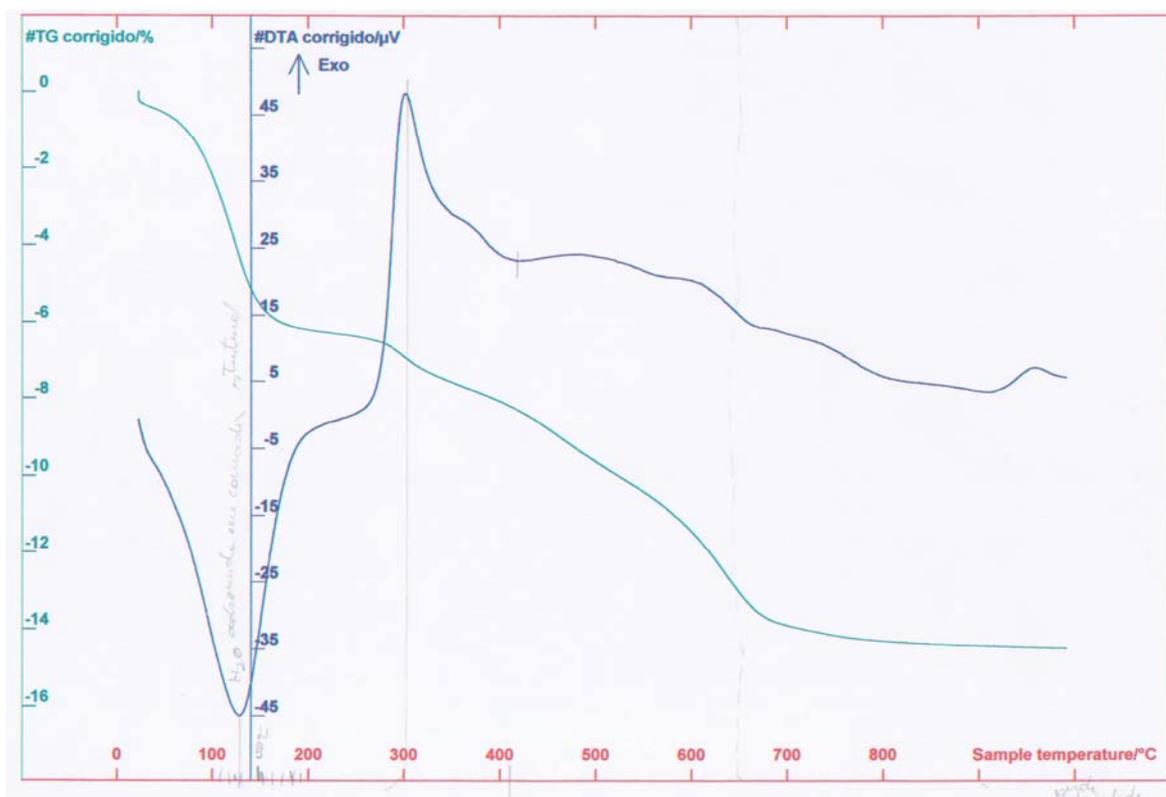


**Figura 8.7** – Análise térmica gravimétrica e análise térmica diferencial da amostra BEO.

As curvas de ATD e ATG para a amostra representativa Argentina BEO, são bem semelhantes às curvas para amostra BSO. Em 125 °C existe um pico endotérmico intenso de perda de água adsorvida pela amostra. Observando a Tabela 8.1, vemos que o teor de potássio e sódio aumentaram após o processamento com o sal quaternário de amônio.

Para a amostra BEO, Figura 8.7, o valor médio para o pico de perda de água é de 130 °C. Este pico se apresenta com uma única ponta, este fato pode ser remetido ao fato dessa amostra de bentonita possuir um teor elevado em cátions como sódio e potássio.

Como na amostra BSO, a amostra BEO apresenta um pico exotérmico exatamente na posição 300 °C. Descendo a curva de ATD para a amostra BEO é observado um pico endotérmico em 410 °C, da mesma forma ocorreu com a amostra BSO. Numa faixa de temperatura entre 500 °C e 680 °C ocorre à reação de perda do grupo OH, hidroxilas. Nesta faixa de temperatura, quando ocorrem perdas de oxidrilas na fase esmectíticas, segundo a literatura, esta esmectita possui um alto teor de ferro [SOUZA SANTOS, 1989].



**Figura 8.8** – Análise térmica gravimétrica e análise térmica diferencial da amostra BSO.

Na amostra representativa organofílica BSO, o pico endotérmico bem formado na posição 130 °C é referente a perda de água adsorvida. Isto é devido à água que foi adsorvida e intercalada entre as camadas da argila e também a água coordenada aos íons inorgânicos trocáveis [HENDRICKS et al, 1940] e aos cátions orgânicos contidos na solução do sal quaternário de amônio.

Há uma ocorrência exotérmica bem formada na posição 300 °C. Entre 400 e 700 °C ocorrem perdas de hidroxilas estruturais. A bentonita BSO é a amostra representativa que possui menor teor de alumina e de ferro dentre as amostras organofílicas. Observe Tabela 8.1 e Figura 8.8.

### **8.6 Espectrofotometria de absorção na Região do Infravermelho**

As amostras das bentonitas organofílicas representativas foram analisadas por espectrofotometria de absorção na região do infravermelho no Laboratório de Infravermelho do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para identificar o comportamento dos compostos modificados através da reação das bentonitas com o sal quaternário de amônio numa mesma concentração nas três bentonitas estudadas.

Para avaliar o comportamento da conformação das cadeias contendo as moléculas orgânicas intercaladas nas amostras de bentonitas e também para se ter uma melhor visão da estrutura entre as camadas da argila organofílica obtida é que foi usado este método de espectrofotometria do infravermelho.

A espécie química, o sal quaternário de amônio usado para transformar as bentonitas inorgânicas em bentonitas organofílicas não possui vibrações de deformação axial de N-H [SILVERSTEIN *et al.*, 1994].

Na amostra representativa da bentonita nacional organofílica BQO é observado uma absorção larga e intensa entre 2850 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  provavelmente (Figura 8.8) proveniente de deformações assimétricas e simétricas do grupo  $\text{NH}_3^+$ . Deformação angular simétrica no plano de C-H em 1467  $\text{cm}^{-1}$ . Entre 509 e 520  $\text{cm}^{-1}$  oscilações torcional do grupo  $\text{NH}_3^+$  são graficadas.

