

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

ELENICE HASS CAETANO

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE ARGILAS BENTONÍICAS

PONTA GROSSA
2015

ELENICE HASS CAETANO

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE ARGILAS BENTONÍICAS

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada, no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade

PONTA GROSSA
2015

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Caetano, Elenice Hass
C127 Caracterização mineralógica de argilas bentoníticas/ Elenice Hass Caetano. Ponta Grossa, 2015.
 92f.

 Dissertação (Mestrado em Química Aplicada - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Orientador: Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade.

 1.Esmectita. 2.Bentonita.
 3.Argilomineral. 4.Argilas. 5.DRX.
 I.Andrade, André Vitor Chaves de. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Química Aplicada. III. T.

CDD: 547

TERMO DE APROVAÇÃO

DEDICATÓRIA

ELENICE HASS CAETANO

**“CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE ARGILAS
BENTONÍICAS.”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:


Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade
UEPG/PR


Prof.ª Dr.ª Juliana Regina Kloss Weber
UTFPR /PR


Prof.ª Dr.ª Sandra Regina Masetto Antunes
UEPG/PR

Ponta Grossa, 02 de março de 2015.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente ao Mestre dos Mestres, nosso Deus criador dos céus e da Terra, aos meus pais Amarildo e Cleonice, à minha pequena irmã Jéssica, e ao meu mui amado noivo Luis Henrique.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual de Ponta Grossa pela oportunidade que me foi concedida de executar este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo fomento à pesquisa.

Aos professores do Departamento de Química e de Física pela contribuição na minha formação acadêmica.

Ao Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade pela orientação no trabalho, paciência, conselhos, pela sua disposição em atender às necessidades da ciência e por passar à mim os seus conhecimentos.

Ao Complexo de Laboratório Multiusuários (C-Labmu) pelas análises de Difração de raios X, Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear do estado sólido - ^{27}Al RMN-MAS, Microscopia Eletrônica de Varredura com Efeito de Campo concedidas para o presente trabalho.

Ao Professor Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura com Efeito de Campo MEV-FEG, bem como a disposição do seu tempo.

Ao Prof. Dr. Ruben Auccaise Estrada, pela contribuição nas análises de ^{27}Al RMN-MAS, bem como a interpretação nos resultados e disposição do seu tempo.

Aos Professores Dr. André Maurício Brinatti e Prof. Dra. Sandra Regina Masetto Antunes por terem feito parte da banca examinadora do Exame de Qualificação, pelas discussões e sugestões para este trabalho.

Ao meu mui amado noivo Luis Henrique, que muitas vezes compreendeu minha ausência, ouviu meus desabafos, enxugou minhas lágrimas e me auxiliou nas formatações necessárias.

À minha amiga irmã Cinthia, pelo companheirismo, amizade e boas risadas ao longo da minha formação acadêmica.

Às tias da limpeza que colaboraram para manter nosso ambiente de trabalho sempre limpo.

Aos colegas de laboratório.

Aos meus amigos e parentes.

E a todos que contribuíram de alguma forma em minha vida e neste trabalho.

RESUMO

Argilas são materiais naturais, terrosos, considerados finos grãos que contêm partículas com diâmetro inferior a 2 μm e, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade. São constituídas essencialmente por argilominerais (filossilicatos) e por matéria orgânica, sais solúveis, minerais como calcita, pirita, gipsita, quartzo entre outras impurezas. Bentonita, conhecida como o argilomineral mais abundante do grupo da esmectita, pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, sua estrutura cristalina é constituída por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, ambas unidas por átomos de oxigênio em comum. O grande interesse tecnológico nessa argila está ligado à sua alta capacidade de troca catiônica, intumescimento pela água e às pequenas dimensões dos cristais, cujos fatores favorecem a modificação das argilas para a descoberta de novas aplicações. Para tanto, a caracterização da argila é uma etapa primordial para aplicações tecnológicas bem como suas propriedades fundamentais como alta adsortividade, alta capacidade de troca catiônica, capacidade de inchamento e alta propriedade de barreira. No presente trabalho, foram caracterizadas quatro amostras de argilas Bentonitas de diferentes procedências, sendo duas na sua forma pura e duas organofílicas pelas respectivas técnicas: difração de raios X, fluorescência de raios X, Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear do estado sólido - ^{27}Al RMN-MAS, Microscopia Eletrônica de Varredura com Efeito de Campo. Os resultados obtidos indicaram a predominância da fase esmectita evidenciada pela alta capacidade de inchamento e alta capacidade de troca catiônica. Além disso, os resultados de DRX, FRX e FTIR também evidenciaram a predominância da fase esmectita, bem como a presença de quartzo e outros minerais. Também foi possível avaliar a presença de compostos orgânicos no espaço interlamelar das argilas organofílicas e notou-se que não houve alterações em suas estruturas cristalinas, informações estas corroboradas pelas técnicas de FTIR e ^{27}Al RMN-MAS. As micrografias obtidas por MEV-FEG puderam confirmar a irregularidade de tamanho dos aglomerados de partículas típico de bentonitas. As Caracterizações obtidas para as argilas determinaram sua composição elementar, sendo possível distinguir argilas de diferentes procedências pela quantidade de impurezas, bem como a predominância da fase esmectita. Além disso, por meio da caracterização também foi possível determinar a quantificação de suas propriedades fundamentais, e também confirmar a presença de composto orgânico no espaço interlamelar por meio do deslocamento do pico de maior intensidade do ângulo 2θ . Essas caracterizações podem ser utilizadas em benefício das áreas industriais, como farmacêutica, alimentícia, ambientais entre outras, podendo ser aprimoradas as propriedades quando bem identificadas e quantizadas.

Palavras-chaves: Esmectita; Bentonita; argilomineral; argilas; DRX; Caracterização.

ABSTRACT

Clay minerals are hydrated silicates of Aluminum, Iron and Magnesium that has lamellar structure (phyllosilicates) composed by continuous SiO_4 tetrahedral layers connected to bi and tri metals hydroxide octahedral layers. The layers are continuous and hexagonally ordered regarding to crystallographic axis a and b. The arrange of clays minerals determines the type of clay mineral as 1:1 or 2:1. The 2:1 clays minerals are divided in groups: Vermiculite, Mica, Chlorite, Saponite, Paligorskita and the Smectite group. Among the Smetectite group stands out the Bentonite, the most abundant clay mineral and that shows 2:1 phyllosilicates structure composed by two silicate tetrahedral layers and one alumina octahedral layers, both connected by oxygen atoms in common. The great technological interest in these clay results of the high cation exchange capacity, swelling by water and low size of crystals. Such properties favor the clays modification to discovery new applications. Thus, the clays minerals are an essential step for the discovery of technological applications as well as the fundamental properties of clays. In this work, were characterized four samples of clays through of X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ^{27}Al NMR-MAS and Field Emission Scanning Electron Microscopy. The obtained results indicate the predominance of Smectite phase in clays due to high swelling capacity and cation exchange observed. The predominance of Smectite phase was confirmed by XRD, XRF and FTIR, which also indicates the presence of quartz and other minerals. Were also evaluated the presence of organic compounds in the interlayer space of modified clays and was noted that have not changes in their crystalline structures, based on FTIR and ^{27}Al NMR-MAS results. The SEM-FEG micrography confirms the irregularity of cluster size, according to expect to bentonite clays. The performed characterizations for these clays minerals determine its elementary composition and makes possible distinguish the four samples according to its place of origin by the amount of impurities, as well as the prevalence of smectite phase. The characterization analysis were used to quantification of fundamental properties and to evaluated the organic compounds presence in interlayer space through of delocalization of the most intense peak in 2θ angle. The obtained results are useful for the benefit of industrial areas such as pharmaceutical, food, environmental and others, once the mineral clays properties can be improved when properly identified and quantized.

Keywords: Esmectite, Bentonite, Mineral clays; Clays; XRD; Characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura cristalina dos argilominerais. a) Grupo Tetraédrico, b) Folha Tetraédrica, c) Grupo octaédrico, d) Folha Octaédrica.	21
Figura 2 – Representação esquemática da estrutura caulinita.....	22
Figura 3 – Representação Esquemática da estrutura cristalina da Montmorilonita...	27
Figura 4 – Esquema de Troca de cátions em argilas	31
Figura 5 – Representação da difração de raios X em um cristal. 1, 2, 3 representam os feixes incidentes, enquanto que 1', 2' e 3' representam os feixes difratados.	35
Figura 6 – Tipos de Transições vibracionais observadas no Espectro de Infravermelho.	38
Figura 7 – Difratoograma obtido para a argila Pura, indicando os picos referente ao argilomineral Montmorilonita, FeOCl, quartzo e anortita e seus respectivos arquivos de informações cristalográficas (cif) Montmorilonita 9002779;FeOCl 40963; quartzo 1011172; anortita 9287.	54
Figura 8 – Difratoograma obtido para Argila Cloisite- Na^+	56
Figura 9 – Difratoogramas obtidos para as argilas Pura e Novaclay com a finalidade de comparar os picos característicos do argilomineral Montmorilonita antes e após a modificação.	58
Figura 10 – Difratoograma obtido para a argila Novaclay	59
Figura 11 – Difratoograma obtido para a argila Cloisite-A.....	60
Figura 12 – Difratoogramas obtidos para as argilas Cloisite- Na^+ e Cloisite-Am com a finalidade de comparação entre os picos característicos do argilomineral Montmorilonita antes e após a modificação.	60
Figura 13 – Espectro de Infravermelho para a argila Pura.....	64
Figura 14 – Espectro de Infravermelho obtido para a argila Cloisite- Na^+	65
Figura 15 – Espectro obtido na região do Infravermelho para a argila Novaclay	66
Figura 16 – Espectro obtido na região do Infravermelho para a argila Cloisite-AM...67	
Figura 17 – Inchamento da argila pura (a) após 24 horas de repouso; (b) Inchamento da argila pura após a agitação	68
Figura 18 – Inchamento da Argila Cloisite- Na^+ (a) após 24 horas de repouso; (b) após agitação da dispersão argilosa.	69
Figura 19 – Inchamento da argila Novaclay em Tolueno	70

Figura 20 – Inchamento da Argila Cloisite-AM em tolueno	70
Figura 21 – Resultado da CTC pelo método da Adsorção de azul de metileno para argila Pura.....	71
Figura 22 – Resultado da CTC pelo método da Adsorção de azul de metileno para argila Cloisite- Na^+	72
Figura 23 – Imagem obtida para Argila Pura (a) e Cloisite- Na^+ (b) com aumento de 100x	73
Figura 24 – Imagem Obtida para a argila Pura (a) e Cloisite- Na^+ (b) com aumento de 400x	74
Figura 25 – Imagem obtida para a argila Pura (a) e Cloisite- Na^+ (b) com aumento de 1000x O círculo em vermelho demarca o empilhamento de lamelas $d_{(001)}$	74
Figura 26 – Imagem Obtida através da Microscopia eletrônica de Varredura com Efeito de Campo-FEG para a argila Pura (a) e Cloisite- Na^+ com aumento de 2000x. O círculo em vermelho demarca o empilhamento de lamelas $d_{(001)}$	75
Figura 27 – Imagem Obtida através da Microscopia eletrônica de Varredura com Efeito de Campo-FEG para a argila Pura com aumento de 5000x. Os círculos em vermelho demarcam pequenas partículas de impurezas aderidas a superfície do aglomerado de partículas.....	75
Figura 28 – Composição Elementar obtida (EDX) obtida para a argila Pura	76
Figura 29 – Análise elementar obtida por EDX para a argila Cloisite- Na^+	76
Figura 30 – Imagem obtida para argila Novaclay (a) e Cloisite-AM (b) com aumento de 100x	77
Figura 31 – Imagem obtida para argila Novaclay (a) e Cloisite-AM (b) com aumento de 400x	78
Figura 32 – Imagem obtida para argila Novaclay (a) e Cloisite-AM (b) com aumento de 1000x	78
A Figura 33 – Imagem obtida para a argila Novaclay com aumento de 2000x	79
Figura 35 – Imagem obtida com aumento de 40 000x para a argila Cloisite-AM (a) e com aumento de 20 000x para argila Cloisite- Na^+ (b) para fim comparativo.	80
Figura 37 – Análise elementar obtida por EDX para argila Cloisite-AM	81
Figura 38 – Espectro obtido por meio da ^{27}Al RMN-MAS para a argila Pura (a) e para a argila Novaclay(b)	82
Figura 39 – Espectro de ^{27}Al RMN-MAS Obtido para as argilas pura (a) e Novaclay (b).....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Argilominerais do Grupo da Esmeclita	26
Tabela 2 – Comprimentos de onda das radiações K α observados para o elemento Cu.....	34
Tabela 3 – Regiões Espectrais da Radiação de Comprimento de na faixa do infravermelho.....	36
Tabela 4 – Condições Experimentais de difração de raios X empregadas.	46
Tabela 5 – Condições Experimentais de RMN-MAS empregadas.	47
Tabela 6 – Condições para obtenção do espectro na região do infravermelho	48
Tabela 7 – Procedimentos para a determinação da capacidade de troca catiônica das argilas.....	49
Tabela 8 – Composição química (%em peso) obtida por Fluorescência de raios X das argilas.....	51
Tabela 9 – Picos principais identificados no difratograma obtido para a argila Pura.	54
Tabela 10 – Difratograma obtido para a argila Cloisite-Na ⁺ indicando os picos seguido de seu arquivo de informação cristalográfica (ICSD) referente ao argilomineral montmorilonita, e às outras fases identificadas como FeOOH (ICSD 37159) e quartzo(200722 e 75648).	57
Tabela 11 – Modos de vibrações obtidos para a Argila Pura e Argila Cloisite-Na ⁺ e suas respectivas atribuições.	63
Tabela 12 – Modos de vibração obtidos para a Argila Cloisite-Na ⁺ denotando o átomo de Alumínio em sítio tetraédrico.	65
Tabela 13 – Comparação da distância interplanar basal das argilas	71
Tabela 14 – Capacidade de troca catiônica das argilas Pura e Cloisite-Na ⁺	72
Tabela 15 – Análise elementar por EDX para a argila Pura e Cloisite-Na ⁺	76
Tabela 17 – Análise elementar por EDX para a argila Novaclay e Cloisite-AM.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RMN – MAS	Ressonância Magnética Nuclear – <i>“Magic Angle spinning”</i>
TMS	Tetrametilsilano
MAS	Magic Angle Spinning (Rotação de ângulo Mágico)
MEV–FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura Com Efeito de Campo
EDS	Sistema de Energia Dispersiva
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DRX	Difração de raios X
FRX	Fluorescência de raios X
P.F.	Perda ao Fogo
ASTM	<i>Standart Test Method for Methylene Blue Index of Clay</i>
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
COD	Crystallography Open Database

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	16
2 – OBJETIVOS.....	19
2.1 – OBJETIVOS GERAIS	19
2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1 – CAMADA TIPO 1:1	21
3.1.1 – Grupo Caulim.....	22
3.1.2 – Grupo da Serpentina.....	23
3.2 – CAMADA TIPO 2:1	23
3.2.1 – Grupo da Vermiculita	24
3.2.2 – Grupo da Mica	24
3.2.3 – Grupo da Esmeclita	25
3.2.3.1 – Bentonita (Montmorilonita).....	26
3.2.3.2 – Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	28
3.2.3.3 – Capacidade de Inchamento	28
3.2.3.4 – Organomodificação.....	30
3.3 – TÉCNICAS UTILIZADAS	32
3.3.1 – Fluorescência de Raios X (FRX).....	32
3.3.2 – Difração de Raios X (DRX)	33
3.3.3 – FTIR Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho.....	36
3.3.4 – Microscopia eletrônica de Varredura com Emissão de Campo – (MEV–FEG)	40
3.3.4.1 – Sistema de Energia Dispersiva acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura.....	42
3.3.5 – Ressonância Magnética Nuclear – MAS.....	42
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1 – MATERIAIS.....	45
4.2 – MÉTODOS.....	45
4.2.1 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	45
4.2.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	46
4.2.3 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR–MAS (RMN–MAS).....	47

4.2.4 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRATERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	48
4.2.5 – INCHAMENTO DE FOSTER	48
4.2.6 – CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA.....	48
4.2.7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EFEITO DE CAMPO (MEV–FEG)	49
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	51
5.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	52
5.2.1 – Argilas Naturais.....	52
5.2.1.2 – Argila Pura	53
5.2.1.3 – Argila Cloisite–Na ⁺	55
5.2.2 – Argilas Modificadas.....	57
5.2.2.1 – Argila Novaclay	57
5.2.2.2 – Argila Cloisite–AM	59
5.3 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRATERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	61
5.3.1 – ARGILAS NATURAIS	61
5.3.1.2 – ARGILAS MODIFICADAS	65
5.4 – CAPACIDADE DE INCHAMENTO	67
5.5 – CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA.....	71
5.6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM FONTE DE EMISSÃO POR EFEITO DE CAMPO (MEV–FEG).....	73
5.6.1 – Argila Pura e Cloisite–Na ⁺	73
5.6.2 – Argila Novaclay e Cloisite – AM.....	77
5.7 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR–MAS DE ²⁷ AL	81
5.7.1 Argila Pura e Novaclay	81
5.7.2 – Argila Cloisite–Na ⁺ e Cloisite–AM	82
6 – CONCLUSÃO	84
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

1 – INTRODUÇÃO

As argilas são usadas pelo homem desde o primórdio de sua existência, conforme crenças religiosas acredita-se que Deus “fez o homem da terra” Genesis 2:7. Além disso, as argilas também eram usadas como matéria prima para a fabricação de objetos cerâmicos como tijolos, telhas e fornos desde a antiguidade.

Nas últimas décadas, o interesse no estudo em torno das argilas tem recebido maior atenção por parte de pesquisadores e indústrias. Este fato ganhou força devido à busca por materiais que sejam ecologicamente corretos, e com abundantes reservas mundiais, oferecendo um baixo custo. O interesse está também atrelado à composição das argilas, bem como sua estrutura e propriedades fundamentais devidamente caracterizadas. (AGUIAR *et al.*, 2002; TEIXEIRA–NETO e TEIXEIRA–NETO, 2009)

Várias são as aplicações tecnológicas encontradas para as argilas, como por exemplo, para o tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados adsorvendo íons de chumbo, cádmio, cromo, zinco, níquel e cobre.

Atualmente os processos convencionais de tratamento de efluentes (precipitação, evaporação) não são adequados para a remoção de metais pesados em concentrações muito baixas, que ainda representam malefícios para o meio ambiente. Desse modo, a capacidade de adsorção das argilas para remoção de metais pesados é apresentada como uma alternativa viável e de grande potencial para os processos convencionais, pois estudos mostram a afinidade destas para adsorção de diferentes íons de metais pesados como íons de chumbo, cádmio, cromo, zinco, níquel e cobre. (BERTAGNOLLI *et al.*, 2011)

Na agricultura um problema é encontrado em relação à lixiviação, uma vez que esta requer maiores quantidades dos herbicidas aplicadas para germinação de sementes e plantas que pode contaminar o solo e os lençóis freáticos, além de prejudicar agriculturas vizinhas. (MONQUERO *et al.*, 2008)

Com a finalidade de controlar os efeitos nocivos causados por estes produtos tóxicos, pesticidas à base de argilas são desenvolvidos para reduzir a lixiviação e volatilização de tais produtos. (NIR *et al.*, 2006)

Em muitos países onde há resíduos nucleares, as argilas são consideradas rochas hospedeiras de grande potencial para eliminação destes, ou seja, atuam como tampões para isolar os resíduos depositados em repositórios geológicos, devido a sua propriedade de barreira com comportamento a longo prazo, condutividade hidráulica baixa e sua capacidade de inchamento. (LANDAIS e ARANYOSSY, 2007; PUSCH *et al.*, 2007; DOLDER *et al.*, 2014)