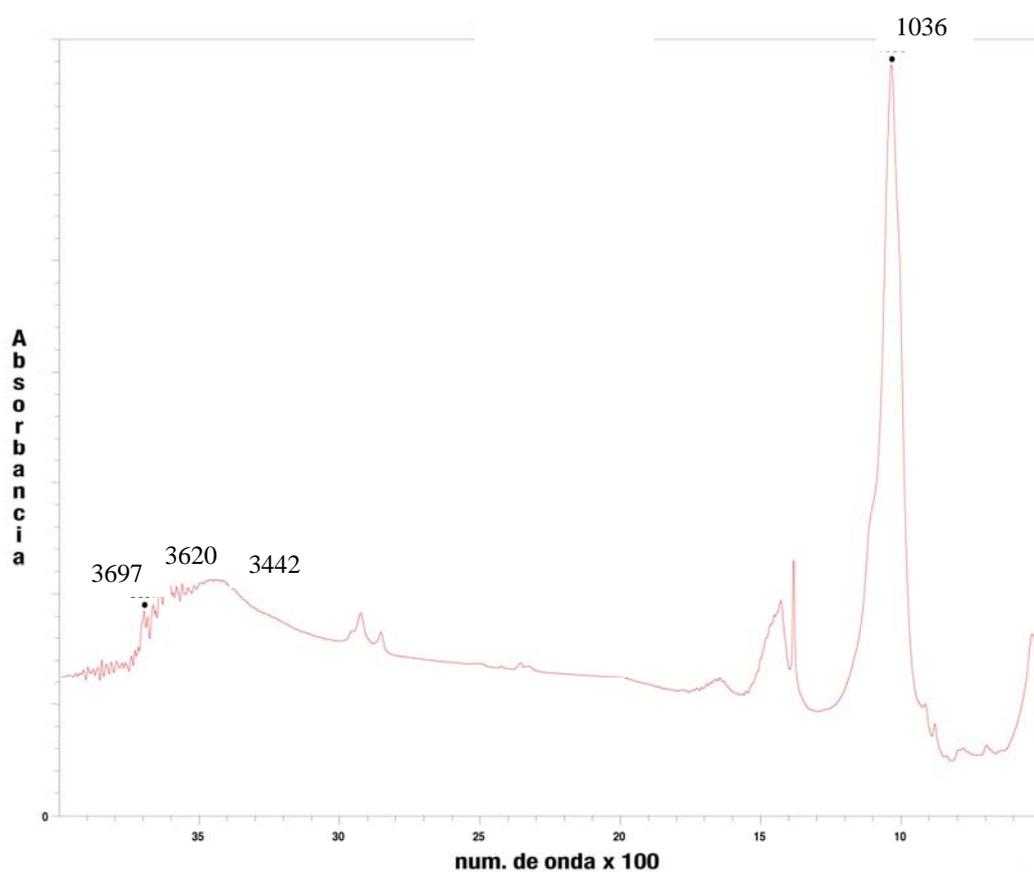
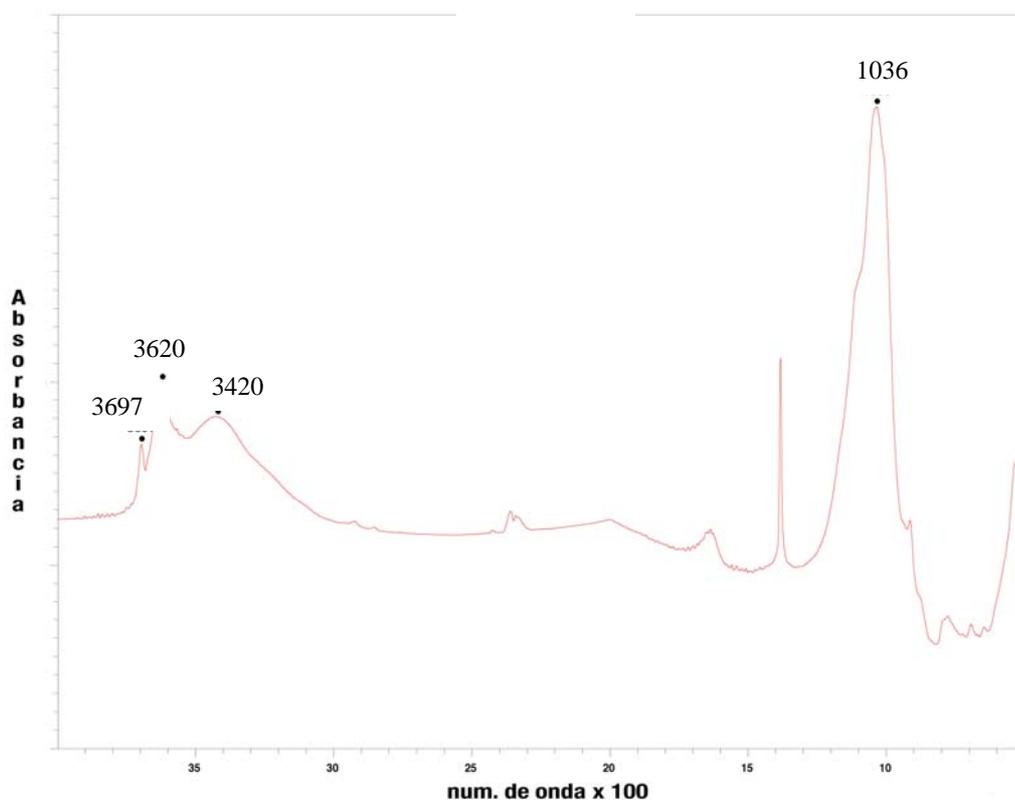


Figura 8.9 Espectro no infravermelho para a amostra BQO.

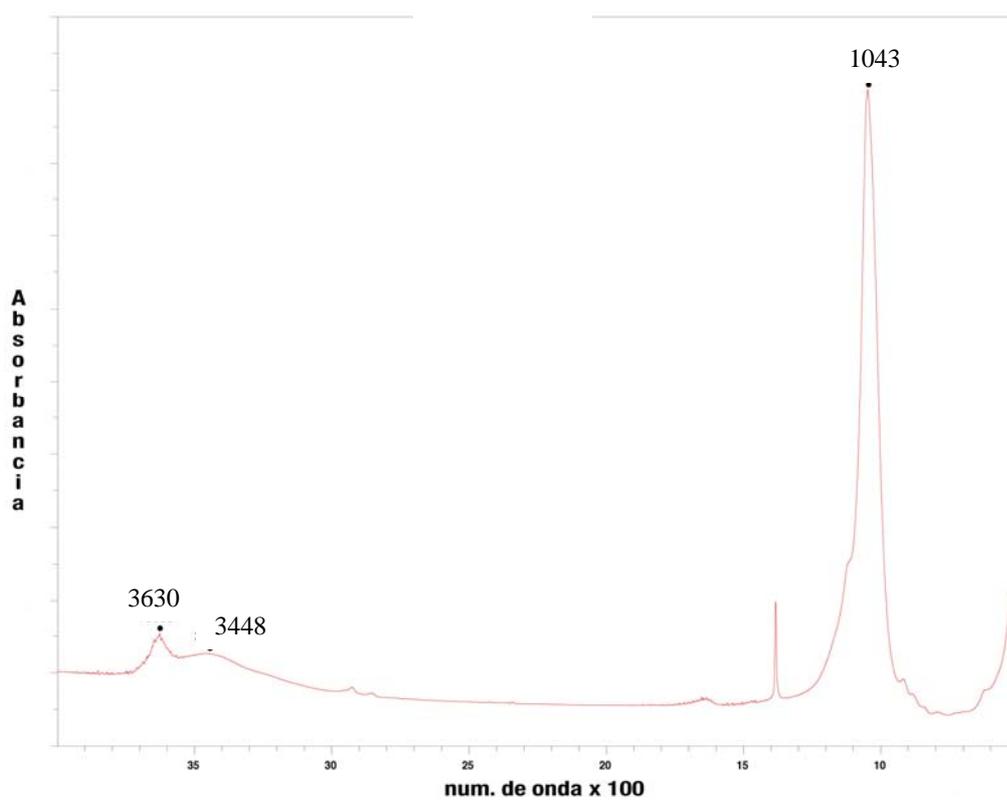
A banda ao redor de  $1470\text{ cm}^{-1}$  é devida à vibração produzida pela flexão constante,  $\delta$  ( $\text{CH}_2$ ) [VAIA *et al*, 1994].