As argilas também são empregadas no tratamento de água, de esgoto, além de seu emprego como carga nas indústrias de plástico, tintas, produtos farmacêuticos e veterinários a fim de aumentar o volume e modificar a propriedade desses materiais. (AGUIAR *et al.*, 2002)

Em indústrias farmacêuticas, problemas como flutuações decorrentes do uso de drogas convencionais, resultam em efeitos indesejáveis e até mesmo a falta de benefícios terapêuticos destinados ao paciente. Neste contexto as argilas são utilizadas para melhorar a solubilidade e modificar o perfil de liberação das drogas convencionais, diminuindo as flutuações. Isso é possível por meio das propriedades que as argilas possuem de interagir com as moléculas da droga seja por meio de reação de troca catiônica ou pela sua capacidade de adsorção. (RODRIGUES *et al.*, 2013)

Embora as argilas já apresentem propriedades fundamentais para tais aplicações em sua forma pura, a possibilidade de modificação química aumenta o interesse tanto industrial quanto científico. (BERTAGNOLLI *et al.*, 2011)

Uma das modificações realizadas em argilas é chamada de pilarização, que consiste na formação de pilares, por meio da intercalação e, consequente, fixação de cátions entre as lamelas das argilas. O objetivo principal dessa modificação é o aumento do espaçamento basal referente ao plano (001), bem como da área de superfície da argila, tornando esses materiais catalisadores atrativos para diversas reações. (BERTELLA e PERGHER, 2015)

Outra modificação realizada em argilas é a organomodificação. Tal processo consiste da intercalação de compostos orgânicos entre as lamelas das argilas geralmente por meio de reações de troca iônica, desse a natureza hidrofílica passa a ser hidrofóbica. (CHIU *et al.*, 2014) Atualmente, as argilas esmectitas são as preferidas para produção de nanocompósitos poliméricos

devido seu baixo custo e facilidade de intercalação de cadeias poliméricas. Uma vez estas argilas modificadas, elas apresentam melhora nas propriedades térmicas, mecânicas, de barreiras etc. (J *et al.*, 2014)

As argilas, em especial as bentoníticas, possuem grande aplicação tecnológica em vários ramos industriais como já mencionado, e, devido a isso, muitas pesquisas são realizadas quanto à caracterização desses materiais com o objetivo de obter informações estruturais e a respeito das propriedades fundamentais de argilas como, por exemplo, propriedades de barreira e adsorvidade, a quantificação da capacidade de troca catiônica e alta capacidade de inchamento, bem como informações minuciosas sobre a estrutura cristalina das argilas, visto que são por meio dessas caracterizações que são estudados agentes modificadores compatíveis com as argilas e que possam melhorar suas propriedades.

2 – OBJETIVOS

2.1 – OBJETIVOS GERAIS

Realizar a caracterização mineralógica de argilas bentoníticas, de diferentes procedências.

2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar diferentes amostras de argilas utilizando fluorescência de raios X, difração de raios X, Espectroscopia na região do Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear – MAS, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectrometria de Energia dispersiva acoplada ao MEV.

Caracterizar as amostras de modo a comparar argilas de diferentes origens na sua forma natural.

Determinar qualitativamente as impurezas contidas nas diferentes argilas bentoníticas.

Comparar capacidade de inchamento e de troca catiônica das diferentes argilas.

Analisar por meio de difração de raios X, fluorescência de raios X, Espectroscopia na região do Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear – MAS, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectrometria de Energia dispersiva acoplada ao MEV o nível de predominância do argilomineral Montmorilonita.

Verificar a interferência ou não do agente modificador na estrutura cristalina das argilas, caracterizando se houve intercalação dos compostos orgânicos no espaço interlamelar.

Observar a diferença nas morfologias dos aglomerados das partículas das argilas naturais e as morfologias após a modificação, notando se houve alterações significativas.

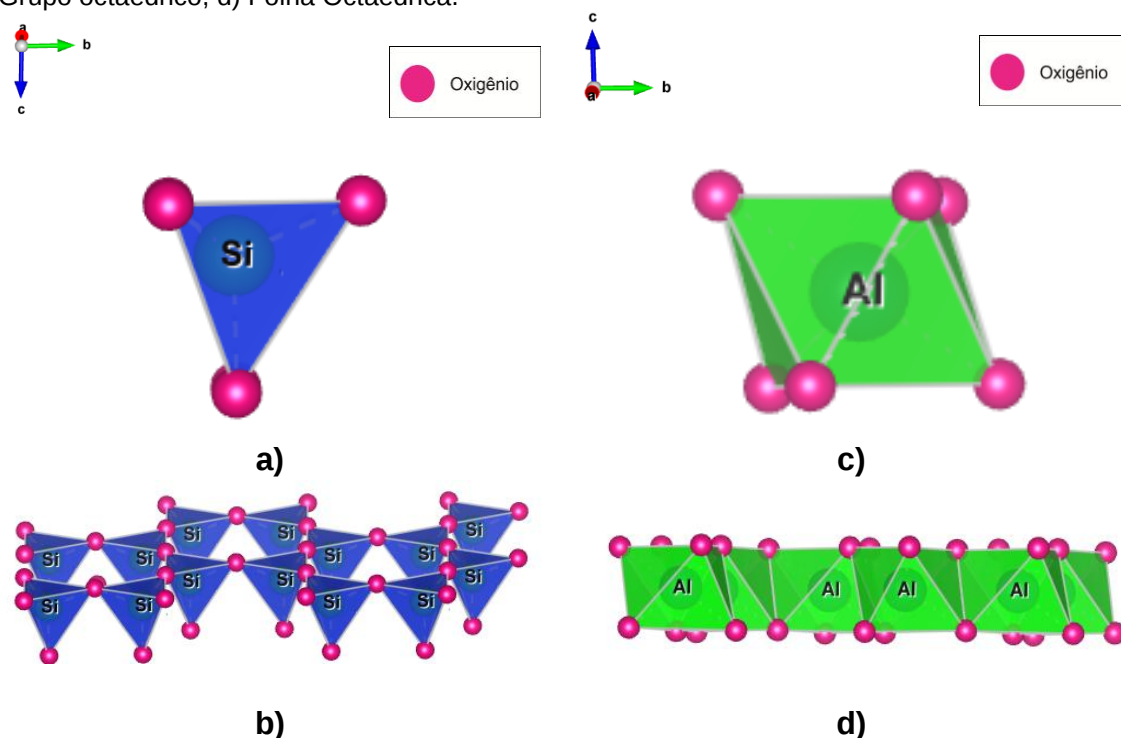
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Argilas são materiais naturais, terrosos, considerados finos grãos que contém partículas com diâmetro inferior a 2 μm e, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade. (GRIM, 1953; 1962; BARBOSA *et al.*, 2006) Tais materiais são constituídos essencialmente por argilominerais e por matéria orgânica, sais solúveis, minerais como calcita, pirita, gipsita, quartzo entre outras impurezas. (SANTOS, 1989a)

Argilominerais são silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, que tem sua estrutura cristalina lamelar constituída por folhas tetraédricas contínuas de silicatos, ordenados de forma hexagonal ligado às folhas octaédricas contínuas de hidróxidos de metais di e trivalentes. (ZENG *et al.*, 2002)

A estrutura cristalina dos argilominerais é constituída por grupos fundamentais tetraédricos e octaédricos, formados por átomos de oxigênio e íons hidroxila coordenados a pequenos cátions, principalmente Si^{4+} , Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} , Fe^{2+} nos grupos tetraédricos (Figura 1a e 1b) e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} e ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^{2+} nos grupos octaédricos (Figura 1c e 1d). As folhas são contínuas e ordenadas hexagonalmente em relação aos eixos cristalográficos a e b.

Figura 1 – Estrutura cristalina dos argilominerais. a) Grupo Tetraédrico, b) Folha Tetraédrica, c) Grupo octaédrico, d) Folha Octaédrica.



Fonte: O autor (Imagem gerada utilizando o programa Vesta a partir do arquivo 9002779.cif). Disponível em: <http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>.

A maneira pela qual os argilominerais se arranjam na estrutura cristalina é que determina os diferentes tipos de argilominerais, entre eles os argilominerais do tipo 1:1 e do tipo 2:1. Os argilominerais são classificados com base nas semelhanças em composição química e estrutura cristalina. São conhecidos vários 1:1 e 2:1, estes são subdivididos em grupos, sendo alguns descritos a seguir. (COELHO *et al.*, 2007b)

3.1 – CAMADA TIPO 1:1

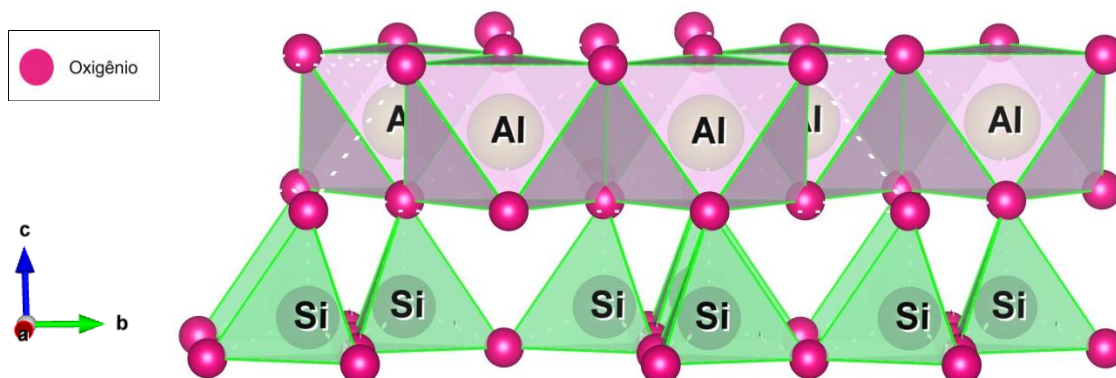
Os argilominerais do tipo 1:1 são formados pelo empilhamento de uma folha de sílica tetraédrica com uma folha de alumina octaédrica, uma sobre a outra, na direção do eixo cristalográfico c. Ambas estão ligadas entre si por um átomo de oxigênio em comum. Usualmente, nesse tipo de argilominerais, não há substituições isomórficas por cátions na estrutura cristalina devido os sítios tetraédricos do cátion serem, normalmente, todos ocupados por Si^{4+} e os sítios octaédricos serem todos ocupados por Al^{3+} ou por Mg^{2+} . (MOORE e REYNOLDS, 1997) Dentre os silicatos com camadas do tipo 1:1 existem variedades dioctaédricas onde cerca de duas das três posições da folha octaédrica da metade da cela unitária são ocupadas por cátions. Além disso,

existem variedades trioctaédricas onde três das três posições da folha octaédrica da metade da cela unitária são ocupados por cátions. Essas diferentes variedades dão origem a espécies individuais, que são subdivididas em grupos.

3.1.1 – Grupo Caulim

O argilomineral mais abundante neste grupo 1:1 é a caulinita, que sem dúvida é o filossilicato mais abundante em solos e sedimentos. A maneira pela qual as folhas octaédricas e tetraédricas estão arranjadas na estrutura cristalina desse argilomineral faz com que elas sejam contínuas na direção dos eixos cristalográficos a e b, e empilhadas umas sobre as outras em direção ao eixo c (Figura 2). Sua estrutura cristalina foi descrita por BRINDLEY e NEWMAN como triclínica. A distância interplanar basal referente ao plano (001) dessa estrutura é de 7,15 Å. (BRINDLEY e BROWN, 1980)

Figura 2 – Representação esquemática da estrutura caulinita.



Fonte: O autor (Imagem gerada utilizando o programa Vesta à partir dos arquivos 31135.cif). Disponível em: <http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>.

Em contrapartida, existem argilominerais neste grupo que são raros comercialmente, tais como a Haloisita, Diquita e Nacrita, que são encontradas em grande quantidade, porém, em um número restrito de depósitos sendo constituinte do grupo das argilas especiais. (CHITNIS e SHARMA, 1997; MOORE e REYNOLDS, 1997)

O argilomineral Haloisita apresenta uma distância interplanar basal de 7 Å (MOORE e REYNOLDS, 1997), mas pode ser encontrada na forma hidratada obtendo distância interplanar basal de 10 Å. (LEVIS e DEASY, 2002) Devido às águas intercaladas, sua estrutura contém partículas na forma tubular. Isto faz com que as tensões internas, originadas no retículo cristalino

devido ao desajuste dimensional entre as folhas tetraédricas e octaédricas, sejam reduzidas. (COELHO *et al.*, 2007a; b) Sua estrutura cristalina é semelhante à da Caulinita, mas, seu empilhamento de camadas é feito aleatoriamente ao longo das direções horizontais nos eixos cristalográficos a e b. (SETO *et al.*, 2007)

3.1.2 – Grupo da Serpentina

Outro grupo constituinte dos argilominerais do tipo 1:1 é o grupo da serpentina. Este grupo é constituído por argilominerais trioctaédricos, uma vez que todos os três sítios octaédricos são ocupados por íons magnésio ou ferro. São argilominerais geralmente grandes e apresentam um tamanho maior em relação à faixa de uma argila comum. O grupo da serpentina compreende vários argilominerais entre eles: Antigorita, Crisotila, Chamosita (Bertierina) e Cronstedita. (LUZ e LINS, 2005)

3.2 – CAMADA TIPO 2:1

A estrutura cristalina dos argilominerais do tipo 2:1 é constituída de duas folhas sílicas tetraédricas, que envolvem uma folha de alumina octaédrica, formando uma camada ou lamela 2:1.

Nessa classe de argilominerais ocorrem substituições isomórficas de átomos de silício por alumínio nas folhas tetraédricas, e de átomos de alumínio por magnésio ou ferro entre outros átomos nas folhas octaédricas. Isso faz com que sejam geradas cargas negativas, que exercem grande influência nas propriedades das argilas. Entretanto, essas cargas negativas geram um desequilíbrio elétrico nas camadas com deficiência de cargas positivas, deficiência esta equilibrada por cátions situados entre as camadas, chamados de cátions interlamelares. A quantidade de cátion necessária para manter o equilíbrio elétrico nas camadas do argilomineral é medida pela capacidade de troca catiônica (CTC). Esta propriedade é observada em vários argilominerais de camada 2:1, entretanto são encontrados valores diferentes entre as espécies de argilominerais, que podem variar de acordo com as posições dos cátions nos octaedros e também, com a origem de formação do argilomineral.

Os argilominerais de camada 2:1 são divididos em grupos, entre eles: grupo da Vermiculita, Mica, Esmeclita, Clorita, Saponita e Paligorskita.

3.2.1 – Grupo da Vermiculita

A composição dos argilominerais do grupo da vermiculita é semelhante à de um argilomineral do grupo das micas, a biotita, um tipo de argilomineral bem cristalizado. A origem do argilomineral Vermiculita está na presença de íons Fe^{2+} oxidados a Fe^{3+} na folha octaédrica, que reduz a carga da camada permitindo assim a remoção de íons K^+ e sua substituição por íons de Magnésio hidratados, localizados no espaço interlamelar, responsáveis por manter o equilíbrio na estrutura cristalina do argilomineral. (MOORE e REYNOLDS, 1997) Sendo assim, as vermiculitas apresentam capacidade de troca catiônica alta, maior que do grupo das Esmeclitas (ULTRACKI, 2004), porém, diferencia-se a limitação da expansibilidade da distância interplanar basal. (SANTOS, 1989a)

3.2.2– Grupo da Mica

O nome mica é um termo genérico empregado para nomear um grupo de aluminossilicatos complexos (ULTRACKI, 2004), pode também ser chamado de ilita. De maneira geral, a ilita ocorre em pequenas partículas misturadas com outros argilominerais e compreende variedades dioctaédricas quanto trioctaédricas, porém, é comum serem encontradas variedades dioctaédricas. (GRIM, 1953; 1962; SANTOS, 1989a; ULTRACKI, 2004)

A capacidade de troca catiônica dos argilominerais desse grupo é relativamente baixa entre 0,2 e 0,3 meq/g de argila seca e o cátion interlamelar responsável por balancear a estrutura dos argilominerais do grupo da mica é o potássio, entretanto, é encontrado em diferentes proporções dentro dos argilominerais do grupo como a biotita e a moscovita. (ULTRACKI, 2004)

3.2.3 – Grupo da Esmeclita

A fórmula estrutural dos argilominerais esmeclíticos é derivada dos argilominerais pirofilita $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ e do talco $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, onde substituições isomórficas ocorrem, principalmente, na folha octaédrica. O alumínio é substituído por silício e o magnésio, por alumínio (SANTOS, 1989a; ULTRACKI, 2004). A população de cátions nas posições octaédricas é bastante variável e os argilominerais são classificados como dioctaédricos e trioctaédricos. O grupo da Esmeclita é constituído por vários argilominerais dioctaédricos, porém os mais abundantes são a Montmorilonita, a Beidelita, e a Nontronita. Também existe uma grande variedade de argilominerais trioctaédricos esmeclíticos, entretanto os mais conhecidos são heclorita e a saponita (Tabela 1).

Os cristais dos argilominerais esmeclíticos são geralmente muito pequenos na fração de diâmetro menor que 1 μm , e são considerados muito finos. (MEUNIER, 2005) Sua estrutura cristalina é do tipo 2:1. As folhas são empilhadas nas direções dos eixos cristalográficos a e b e as camadas empilhadas umas sobre as outras na direção do eixo c. Os íons dentro das folhas estão ligados entre si por ligações fortes, consideradas iônicas, já as camadas estão empilhadas por ligações mais fracas como as forças de van der Waals e por forças eletrostáticas fracas. (ANADÃO, 2012) Devido a isso, a facilidade de introduzir moléculas de água entre as camadas dos argilominerais esmeclíticos é maior em relação a outros grupos de argilominerais.

Como mencionado existem vários argilominerais que constituem o grupo da Esmeclita, porém, dois se destacam por apresentarem maior relevância comercial: a Heclorita que é encontrada em grandes quantidades, mas, em número restrito de depósitos, e a Montmorilonita que é encontrada em grandes quantidades e possui um grande número de depósitos por todo o mundo.

Tabela 1– Argilominerais do Grupo da Esmeclita

Argilominerais do Grupo da Esmeclita	População de cátions nas posições octaédricas	Fórmula da metade da cela unitária
Montmorilonita	Dioctaédricos	$R_{0,33}^{+} (Al_{1,67}Mg_{0,33}) Si_4O_{10}(OH)_2$
Beidelita	Dioctaédricos	$R_{0,33}^{+} Al_2 (Si_{3,67} Al_{0,33}) O_{10}(OH)_2$
Nontronita	Dioctaédricos	$R_{0,33}^{+} Fe^{3+}_2 (Si_{3,67} Al_{0,33}) O_{10}(OH)_2$
Hectorita	Trioctaédricos	$R_{0,33}^{+} (Mg_{2,67} Li_{0,33}) Si_4O_{10}(OH)_2$
Saponita	Trioctaédricos	$R_{0,33}^{+} (Mg_{2,67} R_{0,33}^{3+}) Si_{3,34} Al_{0,66} O_{10}(OH)_2$

Adaptado de: (GRIM, 1962; BRINDLEY e BROWN, 1980; SANTOS, 1989a; MOORE e REYNOLDS, 1997).