À medida que a densidade de pacotes entre camadas aumenta, o  $\nu_{\text{AS}}$  ( $\text{CH}_2$ ) se desloca de  $2920$  a  $2850$  para a amostra BQO, veja na Figura 8.8. Para a amostra BSO, o deslocamento  $\nu_{\text{AS}}$  ( $\text{CH}_2$ ) ocorrido foi de  $2920$  a  $2890\text{ cm}^{-1}$  com intensidade de banda menor que para a amostra BQO.



**Figura 8.10** Espectro no infravermelho para a amostra BSO.

Para as três amostras de bentonitas organofílicas apresentadas em gráficos de infravermelho analisadas neste trabalho possuem bandas que se deslocam de frequências mais baixas características de conformações altamente ordenadas mais conhecidas como “all-trans”, a frequências mais altas e incrementa a largura a medida que o número de ligações desordenadas na cadeia de hidrocarbonetos aumenta



**Figura 8.11** Espectro no infravermelho para a amostra BEO.

E na amostra BEO a densidade de pacotes entre as camadas aumenta e o estiramento assimétrico  $\nu_{AS}$  ( $\text{CH}_2$ ) se desloca de 2930 a 2870  $\text{cm}^{-1}$ . Muito embora a frequência ou deslocamentos pareçam ser relativamente pequenos, eles são bastante significantes considerando que são reprodutíveis em pelo menos 0,1  $\text{cm}^{-1}$ . Geralmente a frequência e a largura dos estiramentos assimétricos  $\nu_{AS}$  ( $\text{CH}_2$ ) são sensíveis à razão de conformação e a densidade de empacotamentos das cadeias de metilenos [WEARS, 1990].

Usando como guia os deslocamentos das frequências é possível determinar o estado de fase da intercâmara. Um acréscimo na ordem de cadeias proporciona uma maior eficiência no empacotamento e intensifica o contato entre cadeias resultando em forças de Van der Waals mais coesivas entre as cadeias aumentando assim o caráter de sólido entre camadas. Contrariamente, um incremento na desordem confere um estado mais líquido [DLUHY e CORNELL, 1999].

Informações sobre a estrutura e o estado da fase se podem obter de posição e forma do modo de flexão do  $\text{CH}_2$  ( $\delta(\text{CH}_2)$ ). Como dito antes, esta banda é sensível às interações entre camadas e o arranjo conformado do pacote das cadeias com frequências variando entre uma região de 1466 e 1472  $\text{cm}^{-1}$ .

Nas amostras transformadas em organofílicas, os argilominerais esmectíticos mostram uma absorção entre 1468 e 1469  $\text{cm}^{-1}$  com baixa frequência correspondendo a mais baixa capacidade de intercâmbio. Na mais baixa densidade de empacotamento, não foram observados o alargamento e decréscimo de intensidade associado com cadeias completamente desordenadas

como nos líquidos [WEERS e SCHEUING, 1990]. A absorção observada em  $1468\text{ cm}^{-1}$  é característica de fases ordenadas aonde as cadeias são móveis enquanto mantem algum ordenamento na orientação. Um efeito similar foi observado no estado líquido cristalino de lipídios, cujo espectro também mostra uma banda em  $1468\text{ cm}^{-1}$  [WEERS e SCHEUING, 1990].

Com base no que foi indicado previamente é possível sugerir que em densidades de empacotamento baixo a intercâmara não está completamente desordenada como nos líquidos, senão que as cadeias retêm alguma orientação ou alguma ordem similar a um estado líquido cristalino. Esta afirmação está embasada pelo fato de a proximidade de largura dos estiramentos assimétricos  $\nu_{AS}(\text{CH}_2)$  para as montmorilonitas com relação ao líquido cristalino em  $2924\text{ cm}^{-1}$ , cloreto de benzalcônio em solução, e não para a frequência característica de cadeia completamente desordenada do mesmo sal em solução,  $2929\text{ cm}^{-1}$  [OKUYAMA *et al.*, 1991].

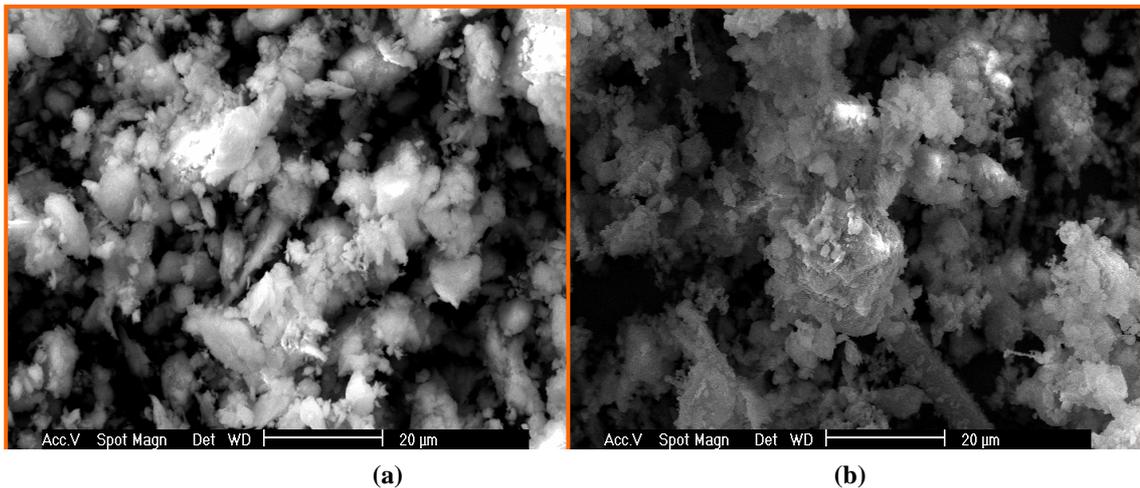
Deste modo em contraste com estados volumétricos de matéria onde a ordem posicional e orientacional das moléculas está somente ditada pelas mesmas moléculas, as moléculas intercaladas retêm alguma ordem orientacional imposta pela presença física de camadas de silicato e requerimentos de densidade de empacotamento que matêm a neutralidade de carga.

## **8.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Todas as amostras para serem caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura foram antes secas em estufa numa temperatura de  $110\text{ }^\circ\text{C}$  até peso constante da amostra. As análises

foram realizadas no Labmat – Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. Para a realização das análises, todas as amostras foram recobertas com duas camadas de ouro. Isto possibilitou um recobrimento total em todos os grãos de argila.