3.2.3.1 – Bentonita (Montmorilonita)

Bentonita é um termo tecnológico aplicado a argilas com granulação muito fina, que apresenta tamanho de partículas variando de 0,1 µm a 2 µm de diâmetro e com tamanho médio de aproximadamente 0,5 µm. Foi descoberta em 1988 por Knight em Fort Benton, no Estado do Wyoming (EUA). (FERREIRA *et al.*, 2008)

É constituída por vários argilominerais, entre eles a clorita, caulinita, mica, illita e montmorilonita. O de maior ocorrência é a montmorilonita, em concentrações que podem variar de 60 a 95%, cuja fórmula química geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. Também denominado esmeclita, foi identificado em Montmorillon, uma cidade na região de Poitou na França. (ZENG *et al.*, 2002)

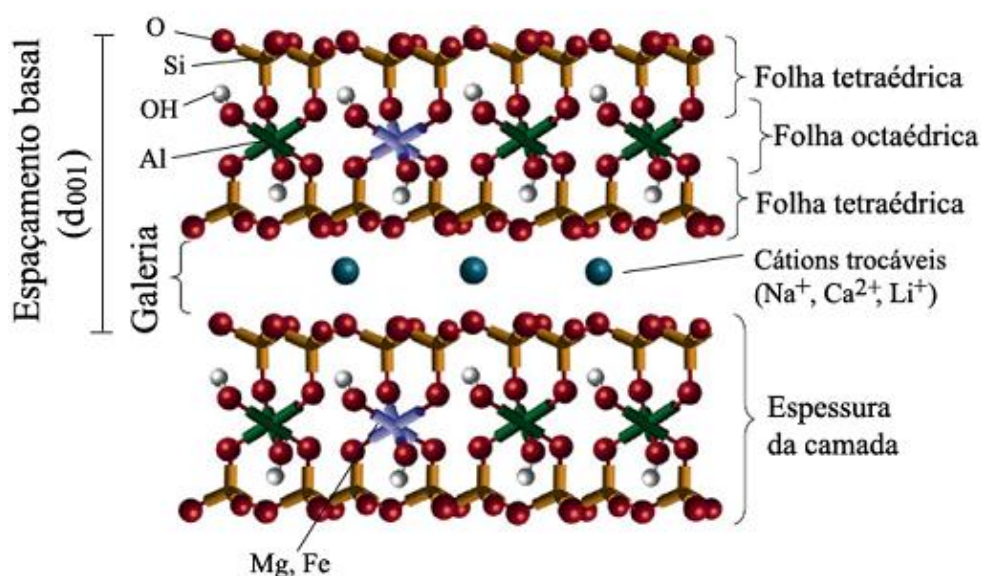
A estrutura cristalina da Montmorilonita é constituída por duas folhas de sílica tetraédrica com uma folha central octaédrica de alumina, ambas unidas entre si por um átomo de oxigênio em comum formando uma estrutura de camada do tipo 2:1.

Típico de um argilomineral esmeclítico, as folhas são contínuas em direção aos eixos cristalográficos a e b e possuem orientação dos cristais aproximadamente paralela aos planos (001), dando origem a uma estrutura laminada (Figura 3). (FERREIRA *et al.*, 2008) O empilhamento das camadas é regido por forças eletrostáticas fracas e forças de van der Waals, que dão

origem ao espaço interlamelar, ou as chamadas galerias onde se localizam os cátions trocáveis, fixos eletrostaticamente, e responsáveis por balancear a carga eletrônica da camada, uma vez que são desequilibradas por substituições isomórficas (MEUNIER, 2005).

A distância interplanar basal $d_{(001)}$ do argilomineral Montmorilonita na forma anidra é igual a 9,6 Å. (SANTOS, 1989a; ULTRACKI, 2004) Entretanto, quando intumescido com água, ocorre um aumento na distância interplanar basal para aproximadamente 13 a 15 Å (ANADÃO, 2012) sem alterar valores das reflexões $hk0$, diferente da dispersão em água como em outros argilominerais. (SANTOS, 1989a)

Figura 3 – Representação Esquemática da estrutura cristalina da Montmorilonita



Fonte: (PAUL e ROBESON, 2008)

Os argilominerais montmorilonífticos apresentam várias propriedades físicas, químicas e tecnológicas que são alteradas de acordo com a natureza do cátion presente no espaço interlamelar. (LEITE *et al.*, 2008) Esses argilominerais têm sido estudados devido propriedades tais como: baixa condutividade hidráulica, alto poder de inchamento entre as camadas e, conseqüente capacidade de vedação, alta capacidade de troca catiônica, alta afinidade com íons orgânicos e inorgânicos, alta capacidade adsorção, estabilidade mineralógica etc. (FERNÁNDEZ *et al.*, 2014)

3.2.3.2 – Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica representa uma propriedade importante dos argilominerais, uma vez que tem grande influência sobre as propriedades físico-químicas e tecnológicas das argilas. Caracteriza-se por uma difusão de duplo sentido onde cada equivalente de um íon adsorvido pelo argilomineral provoca a libertação de um equivalente cátion trocável.

Os cátions trocáveis são responsáveis por balancear cargas negativas surgidas das substituições isomórficas na estrutura cristalina e das ligações quebradas nas arestas dos cristais. Nos argilominerais Esmeclíticos, entre as camadas, no espaço denominado galeria, oriunda do empilhamento das camadas regido por forças eletrostáticas fracas e por forças de van der Waals, estão fixados 80% dos cátions trocáveis responsáveis por balancear a carga negativa surgida de substituições isomórficas da estrutura cristalina e 20 % fixados nas superfícies laterais. (LEITE *et al.*, 2008; ANADÃO, 2012)

O excesso de carga negativa da argila e a capacidade de troca catiônica são quantificados pela CTC e é expressa em milequivalentes do cátion por 100g de argila. (COELHO *et al.*, 2007b; a; LEITE *et al.*, 2008; ANADÃO, 2012)

A capacidade de troca catiônica dos argilominerais bentoníticos varia de 80 a 150meq/100g de argila, sendo um valor considerado alto comparado a outros tipos de argilominerais que não ultrapassam o valor de 40 meq/100g de argila. (MENEZES *et al.*, 2008) A facilidade de troca de cátions depende estritamente de alguns fatores como, por exemplo, a sua valência, dimensões e hidratação. A preferência por cátions de sódio é devido a sua menor força de ligação dependente do íon com menor número de oxidação favorecendo o processo de troca catiônica, além propiciar maior poder de hidratação. (SANTOS, 1989a)

3.2.3.3 – Capacidade de Inchamento

A capacidade de inchamento de uma argila é uma propriedade de extrema importância para aplicações que demandam condições reológicas muito bem definidas, como por exemplo: aditivos para lama de prospecção de

petróleo e água, aglomerantes para moldes de areia de fundição e materiais de aterramento, que requerem materiais impermeáveis e/ou materiais com capacidade de vedação, tal propriedade é a responsável pelo grau de viscosidade das dispersões bentoníticas. (KARNLAND *et al.*, 2007)

Os argilominerais esmectíticos têm a capacidade de inchamento pela adsorção de água para as argilas hidrofílicas ou solventes orgânicos para argilas organofílicas. (DIAS *et al.*, 2011) O inchamento também pode ser caracterizado pela inserção de moléculas orgânicas no espaço interlamelar (ŚRODOŃ, 2006), que ocorre quando os cátions interlamelares são substituídos por cátions orgânicos ou poliméricos, ocasionando a expansão entre os planos $d_{(001)}$ da argila, mudando sua natureza de hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica como é mais conhecida.

As formas em que ocorre o inchamento das argilas são dependentes de algumas propriedades específicas como grau de pureza, área superficial, carga da camada, distribuição das cargas interlamelares, etc. (LAIRD, 2006; ŚRODOŃ, 2006; FERREIRA *et al.*, 2008) Algumas substituições isomórficas nas folhas octaédricas de íons Al^{3+} por íons Mg^{2+} tende a favorecer o índice de inchamento, entretanto a presença de íons ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) na estrutura do argilomineral bentonítico desfavorece o inchamento. (STUCKI, 2006)

O índice de inchamento para as argilas bentonitas pode ter três classificações, baixo, médio e alto. O inchamento baixo compreende os valores de 3 a 5mL/g, enquanto que para valores de 6 a 8mL/g inchamento médio e valores acima de 8mL/g compreende o inchamento classificado como alto. Importante destacar que valores abaixo de 2mL/g não são considerados como inchamento. (FERREIRA *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2014)

A preferência por argilas bentoníticas que possuem o íon Na^+ como cátion interlamelar predominante é devido ser um íon com número de oxidação baixo, menor força de ligação e maior poder de hidratação como já mencionado, apresentando assim a capacidade de inchar na presença de água, aumentando várias vezes o seu volume inicial e separando as lamelas por completo aumentando assim o espaçamento basal. (FERREIRA *et al.*, 2008) Enquanto que íons bivalentes não apresentam esta capacidade, ao contrário, reduz-se a quantidade de água que pode ser adsorvida. (PAIVA *et al.*, 2008; SILVA e FERREIRA, 2008; ANADÃO, 2012)

Tal propriedade associada à presença do íon Na^+ no espaço interlamelar confere às argilas bentonitas um maior interesse no âmbito comercial, destacando sua importância na indústria de exploração de petróleo e de poços tubulares, para a produção de água. Além disso, a modificação de argilas é facilitada por meio do intumescimento pela água, deixando os cátions interlamelares suscetíveis à troca, possibilitando assim a modificação das argilas. Dentre os tipos de modificação destaca-se a inserção de cátions orgânicos para a sua aplicação em nanocompósitos poliméricos bem como novas descobertas para diferentes e importantes aplicações. (ANADÃO, 2012)

3.2.3.4 – Organomodificação

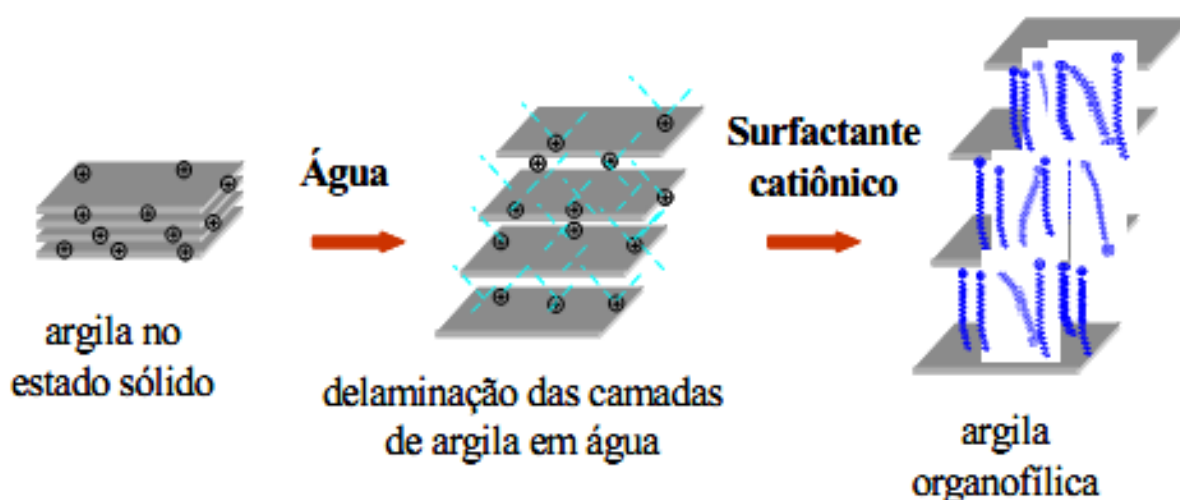
A modificação de argilas tem recebido bastante atenção, visto que é por meio dela que há a possibilidade de ampliar as aplicações das argilas, gerando novos materiais.