Na Figura 8.12 são apresentadas as microfotografias de MEV para a amostra de bentonita nacional natural BQ (a) e BQO que é a amostra de bentonita nacional organofílica. As duas fotos mostram a disposição dos grãos nas duas formas de bentonita nacional natural e organofílica com um aumento de 1000 vezes.

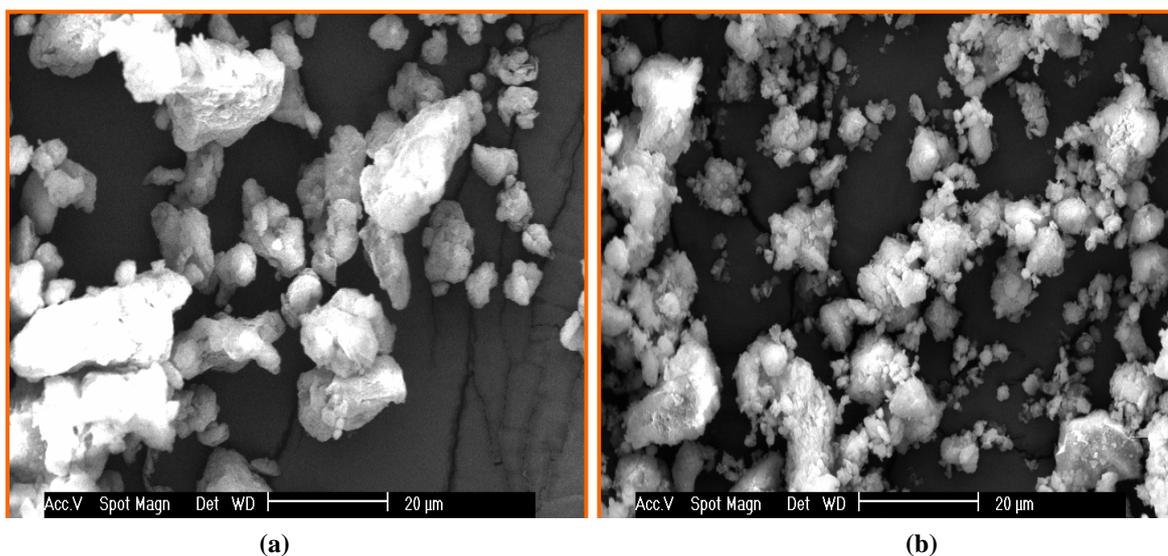


**Figura 8.12** Microfotografia ampliada 1000 vezes das amostras (a) BQ e (b) BQO.

A continuação serão mostradas as fotos obtidas com o MEV. Cada Figura da argila organofílica estará acompanhada com a respectiva Figura da mesma argila em seu estado natural. Esta distribuição das Figuras permitirá fazer uma análise mais clara das mudanças produzidas pela transformação orgânica na argila proporcionada pelos cátions orgânicos da solução do sal quaternário de amônio cloreto de benzalcônio.

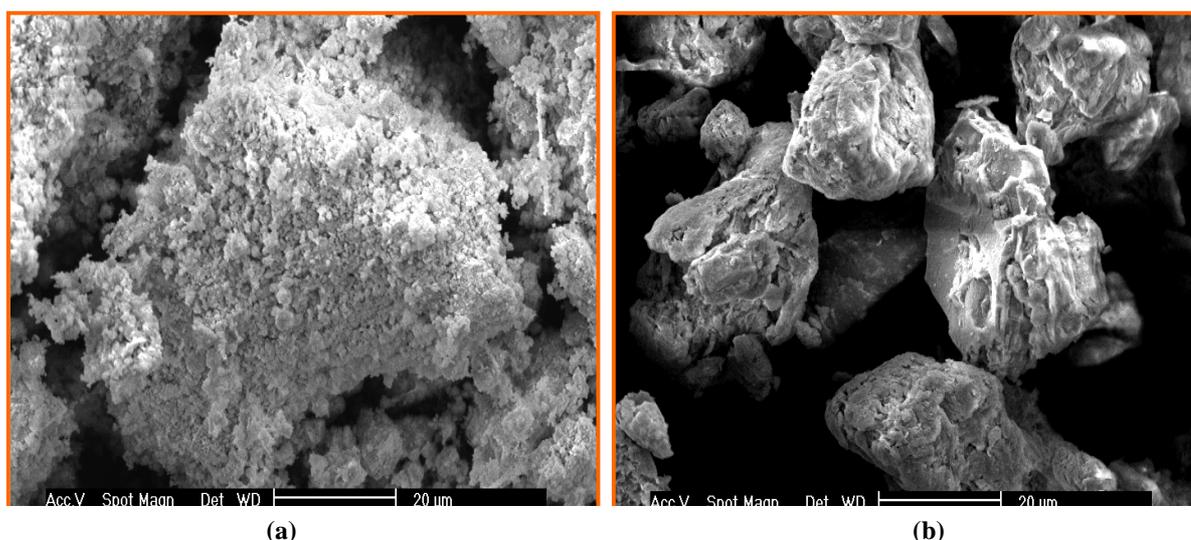
Na Figura 8.13 são apresentadas as microfotografias da caracterização de MEV para a amostra de bentonita sanjuanina natural BS (a) e BSO que é a amostra de bentonita sanjuanina transformada em organofílica. As duas fotos mostram a disposição dos grãos nas duas formas de bentonita sanjuanina natural e organofílica com um aumento de 1000 vezes.

As diferenças no compactamento dos grãos é marcante. Na amostra BS os grãos estão mais unidos, mais compactados formando superfícies com áreas maiores. Apresentam aglomerados muito finos. Após o processamento com o benzalcônio os aglomerados formados possuem áreas de menor distância entre eles.



**Figura 8.13-** Microfotografia ampliada 1000 vezes das amostras (a) BS e (b) BSO.

São apresentadas as microfotos da caracterização de MEV para a amostra de bentonita neuquina natural BE (a) e BEO que é a amostra de bentonita neuquina transformada em organofílica.



**Figura 8.14-** Microfotografia ampliada 1000 vezes das amostras (a) BE e (b) BEO.

As fotos, na Figura 8.14, mostram a disposição dos grãos nas duas formas de bentonita neuquina natural e organofílica com um aumento de 1000 vezes. As diferenças no compactamento dos grãos é caracterizada na forma de camadas delgadas e camadas mais compactas entre elas como demonstra a amostra transformada organofílica, BEO. Na amostra BE os grãos estão dispostos de uma maneira mais solta quando comparados aos da BEO. Parece existir uma sequência das partículas menores em arranjos compactos formando filmes, películas que espessura variável. Para a bentonita de Neuquén estes arranjos parecem sugerir a forma de estrelas. A literatura [SOUZA SANTOS, 1989] sugere que estas formas de estrelas

que apresentam as esmectitas, após secagem, são agregados formando aglomerados equidimensionais.

Por causa desse efeito as superfícies formadas nos ajuntamentos de grãos pressupõem áreas menores. Após o processamento com o benzalcônio os aglomerados formados possuem áreas de maior acoplamento e de melhor disposição organizacional.

## 8.7 Densidade Real e Porosidade

O Multipicnômetro utilizado é da marca Quantachrome. Este equipamento é utilizado para medir a densidade real de amostras na forma de pó, espumas ou corpos sólidos, cujos volumes podem variar entre 5 e 135 g/cm<sup>3</sup> (em função das células disponíveis para alojar as amostras).

O equipamento mede, então, o volume da amostra colocada na célula, de modo que a densidade pode ser facilmente calculada dividindo-se a massa pelo valor fornecido na análise do picnômetro.

**Tabela 8.6** – Resultados da Densidade Real para as amostras organofílicas.

A m o s t r a	d e n s i d a d e (g/c m <sup>3</sup> )	d e n s i d a d e r e a l (g/c m <sup>3</sup> )
B Q O	1,31	1,47
	1,57	
	1,53	
B S O	0	0,93
	0,94	
	0,92	
B E O	1,18	1,17
	1,22	
	1,13	

Após o processamento com o sal quaternário de amônio, cloreto de benzalcônio, nas amostras bentonitas, a  $D_R$  para as amostras pode ser medidas. Para a amostra BQO, que possui a maior densidade real  $1,47 \text{ g/cm}^3$  e consequentemente a porosidade total, que é a razão entre densidade medida, (densidade real) pela densidade teórica, será a maior dentre as amostras organofílicas. Em escala decrescente de densidade real tem-se a amostra BEO com a  $1,17 \text{ g/cm}^3$  e a amostra que apresenta menor valor de  $D_R$  é a BSO com  $0,93 \text{ g/cm}^3$ .

As amostras organofílicas obtidas tiveram resultados bem diferentes com relação à densidade real e porosidade das amostras bentonitas naturais. O sal quaternário de amônio usado reestruturou as bentonitas organofílicas de modo que antes do processamento a bentonita nacional do Paraná, BQ possuía uma menor densidade real e após tratamento com o sal, BQO, adquiriu uma maior densidade.

Maior com relação à bentonita de origem natural (BQ) e maior com relação às outras bentonitas organofílicas. Esse efeito pode ser visto através das micrografias na Figura 8.11.

A amostra BEO que apresenta uma porosidade mediana dentre as amostras é a que possui maior CTC. Na Figura 8.14 podemos observar que a BE tem um volume maior de poros distribuído na superfície da amostra que a amostra BEO. Esta apresenta muitos aglomerados onde as partículas estão organizadas numa deposição em camadas, e o contorno de cada aglomerado é geralmente pouco nítido, embaçado.

Na amostra BE, a porosidade total será mais alta que na amostra BEO. Ou seja, o tratamento com a solução de sal cloreto de benzalcônio, para esta amostra, diminuiu a porosidade total da amostra. Remetemos este comportamento ao fato da solução do sal quaternário usado ter modificado a estrutura, reorganizando os aglomerados de grãos, e o espaçamento entre eles.

Comportamento oposto ao da argila de San Juan. Na forma natural, a BS apresenta porosidade total menor; pois a densidade real tem valor 1,14 g/cm<sup>3</sup>. Após o processamento com o sal quaternário de amônio, a P<sub>T</sub> obteve um acréscimo alto, ou seja aumentou o valor da porosidade total porque a densidade real baixou para 0,93 g/cm<sup>3</sup>.

## **8.8. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)**

O método usado para analisar as amostras bentonitas naturais e organofílicas quanto o grau de adsorção foi o CLAE- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Em inglês, a sigla é HPLC. O laboratório onde as amostras foram analisadas foi o LAMIC. Está localizado na Universidade Federal de Santa Maria – UFMS e possui certificação ISO 17.025 do INMETRO.

Após a transformação organofílica nas amostras estudadas os resultados obtiveram um acréscimo substancial quando comparados com o padrão Lamic e quando as amostras são comparadas entre si.

Observe a Tabela 7.8 e 8.8 com relação a amostra do Paraná e a micotoxina aflatoxina. A amostra BQ foi submetida a avaliação *in vitro* para a AflaB<sub>1</sub> e o resultado foi bem abaixo do resultado padrão para essa micotoxina. A BQ apenas adsorveu 34.05% de AflaB<sub>1</sub>, ou seja, 64.75 menos que o valor padrão.

**Tabela 8.7** – Resultados da Análise de Adsorção in vitro para as amostras organofílicas

AMOSTRAS	MICOTOXINAS	% ADSORÇÃO ORGANOFÍLICA	% ADSORÇÃO PADRÃO LAMIC	% CONCENT. DO ADSORVENTE
BQO	Aflatoxina B <sub>1</sub>	84.05%	96.55%	0.50%
	Fumonisina B <sub>1</sub>	<b>97.22%</b>	67.88%	0.50%
BSO	Aflatoxina B <sub>1</sub>	<b>55.04%</b>	96.55%	0.50%
	Fumonisina B <sub>1</sub>	<b>75.35%</b>	67.88%	0.50%
BEO	Aflatoxina B <sub>1</sub>	<b>97.42%</b>	96.55%	0.50%
	Fumonisina B <sub>1</sub>	<b>89.03%</b>	67.88%	0.50%
	Zearalenona	35.03%	92.04%	0.50%

Após o processamento organofílico na amostra BQ, foi observado um aumento de mais de 2,467 na adsorção da amostra tratada organofílica para a AflaB<sub>1</sub> que a amostra natural.

Todas as amostras apresentaram um maior poder de adsorção após o processamento com o sal quaternário de amônio, todas sem excessão.

As amostras BQO, bentonita nacional organofílica, e a amostra BSO, bentonita da Província de San Juan, obtiveram acréscimos no poder de adsorção para os dois tipos de micotoxinas avaliadas: AflaB<sub>1</sub> e FumoB<sub>1</sub>. Para a micotoxina Aflatoxina B<sub>1</sub> o acréscimo dado a amostra pelo sal benzalcônio foi eficaz, muito embora para o padrão de adsorção adotado, o

padrão do Lamic, as amostras organofílicas para a Aflatoxina ultrapassou o valor padrão apenas para a amostra organofílica BEO. Para a micotoxina Fumonisina B<sub>1</sub>, as amostras de bentonitas tratadas com o sal quaternário de amônio obtiveram um maior poder de adsorção para esta micotoxina e, comparando com o padrão, os resultados obtidos com a metodologia de preparação das bentonitas organofílicas foram melhores, ou seja, ultrapassou o valor padrão de adsorção adotado para as três amostras de organofílicas desenvolvidas.

Na amostra BSO, a solução do sal quaternário de amônio acrescentou à amostra bentonita de San Juan um poder de adsorção para a micotoxina Aflatoxina B<sub>1</sub> de 33,82 pontos percentuais. A amostra natural BS conseguiu adsorver 36,42% dos 96,55% do padrão. Após o tratamento com o cloreto de benzalcônio, a amostra BSO adsorveu 55,04%, este valor do resultado obtido é ainda abaixo do valor padrão, mas, o resultado com o tratamento usando o cloreto de amônio foi eficaz em relação ao aumento do número de moléculas adsorvidas do poluente orgânico Aflatoxina B<sub>1</sub>.