O principal objetivo da modificação de argilas é direcionado à ciência dos materiais, cujo objetivo é a obtenção de argilas organofílicas para aplicação em nanocompósitos poliméricos. (PAIVA *et al.*, 2008; SILVA e FERREIRA, 2008; ANADÃO, 2012)

O argilomineral Montmorilonita é muito utilizado na preparação de argilas organofílicas. A preferência por este argilomineral é devido seus cristais serem de pequena dimensão, sua capacidade de troca catiônica ser elevada e possuir capacidade de inchamento. (BARBOSA *et al.*, 2006)

A preparação de argilas organofílicas é baseada na técnica de troca iônica. Para tanto, o intumescimento pela água é necessário para que ocorra a delaminação, ou seja, camadas totalmente separadas, aumentando a distância interplanar basal referente aos planos $d_{(001)}$, facilitando a introdução de compostos orgânicos (PAIVA *et al.*, 2008) (Figura 4). Logo as bentonitas sódicas são as mais indicadas para tal modificação. (FERREIRA *et al.*, 2008)

Figura 4 – Esquema de Troca de cátions em argilas.



Fonte: (PAIVA *et al.*, 2008)

Um dos compostos orgânicos mais empregados na organofilização da Bentonita é o sal quaternário de amônio (surfactante catiônico). A modificação ocorre por meio da adição do sal a uma dispersão aquosa de Bentonita sódica. Nestas dispersões, a parte catiônica das moléculas do sal ocupam os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio, logo as longas cadeias orgânicas situam-se entre as camadas. (BARBOSA *et al.*, 2006; COELHO *et al.*, 2007b; FERREIRA *et al.*, 2008; SILVA e FERREIRA, 2008; ANADÃO, 2012) A quantidade de surfactantes catiônicos intercalantes, ligados à superfície das camadas da argila, é limitada pela sua capacidade de troca catiônica.

Essa troca não só é importante para igualar a polaridade da superfície da argila com a polaridade do polímero, como também é importante para aumentar as distâncias entre as lamelas. (COELHO *et al.*, 2007b) No argilomineral Montmorilonita, o aumento da distância interplanar basal aumenta de 9,6 Å para 12 Å a 25 Å conforme o comprimento da cadeia do surfactante. (ARAÚJO *et al.*, 2006) Logo a natureza da argila hidrofílica passa a ser de natureza hidrofóbica ou organofílica, adquirindo maior compatibilidade com matrizes poliméricas e propriedades que outrora não eram encontradas para ambos os materiais.

3.3 – TÉCNICAS UTILIZADAS

3.3.1 – Fluorescência de Raios X (FRX)

A fluorescência de raios X (FRX) é um método simples e que permite análises quantitativas e qualitativas de vários elementos por meio da medida de intensidade (quantidade de raios X detectados em um determinado intervalo de tempo) dos raios X emitidos pelos elementos componentes da amostra. Cada elemento apresenta níveis discretos de energia, sendo assim, por meio da detecção da energia dos raios X emitidos é possível determinar os elementos constituintes. A análise quantitativa consiste na medida da intensidade da fluorescência detectada, uma vez que mostra diretamente proporcional a quantidade de cada elemento na amostra.

De maneira simplificada, a técnica consiste na exposição de amostras sólidas ou líquidas a um feixe de radiação para a excitação de elétrons e detecção da radiação fluorescente resultante da absorção da radiação pela matéria. A incidência de radiação sobre uma amostra causa a excitação eletrônica dos elétrons mais internos para os níveis mais externos do átomo. O espaço vazio deixado pelo elétron excitado é preenchido por um elétron de um nível mais externo, emitindo radiação eletromagnética de comprimento de onda na faixa dos raios X. A energia liberada na forma de radiação corresponde à diferença entre as energias dos níveis e subníveis envolvidos no processo de transição eletrônica. Por esse motivo, essa técnica é empregada na caracterização de amostras sólidas e líquidas. (AMBRÓZIO e PADILHA, 2004; SKOOG, 2006; HOLLER, 2009)

Embora bastante eficiente na caracterização de materiais, a FRX apresenta limitações intrínsecas ao seu funcionamento. A mais significativa entre tais limitações é a espessura do material avaliado. A limitação deve-se a baixa penetração dos raios X de fluorescência na matéria (na ordem de dezenas de microns) em função do elemento fluorescente e da matriz, limita a informação analítica apenas à superfície da amostra. Outra limitação apresenta por essa técnica encontra-se no estudo de elementos de números atômicos pequenos, uma vez que estes apresentam baixa sensibilidade analítica e valores extremamente baixos de energia de emissão. Sendo assim, a

caracterização de tais elementos é dificultada. Mesmo apresentando algumas limitações, a FRX é uma das técnicas mais empregadas atualmente na caracterização de materiais devido as vantagens apresentadas. Entre elas destacam-se a preservação da amostra, a velocidade, o custo e o fato de necessitar de pouco ou nenhum tratamento da amostra para análise. (SKOOG, 2006)

A análise por FRX pode ser realizada de diferentes formas, sendo que as principais são: FRX por dispersão de comprimento de onda, FRX com dispersão de Energia e FRX com reflexão Total. No presente trabalho foi utilizado a análise de FRX por dispersão de comprimento de onda. Os Espectrômetros de comprimento de onda dispersivo baseiam-se na difração da radiação emitida pela amostra por meio de planos reticulares de acordo com a Lei de Bragg. Depois de difratada a radiação, a intensidade da mesma é medida com um detector adequado. O sinal medido destas radiações é dado por contagens por segundo. Recebe esse nome devido à radiação de vários comprimentos de onda ser fisicamente dispersa em várias direções. (CULLITY, 1978; KLOCKENKÄMPER, 2006; SKOOG, 2006)

3.3.2 – Difração de Raios X (DRX)

Os raios X são radiações da mesma natureza da radiação gama, uma vez que ambas são radiações eletromagnéticas. Contudo, a principal diferença entre ambas as radiações encontra-se na sua origem. Os raios X são formados pelo choque entre elétrons acelerados a altíssimas velocidades e um alvo metálico, já que a energia cinética de tais elétrons é transformada em radiação eletromagnética ionizante. Os tubos de raios X, empregados no desenvolvimento de Difractômetros de Raios X, são compostos por um filamento onde os elétrons são produzidos por meio de emissão termoiônica. Os elétrons formados são fortemente acelerados na direção de um alvo metálico, onde ocorre a colisão. Por sua vez, o choque entre os elétrons e o alvo metálico dá origem a dois tipos diferentes de radiação. A primeira delas refere-se ao espectro contínuo (*bremssstrahlung*), sendo esta resultante da desaceleração abrupta dos elétrons durante a penetração no alvo metálico. (CULLITY, 1978; AMBRÓZIO e PADILHA, 2004)

O outro tipo de radiação resultante do choque entre os elétrons são os raios X característicos do material componente do alvo metálico. Os raios X característicos são formados devido à transição eletrônica nos níveis de energia mais próximos do núcleo atômico, conforme previsto pelo Efeito Fotoelétrico. A incidência de radiação sobre uma amostra causa a excitação eletrônica dos elétrons mais internos para os níveis mais externos do átomo. O espaço vazio deixado pelo elétron excitado é preenchido por um elétron de um nível mais externo, emitindo radiação eletromagnética de comprimento de onda na faixa dos raios X. Embora todas as radiações encontrem-se na faixa dos raios X, o comprimento de onda observado para cada elemento pode variar de acordo com o tipo de transição observado. (CULLITY, 1978; AMBRÓZIO e PADILHA, 2004; HOLLER, 2009)

A radiação observada para cada átomo é dependente da estrutura eletrônica do átomo, sendo esta característica para cada elemento. Contudo, apenas os elementos com número atômico elevado apresentam elétrons nas camadas M e L, indicando que apenas tais elementos podem ser utilizados no desenvolvimento de alvos metálicos para emissão de raios X. Entre os metais empregados para tal finalidade, destaca-se o Cu, o qual foi utilizado no presente trabalho. Esse elemento apresenta um comprimento de onda específico para os raios X emitidos, conforme apresentado na Tabela 2. (AMBRÓZIO e PADILHA, 2004)

Tabela 2 – Comprimentos de onda das radiações $K\alpha$ observados para o elemento Cu.

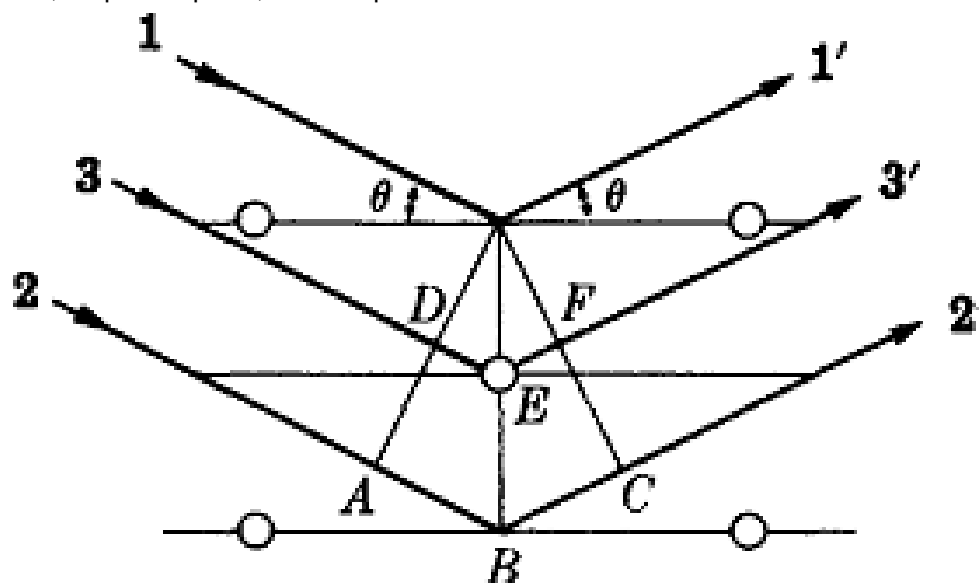
Elemento	Comprimento de onda $K\alpha$ (nm)
Cu	0,15418

Fonte: O AUTOR.

Os raios X obtidos são então direcionados para a amostra, sendo está na forma de sólido ou pó. A radiação X pode ser transmitida, espalhados ou absorvidos. Na DRX observa-se o espalhamento dos elétrons por meio da difração. Isso porque os raios X interagem com a nuvem eletrônica dos átomos constituintes da amostra, sendo difratados em diferentes direções. No caso de amostras compostas por diferentes átomos, observa-se a difração em todas as direções. Por meio da DRX é possível realizar a caracterização de compostos sólidos, principalmente aqueles cuja estrutura apresenta um elevado grau de simetria (sólidos cristalinos).

Em um composto sólido cristalino, os átomos constituintes são arranjados de maneira ordenada no espaço apresentando um nível elevado de simetria. Assim, os planos cristalinos se repetem paralelamente em distâncias iguais. Quando um feixe monocromático de raios X incide sobre um cristal, estes se espalham pelo primeiro obstáculo (átomos da camada superficial) enquanto os demais raios X passam para as próximas camadas, causando assim uma soma de espalhamentos. Esses espalhamentos recebem o nome de difração. Contudo, os espalhamentos de raios X pelos diversos planos cristalinos também podem produzir interferências destrutivas, não difratando. A difração só ocorrerá quando a diferença da distância percorrida pelos raios for igual a um número inteiro do comprimento de onda dos feixes difratados, ocorrendo então o que chamamos de interferência construtiva (Figura 5). (CULLITY, 1978; SANTOS, 1989b; a; ROPP, 2003)

Figura 5 – Representação da difração de raios X em um cristal. 1, 2, 3 representam os feixes incidentes, enquanto que 1', 2' e 3' representam os feixes difratados.



FONTE: CULLITY, 1978.

Logo a condição para que ocorra a difração é dada pela Lei de Bragg demonstrada na equação 1, onde d é distância entre os planos, θ é ângulo de difração e λ é comprimento de onda. A lei de Bragg prevê os ângulos com que emergem os feixes difratados poderiam ser calculados considerando-se o fenômeno de difração da radiação como uma reflexão por conjunto de planos paralelos e equivalentes, de tal modo que cada ponto do retículo cristalino é designado por uma reflexão no difratograma (CULLITY, 1978).

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

1

A DRX é uma ferramenta poderosa na análise de argilominerais. Por meio da DRX pode-se obter o valor de d (distância interplanar basal) para a difração referente ao plano (001). Desse modo pode-se identificar e medir a variação do espaço interlamelar dos argilominerais influenciado pelo estado de hidratação e por processos de Organomodificação pelo deslocamento do pico referente ao plano $d_{(001)}$.

3.3.3 – FTIR Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho

A espectroscopia avalia a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. As transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, enquanto que as transições vibracionais são observadas na região do infravermelho. Por sua vez, as transições rotacionais são observadas quando o material interage com radiação micro-ondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho distante. A radiação do Infravermelho divide-se em tipos diferentes, de acordo com o comprimento de onda apresentado (Tabela 2). (SKOOG, 2006; SOLOMONS, 2008; HOLLER, 2009)

Tabela 3 – Regiões Espectrais da Radiação de Comprimento de onda na faixa do infravermelho.

Região do IV	λ (μm)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ν (Hz)
Próximo	0,78 – 2,5	12800 – 4000	$3,8 \times 10^{14}$ – $1,2 \times 10^{14}$
Médio	2,5 – 50	4000 – 200	$1,2 \times 10^{14}$ – $6,0 \times 10^{12}$
Distante	50 – 1000	200 – 10	$6,0 \times 10^{12}$ – $3,0 \times 10^{11}$

Fonte: O Autor.

A espectroscopia na região do Infravermelho é uma técnica amplamente empregada no estudo de materiais uma vez que se mostra simples e rápida. Tal técnica baseia-se na avaliação dos estados vibracionais característicos das moléculas, uma vez que as ligações químicas possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem aos níveis de energia da molécula (níveis vibracionais). O espectro infravermelho de um composto químico é considerado como uma de suas propriedades físico-químicas mais características. Sendo assim, a espectroscopia na região do

infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos em estado gasoso, líquido ou sólido. (SILVERSTEIN, 2007; SOLOMONS, 2008)

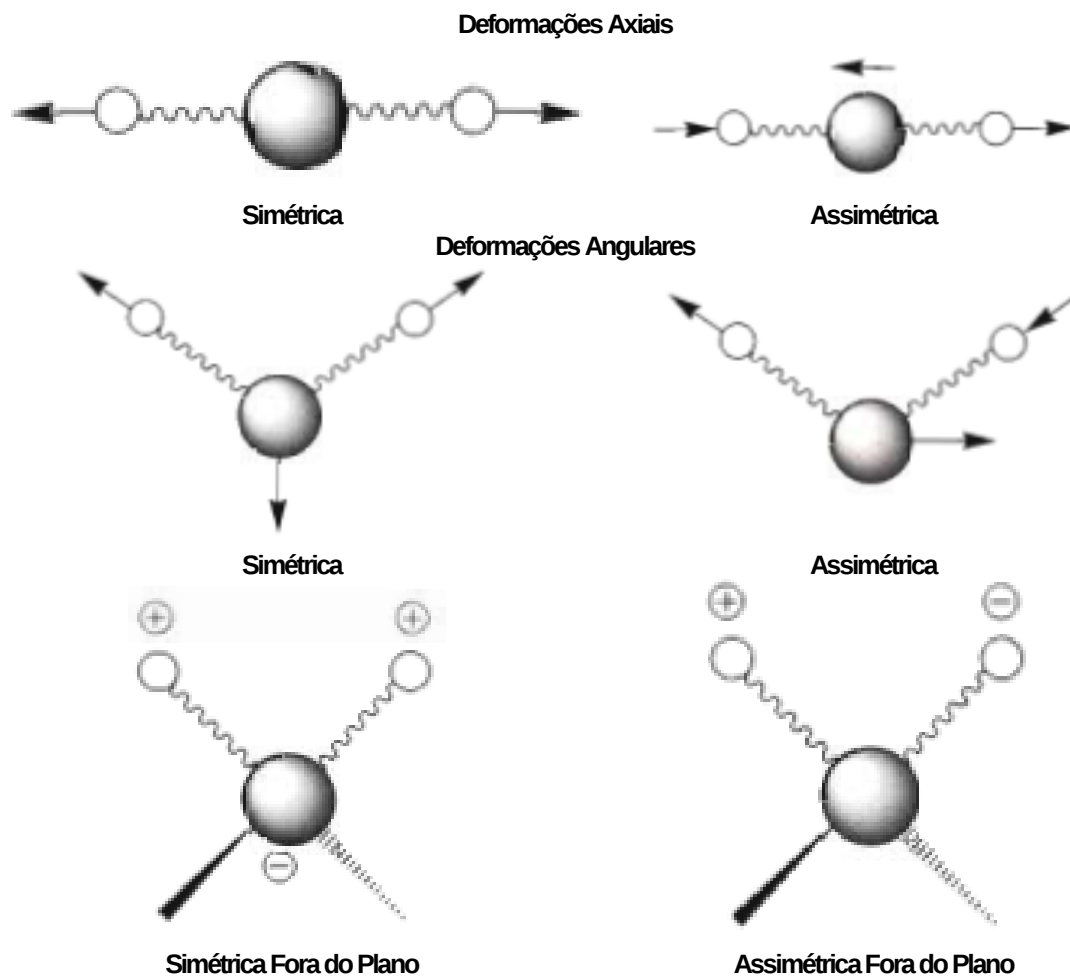
Para que seja possível avaliar os estados vibracionais de um dado material por meio da absorção de radiação de infravermelho é necessário ocorrer a variação do momento de dipolo elétrico, em consequência de movimento vibracional. O momento dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e distância entre os centros de carga. Sob tais circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com o material, dando origem aos espectros.

De tal modo, o espectro de absorção do Infravermelho surge quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente de frequência correspondente a uma transição entre os dois níveis vibracionais. A vibração dos átomos no interior de uma molécula apresenta energia coerente com a região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho (100 a 10000 cm^{-1}). Quando absorvida, a radiação infravermelha converte-se em energia de vibração molecular.

O processo também é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas em vez de linhas. Isso porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde à uma série de mudanças de níveis de energia rotacionais. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos. (HOLLER, 2009)

As transições vibracionais são classificadas nas categorias de podem ser classificadas nas categorias de estiramento (deformação axial) e deformação (deformação angular). Uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância inter-atômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. As vibrações de deformação são caracterizadas por uma variação no ângulo entre duas ligações e podem ser observadas em quatro tipos diferentes: deformação simétrica no plano, deformação assimétrica no plano, deformação simétrica fora do plano e deformação assimétrica fora do plano, conforme mostrado na Figura 6. (SOLOMONS, 2008)

Figura 6 – Tipos de Transições vibracionais observadas no Espectro de Infravermelho.