Para a Fumonisina B<sub>1</sub>, com relação a amostra natural o acréscimo no poder de adsorção foi de 9,7 pontos percentuais. Esse resultado, ultrapassou as expectativas. A adsorção da organofílica BSO para a Fumo B<sub>1</sub> é melhor que o resultado padrão adotado. A BSO consegue adsorver 11% a mais Fumo B<sub>1</sub> que os produtos comercializados.

Para a amostra BEO os resultados são os melhores dentre as amostras estudadas nesta Tese. Com o processamento organofílico, a bentonita de Neuquén conseguiu superar o resultado padrão para os dois tipos de micotoxinas estudadas: Aflatoxina B<sub>1</sub> e Fumonisina B<sub>1</sub>. O valor do resultado padrão para a Afla é de 96,55%, a organofílica desenvolvida neste trabalho de Tese adsorve 97,42% de micotoxinas AflaB<sub>1</sub>. Ou seja, 0,9% a mais que o padrão adotado. Com relação a micotoxina Fumonisina B<sub>1</sub>, a amostra desenvolvida BEO registrou uma adsorção de

89.03%, ou seja, a BEO consegue adsorver 31 vezes mais que o padrão para a micotoxina Fumonisina B<sub>1</sub>.

Tendo em vista a superação de todas as expectativas com relação a afinidade do sal com as bentonitas e também com o poder de adsorção adquirido após o tratamento dispensado às amostras, uma outra micotoxina foi escolhida para ser testada pela amostra BEO. A micotoxina testada foi a zearalenona. O resultado da adsorção *in vitro* para a zearalenona foi de 35,03%. O padrão para este tipo de micotoxina é de 92,04% de adsorção *in vitro*.

# Capítulo 9

## Conclusões

O estudo realizado para obtenção e caracterização de argilas organofílicas para uso em alimentação animal como adsorvente inativador de micotoxinas Aflatoxina B<sub>1</sub> e Fumonisina B<sub>1</sub> permitiu concluir que:

- 1- Os três tipos de argilas estudadas constituem excelentes fontes do argilomineral montmorilonítico ou esmectítico.
- 2- As argilas usadas neste trabalho tiveram a confirmação, por meio de métodos de caracterizações, de que realmente são argilas bentonitas, ou seja, a fase cristaloquímica predominante nestas argilas é a fase esmectítica.
- 3- A bentonita nacional- BQ e a bentonita de San Juan são constituídas pelas fases cristaloquímicas esmectítica e caulinítica. A fase esmectítica é a fase predominante nestas argilas.
- 4- A bentonita de Neuquén- BE é uma bentonita constituída essencialmente pela fase esmectítica. É uma argila que contém exclusivamente como argilomineral constituinte o argilomineral esmectítico.

- 5- Não foi necessário realizar procedimentos de troca catiônica por sódio em nenhuma das amostras naturais, visto que, as argilas possuem um inchamento alto em água.
- 6- Por possuírem uma granulometria abaixo de 2  $\mu\text{m}$  as argilas estudadas nesta Tese podem ser utilizadas para processos de pilarização e para desenvolvimento de materiais nanométricos.
- 7- O procedimento de troca dos cátions inorgânicos das argilas estudadas pelos cátions orgânicos do sal quaternário de amônio cloreto de benzalcônio em solução foi obtido com sucesso.
- 8- A espécie química, cloreto de benzalcônio em solução, foi testada em 3 concentrações distintas, sendo que a melhor concentração encontrada para adsorver moléculas orgânicas como micotoxinas foi de  $2,63 \times 10^{-5}$  Molar.
- 9- As três argilas organofílicas obtidas, em nível laboratorial, foram submetidas a testes de caracterização. Em todos os testes, a estrutura da argila foi modificada pelo sal quaternário de amônio.

- 10- Demonstrou-se neste trabalho que a possibilidade de desenvolver uma argila organofílica utilizando uma concentração baixa do agente transformador, o sal quaternário de amônio, para adsorver micotoxinas é eficaz.
  
- 11- As matérias-primas são de baixo custo, a metodologia é simples, rápida e limpa. E os resultados foram comprovados pelo teste de adsorção *in vitro* realizado por meio de CLAE, que constatou que as organofílicas desenvolvidas conseguem adsorver Aflatoxina B<sub>1</sub> e Fumonisina B<sub>1</sub>.
  
- 12- Nesta pesquisa realizada foi possível demonstrar que o grave problema de intoxicação por micotoxinas em ração e grãos para alimentar animais pode ser solucionado por meio de adsorventes organofílicos.

## Capítulo 10

### SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Para sugestão de prosseguir com pesquisas neste tema, pode-se sugerir que:

- 1- Realizar testes *in vivo* com animais.
- 2- Estudar o comportamento com relação ao grau de rejeição de alguns animais referente ao adsorvente organofílico.
- 3- Estudar as argilas bentonitas estudadas nessa Tese por meio de testes com outros tipos de sais quaternários de amônio, para terem avaliadas às condições de adsorção em outros tipos de moléculas orgânicas poluentes.
- 4- Testar as amostras organofílicas desenvolvidas nessa pesquisa para serem usadas na formulação de cosméticos.

## PUBLICAÇÕES

10.1 Publicações da autora relativas ao trabalho desenvolvido e apresentado nesta Tese.

§I. Albuquerque, G. C.; Riella, H. G., Morgado, A. F., *Estudo de argilas bentonitas San Juaninas com sal quaternário de amônio*, XV COBEQ-Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba – Brasil. (2004).

§II. Albuquerque, G. C., Riella, H. G., Lazzari, M. F., Casagrande, F. R., Processamento químico de argilas esmectíticas para inativação de micotoxinas e pelotização de minério de ferro, XVI CBECIMAT-XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Porto Alegre- Brasil. (2004).

§III. Albuquerque, G. C., Riella, H. G., Processamento químico de argila bentonita com Brometo de Cetrimida, SULMAT 2004 – 2º Congresso em Ciências de Materiais do Mercosul. Joinville- Brasil. (2004).

§IV. Glêdes Cabral de Albuquerque Viotti & Humberto Gracher Riella, Characterization and Preparation of Organophilic Bentonites for Mycotoxin Adsorption, IV SBPmat – Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais. Recife- Brasil. (2005).

§V. G. C. de A. Viotti; H. G. Riella; J. A. A. Flores; Preparação de Argila Organofílica para Adsorção de Fumonisina B<sub>1</sub>, 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Blumenau-Brasil. (2006).

§VI. Glêdes Cabral de Albuquerque Viotti; Humberto Gracher Riella; Vera Lucia Monbach; Adsorción de Micotoxinas Aflotoxina B<sub>1</sub> através de una Arcilla Organofílica Brasileña, XXII-Congreso Iberoamericano de Ingeniería Química- CIIQ, Buenos Aires, Argentina. (2006). (aceito).

§VII. Viotti, G. C. de A.; Riella, H. G., Monbach, V. L., Carvalho, E. F. U.; Caracterização de Organofílica Nacional para Adsorção de Micotoxinas, 17º CBECiMat- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, Brasil. (2006). (aceito).

§VIII. Depósito de Pedido de Patente no INPI: Protocolo nº 0000220505266536. Título: “Adsorvente Organofílico e Processos de Obtenção de Adsorventes Organofílicos para Inativação de Poluentes Orgânicos”. 31 de maio de 2006, 15:33hs.

# Capítulo 11

## Referências Bibliográficas

ALBUQUERQUE, G. C. *Estudo da Ativação, Pilarização da Argila Bentonita de Cubati e Desativação do Catalisador HZSM-5/EVT*, Dissertação de Mestrado, 34, 2002.

ALBUQUERQUE, G. C., RIELLA, H. G., MORGADO, A. F. – *Estudo de argilas bentonitas San Juaninas com sal quaternário de amônio*, XV COBEQ – Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Curitiba, PR, 2004.

ALBUQUERQUE, G. C., RIELLA, H. G. – *Processamento químico de argila bentonita com brometo de cetrimida*, SULMAT- 2º Congresso em Ciências de Materiais do Mercosul. Joinville, SC, 2004.

ALBUQUERQUE, G. C., RIELLA, H. G., LAZZARI, M. F., CASAGRANDE, F. R.- *Processamento químico de argilas esmectíticas para inativação de micotoxinas e pelletização de minério de ferro*. XVI CEBECIMAT – XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Porto Alegre, RG, 2004.

ALBERS, A. P. F., MELCHIADES, F. G., MACHADO, R. et al. *A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction*. *Cerâmica*, Jan./Feb./Mar., vol.48, no.305, p.34-37. ISSN 0366-6913. 2002.

ASTM C 837-84 – Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay.

ASTM 5890 – Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Lines.

BAILEY, S. W. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee - *Clays & Clay Mineral*, 1980.

BAISORRA, N. N. ET al, *Zh. Prikl. Khim.* (Ieningrad), 40, 2838 (Synth, Pharmacol), 1967.

BATHINA, H. B. e RECK, R. A. – *Fatty Amines* – Em *Encyclopedia of Chemical Technology*, editado por KIRK, R. E. e OTMER, D. F., 3ª ed, vol. 2, New York, 1984.

BECKER, R. D. – Distribuição dos sedimentos cenozóicos na Região Metropolitana de Curitiba e sua relação com a estrutura geológica e morfológica regional. Tese de Doutorado, IG-UFRGS, 180p. 1982.

BERTIN, E. P.; *Principles and Practice of X Ray Spectrometric Analysis*. Plenum Press, New York, 1978.

BORASCHI, P., GRASSI, L., BRACCINI, G., GIGONI, R., CARTEI, F., PERRI, G., - *Occult Post-traumatic Osteochondral Changes in the Knee. Assessment with magnetic resonance*. Radiol Med. 91, 558-562, 1996.

BOSCHETTI, C., *Detectores de Infravermelho – Princípios e Caracterização – LAS- INPE- Pós-graduação*, 1999.

BRAUN, G. *Phil. Tran. R. Soc. Loud. A*. 311, 221, 1984.

BROWN, G. E BRINDLEY, G. W. Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification, (EDS. G. W. Brindley e G. Brown). *Mineralogical Society*, London, C. H. 5, 1980.

BUENO, A. W. DEGREVE, L. *Manual de Laboratório de Físico-Química*. McGraw-Hill, São Paulo, 1980.

BULLERMAN, L. B., HARTMAN, P. A., AYRES, J. C. *Aflatoxin production in meats. I. Stored meats*. Appl Microbiol. 18, 714-717, 1969. (A)

BULLERMAN, L. B., HARTMAN, P. A., AYRES, J. C. *Aflotoxin production in meats. II. Dry salamis and aged country cured hams.* Appl Microbiol. 18, 718-722, 1969. (B)

CHOJNACKI, J. ET al, *Rocz. Chem.*, 45,1997 (Cryst Struct), 1971.

CULLITY, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction.* 3ed, editora Addison-Wesley, Massachusetts, 1967.

CUMMINS, L. M. E KIMURA, E. T. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 20, 89, 1971.

DAVIS, N. D., e DIENER, U. L., *Mycotoxins: In Food and beverage mycology*, 2ed., editor. L. R. Beuchat, 517-570. New York:Van Nostrand Reinhold, 1987.

DEMATTÉ, C. L. *Bentonita: Beneficiamento e uso no Brasil.* *Cerâmica*, 26 (132), 353, 1980.

DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL – Anuário Mineral Brasileiro- Brasília, 2002.

Dicionário UNESP de português contemporâneo/Organizador Francisco S. Borba e colaboradores. São Paulo: UNESP, 2004.

DLUHY, R. A.; CORNELL, D. G., Em *Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Colloid and Interface Science*; SCHEUNG, D. R. ed, ACS Symposium Ser. 447; American Chemical Society, Washington DC, 192-207, 1990.

EDELMON, C. H. e FAVAJEE, J. C. L. Z. *Krista/log*, 102, 417, 1940.

FERNADES, P. C. C., MALAGUIDO, A., SILVA, V. A.; *O Risco das Micotoxinas* – ergomix.com/16 junho 2006.

FOSTER, M. D. – *The relation between composition and swelling in clays* – Proceedings of 3<sup>rd</sup> Nat. Conf. On Clays and Clay Minerals, NAS Pub. 395, p. 205, 1955.

GELDERBLOM, W. C. A., KRIEK, N. P. J., MARASAS, W. F. O. ET AL. *Toxicity and carcinogenicity of the Fusarium moniliforme metabolite, fumonisin B<sub>1</sub> in rats. Carcinogenesis*. 12: 1247-1251. 1991.

GOMES, C. F. – *Argilas , o que são e para que servem*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986.

GRIM, R. E. E KUBICKI, G. *Am. Miner.* 46, 1329, 1961.

GRIM, R. E. – *Bentonites* – Elsevier, Amsterdam, 1978.

GUGGENHEIM, S. E MARTIN, R. T. *Clays & Clay Mineral*, 43, 255, 1995.

HENDRICKS, S. B. *J. Geol.* 50, 276, 1942.

HESSE, P. R. *A Text Book of Soil Analysis*, p. 102-103, 1971.

HESSELTINE, C. W. *Aflotoxins and other mycotoxins*. *Health Lab Sci.* 4, 222-228, 1967.

HOFMANN, V.; ENDELL, K. E WILM, D. *Zeit. Krist.*, 86, 340, 1933.

JAY, JAMES M., *Microbiologia de Alimentos*, 6ª edição, Artmed editora, 2005.

JORDAN, 1949. APUD ALBUQUERQUE, G. C., RIELLA, H. G., LAZZARI, M. F E CASAGRANDE, F. R., *Processamento químico de Argilas Esmectíticas para Inativação de Micotoxinas e Pelotização de Minério de Ferro*, Anais do CBECIMAT 2004, Porto Alegre, Novembro 2004.

JORDAN, J. W. – *Organic Liquid Gels* – *Ibidem*, 54(8), 1196; 1950.

LAGALY, G. – *Clay-organic interactions* – *Phil. Trans. R. Soc. London.* A311, 315, 1984.

LÓPEZ, J. M. G. *Las arcillas como minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales*. Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Químicas de Zaragoza, 2000.

MACKENZIE, R. C. *Proceedings of the Eleventh National Conference on Clays and Clay Minerals*, **11**, 1963.

MARASAS, W. F. O., JASKIEWICZ, K., VENTER, F. S. ET AL. – *Fusarium moniliforme contamination of maize in oesophageal cancer areas in Transkei*. S. Afr. Med. J. 74:110-114. 1988.

MARSHALL, C. E. Z. *Krista/log*. 91, 433, 1935.

Micotoxinas não são problemas exclusivos de suínos e aves. *20/Feeding Times*, 20, (1), 1999.

MINERPAT – Minerales Patagônicos Argentinos Ltda- Boletín técnico, 2005.

MURRAY, H. H. – *Fillers and Coatings: Clay Minerals – Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, vol.3, p. 1752, Pergamon Press, Oxford, 1986.

NELSON. P. E., PLATTNER, R. D., SHACKELFORD, D. D., ET AL. – *Fumonisin B<sub>1</sub> production by Fusarium species other than F. moniliforme in section Liseola and by some related species*. Appl. Environ. Microbiol. 58:984-989, 1992.

NEWSOME, R. *Issues in International Trade: Looking to the Codex Alimentarius Commission*. Food Technology. 53 no. 6:26.

NORRICH, K. *Disc. Faraday Soc.* 18, 120, 1954.

OKUYAMA, K.; HOSO, K.; MAKI, N.; HAMATSU, H.; - *Thin Film Solids* 161-203, 1991.

PARK, D. – *The concept of Food Safety*, International Workshop on Mycotoxins. College Park, Maryland, USA, July, 2002.

Portaria N° 448, [www.mme.gov.br/ministerio/legislacao/protarias/2000/portaria%2020448-.html](http://www.mme.gov.br/ministerio/legislacao/protarias/2000/portaria%2020448-.html). 2000.

RAUSSELL-COLOM, J. A. E SERRATOSA, J. M. – *Reactions of Clay with Organic Substances- Chemistry of Clays and Clay Minerals*, NEWMAN, A.C.D: ed., Longman, Londres, 1987.

REED, B. J. H., *Electron microscopy analysis and scanning electron microscopy in geology*. New York, Cambridge University Press. 1996.

RECK, R. A. – *Quaternary ammonium compounds* – em Kirk R. E., Othmer d. F. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3<sup>rd</sup> ed. New York. J. Wiley, 1984.

REZENDE, H.; AZEVEDO, P. R.; LEAL, P. *Observatório de Políticas Urbanas e Gestão Municipal* – IPPUR/UFRJ-FASE. 2002.

ROMERO, E. G. e BARRIOS, M. S. *Las arcillas: propiedades y usos*. 1990. site: Google, data: 8 de julho 2003.

SAEED, A., *Bentonite in Animal Food- A living mineral*, *Industrial Minerals*, 49-51, July, 1996.

SALAMUNI, E.; DIRK EBERT, H. & HASUI, Y., *Morfotectônica da Bacia Sedimentar de Curitiba*. 469-478, dezembro, 2004.

Servicio Geológico Minero Argentino, INTI, *Instituto Nacional de Tecnología Minera* (TRANSCRIPCIÓN SEGEMAR– <http://www.segemar.gov.ar>). 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; e MORRILL, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5<sup>a</sup> Ed, editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1994.

SCUSSEL, V. M., *Micotoxinas em Alimentos-curso teórico-prático*, Florianópolis, 1996.

SHRINER, R. L., FUSON, R. C., CURTIN, D. Y., MORRILL T. C. *Identificação sistemática dos compostos orgânicos. Manual de laboratório*. Traduzido por Macedo, H. 6ª edição. Ed. Guanabara, Rio de Janeiro. 1983.

SOUZA SANTOS, H.; BARRAUNA, O. S.; ARAÚJO, A. R.; PÁDUA; E SOUZA SANTOS, P. *Estudos de argilas esmectíticas de Campina Grande. II Morfologia de esmectitas de diversas cores das localidades de Bravo, Lages e Jua. Cerâmica*, **27** (133), 81, 1981.

SOUZA SANTOS, P. *Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas do distrito de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba*. Tese para concurso à cátedra de química industrial de São Paulo, 1968. (Publicação do IPT N° 862, São Paulo, 1968).

SOUZA SANTOS, P. –*Ciência e Tecnologia de Argilas*- 2ª edição com colaboração de H: SOUZA E SANTOS; vol 3., editora Edgar Blucher, São Paulo, 1989.

SOUZA SANTOS, P. –*Ciência e Tecnologia de Argilas*- 2ª edição revisada e ampliada com colaboração de H: SOUZA E SANTOS; vol 2., editora Edgar Blucher, São Paulo, 1989.

SOUZA SANTOS, P. –*Ciência e Tecnologia de Argilas*- 2ª edição com colaboração de H: SOUZA E SANTOS; vol 1., editora Edgar Blucher, São Paulo, 1989.

STARK, A. A., *Mutagenicity and carcinogenicity of mycotoxins: DNA binding as a possible mode of action*. Annu. Rev. Microbiol. 34:235-262. 1980.

TEDESCO, M. J., VOLWEISS, S. J., E BHNEN, H. *Boletim Técnico n 5.*, Porto Alegre, 1985.

UNO, T. et al, *Spectrochium Acta*, part A, 1749(IR), 1968.

VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; e GIANNELIS, E. P. – *Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates*. Chem. Mater. 6-1017-1022. 1994.

VAN OLPHEN, H. -*An Introduction to Clay Colloid Chemistry*- 2ª ed., Wiley-Interscience, New York, 1977.

VELDE. B. – *Introduction to Clay Minerals-Chemistry, Originis, Uses and Environmrntal Significance*. 1ª Edição, Great Britain by the university Press, Cambridge, 1992.

VIOTTI, G. C. de A., RIELLA, H. G. – *Characterization and Preparation of Organophilic Bentonites for Mycotoxin Adsorption*. IV SBPmat – Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais. Recife, 2005.

VOLZONE, C. *Síntesis y Caracterización de Esmectitas Con Pilares de Cr (Cr-PILCs)*., Depto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, U.N.L.P. - Argentina, Tese de doutorado, outubro 1997.

[www.geocites.com](http://www.geocites.com). Data da consulta: 30-04-2004.

WEARS, J. G.; SCHEUING, D. R. – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Colloid and Interface Science*; Scheuing, D. R., Ed.ACS Symposium Ser. 447; American Chemical Society- Washington, DC, 87-122, 1990.

WEAVER, C. E. *Clays, Muds and Shales*. Elsevier, Amsterdam, 819, 1989.

WIEBE, L. A., and BJELDANES, L. F., *Fusarin C, a mutagen from Fusarium moliforme grown on corn*. – J. Food Science, 46: 1424-1426. 1981.

YOSHIZAWA, T., YAMASHITA, A., and LUO, Y. *Fumonisin occurrence in corn from high – and low-risk areas for human esophageal cancer in china*. Appl. Environ. Microbiol. 60:1626-1629, 1994.