Adaptado de: SILVERSTEIN, 2007.

No espectro de infravermelho convencional somente as vibrações que levam à alteração rítmica do momento de dipolo da molécula são observados no infravermelho. O campo elétrico alternado produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração acopla a vibração molecular com o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética, resultando na absorção da energia radiante. Atualmente, três tipos de instrumentos para medidas de absorção no infravermelho estão frequentemente disponíveis: espectrofotômetros dispersivos, que empregam monocromador baseado na rede de difração; espectrometros com transformada de Fourier, que empregam um interferômetro e espectrofotômetros não dispersivos, que empregam um filtro ou um gás absorvente e são usados para análises de gases atmosféricos em comprimentos de onda específicos. (SALA, 1996; HOLLER, 2009)

No presente trabalho, o aparelho empregado para o estudo dos argilominerais foi um espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR). Tais aparelhos apresentam um nível elevado de velocidade, confiabilidade,

conveniência. Além disso, observa-se uma excelente relação sinal/ruído. Os espectrômetros com Transformada de Fourier não utilizam monocromadores, assim, a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo. Isto permite resoluções extremamente altas ($\leq 0,001 \text{ cm}^{-1}$). Outra vantagem desse tipo de equipamento é observada no tratamento dos dados, resultado de várias varreduras é combinado para diminuir o ruído, e espectros excelentes podem ser obtidos com uma pequena quantidade de amostra. Como acontece com outros instrumentos controlados por computador, os espectros do solvente ou de amostras puras, armazenados na memória do computador, podem ser subtraídos de espectro da mistura. No espectrômetro FTIR, a codificação é obtida dividindo-se a fonte de radiação em dois feixes cujos caminhos ópticos podem ser variados periodicamente para fornecer padrões de interferência. A transformada de Fourier é então utilizada para o processamento de dados. (SILVERSTEIN, 2007)

Atualmente, a espectroscopia na região do infravermelho pode ser realizada em três regiões de radiação diferentes. A região mais usada correspondente ao infravermelho médio. Neste caso, espectros de absorção, reflexão e emissão são empregados tanto para análises qualitativas quanto para análises quantitativas. Por sua vez, o infravermelho próximo também é usado na determinação quantitativa de rotina de certas espécies, como água, CO_2 , enxofre, hidrocarbonetos de baixa massa molecular e outros compostos simples de interesse na agricultura e indústria. Enquanto que o principal uso da região IR-distante é na determinação de estrutura de espécies inorgânicas e orgânicas metálicas, com base em medidas de absorção. A região do infravermelho distante é particularmente útil para estudos de materiais inorgânicos, uma vez que a absorção devido às vibrações de estiramento e deformações entre átomos metálicos e ligantes orgânicos e inorgânicos geralmente ocorrem à frequências menores que 650 cm^{-1} . Estudos de sólidos inorgânicos nessa faixa de radiação têm fornecido informações úteis sobre as energias dos retículos de cristais e as energias de transição de materiais semicondutores. (SALA, 1996; HOLLER, 2009)

3.3.4 – Microscopia eletrônica de Varredura com Emissão de Campo – (MEV–FEG)

A principal diferença entre os microscópicos ópticos e os microscópios eletrônicos encontra-se na forma de radiação utilizada, uma vez que os microscópicos eletrônicos baseiam-se em um feixe de elétrons refratado por meio de lentes eletrônicas. Essa técnica produz aumentos de 200.000 a 400.000 vezes, mostrando-se cem vezes mais potente do que as técnicas de microscopia óptica. Os diferentes tipos de microscopias eletrônicas apresentam resoluções específicas que possibilitam o estudo de diversas características dos materiais. Entre tais técnicas destacam-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV ou SEM) que complementam as técnicas de microscopia ótica para o estudo da textura, topografia e superfície de sólidos com uma resolução muito mais aproximada em comparação a MO, isso porque os microscópios ópticos (MO) estão limitados a um aumento máximo de 2000 vezes. Tal limitação é causada pelos efeitos de difração ocasionados devido ao comprimento de onda da radiação incidente (luz visível). Sendo assim, é possível aumentar a resolução do microscópio alterando a fonte de radiação, empregando então uma radiação cujo comprimento de onda seja menor do que a luz visível para iluminar o objeto estudado. (AMBRÓZIO e PADILHA, 2004; DEDAVID *et al.*, 2007)

Partindo disso, o microscópio eletrônico de varredura emprega um feixe de elétrons de comprimento de onda extremamente curto ($0,005 \text{ \AA}$) para observação da superfície dos materiais. O Microscópio eletrônico de varredura é amplamente empregado no estudo de superfícies, morfologia, topografia e tamanho das estruturas componentes do material, uma vez que é possível obter-se imagens (fotomicrografias) tridimensionais empregando um aumento de 10 a 100.000 vezes. As micrografias obtidas são construídas ponto a ponto por um feixe de elétrons de alta energia focalizado em um determinado ponto do objeto estudado, resultando na emissão de elétrons com grande espalhamento de energia. Tais elétrons excitados são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico, então utilizado para obtenção da magnitude da intensidade de um feixe de elétrons em um tubo de raios catódicos (TRC). Sendo assim, a imagem total é obtida após o feixe de elétron percorrer toda a

área da superfície enquanto o feixe de elétrons no TRC é varrido simultaneamente. (KESTENBACH e FILHO, 1994; AMBRÓZIO e PADILHA, 2004; DEDAVID *et al.*, 2007)

A interação entre o feixe primário incidente e a amostra resulta na emissão de vários tipos de radiações, sendo elas: elétrons retroespalhados, elétrons secundários, elétrons Auger, entre outros. Quando tais radiações emitidas retornam para a superfície da amostra com energia suficiente são então captadas pelo detector do aparelho. Atualmente, a obtenção de fotomicrografias é realizada por meio da utilização de detectores de elétrons retroespalhados (ERE), elétrons secundários (ES). Observa-se que os ERE apresentam um nível de energia superior (superior a 50 eV) aos ES (inferior a 50 eV). (KESTENBACH e FILHO, 1994; AMBRÓZIO e PADILHA, 2004; DEDAVID *et al.*, 2007)

Os elétrons secundários são formados quando os elétrons fracamente ligados ao núcleo são excitados e por interações inelásticas sendo definidos somente com base em sua energia cinética, uma vez que apresentam baixa energia de emissão (inferior a 10 eV). Os ES são emitidos de diferentes formas. A primeira delas refere-se ao espalhamento elástico, onde se observa que os elétrons mantêm a energia da radiação incidente. Da mesma forma, tais elétrons podem ser formados também por meio de espalhamento inelástico (energia menor do que a energia incidente) e também por meio do espalhamento de plasma, sendo estas oscilações coletivas e quantizadas dos elétrons da banda de condução do material. Outra forma possível de emissão de elétrons secundários ocorre por meio de transições interbandas, fornecendo informações topográficas da amostra (contraste em função do relevo) e sobre a imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra). O ES permite obter uma imagem topográfica com melhor resolução do que a imagem do ERS. Já o ERS é utilizado para obtenção de uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra). (KESTENBACH e FILHO, 1994; AMBRÓZIO e PADILHA, 2004; DEDAVID *et al.*, 2007)

Atualmente, o MEV-FEG é empregado no estudo de diferentes compostos de estado sólido. No estudo de argilominerais, essa técnica oferece informações relevantes sobre granulometria, tamanhos dos aglomerados,

morfologia dos aglomerados bem como a visualização das camadas observadas na estrutura dos argilominerais.

3.3.4.1 – Sistema de Energia Dispersiva acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura

Ao microscópio eletrônico de Varredura é possível acoplar um sistema de EDS (*Energy Dispersive System*) ou EDX (*Energy Dispersive X-ray Detector*), que possibilita a determinação da composição da amostra tanto qualitativamente quanto semi qualitativamente. Tal técnica baseia-se na medida de raios X, característicos do número atômico de cada elemento químico, uma vez que estes são emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. Sendo assim é possível determinar a composição elementar da amostra estudada. O sistema acoplado ao MEV consiste de um detector de radiações cujos comprimentos de onda são característicos da faixa dos raios X. (KESTENBACH e FILHO, 1994; DUARTE *et al.*, 2003; AMBRÓZIO e PADILHA, 2004; DEDAVID *et al.*, 2007)

A utilização da técnica de EDS acoplada ao MEV é de extrema importância na caracterização estrutural de argilominerais, uma vez que permite a avaliação da granulometria, tamanhos dos aglomerados, morfologia dos aglomerados e também a visualização das camadas observadas na estrutura dos argilominerais. Além disso, tal análise possibilita a avaliação imediata da composição do material por meio da radiação característica de cada elemento. Outras vantagens da utilização do sistema EDS acoplado ao MEV é a possibilidade de localização de fases raras na estrutura do material.

3.3.5 – Ressonância Magnética Nuclear – MAS

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear é uma técnica de análise experimental que se baseia na avaliação das propriedades magnéticas dos núcleos atômicos para determinação das propriedades físicas e químicas de átomos ou compostos. A utilização de tal técnica no estudo de materiais e compostos orgânicos oferece informações relevantes sobre a estrutura dos compostos investigados. Quando um núcleo atômico encontra-se sob a ação de um campo magnético externo e é excitado por uma frequência igual a sua

frequência de precessão representada por ν_0 , o núcleo atômico é retirado do seu estado de equilíbrio. Contudo, quando a ação do campo magnético externo bem como a sua radiofrequência são removidos, o núcleo retorna ao seu estado de equilíbrio (estado fundamental) através de processos de relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2). (BATHISTA, 2005)

A espectroscopia de RMN é uma técnica amplamente empregada no estudo de diferentes materiais e compostos. Tal técnica apresentou grande impacto na determinação de estruturas moleculares, principalmente para substâncias líquidas. No caso de compostos sólidos, a técnica de RMN inicialmente não se mostrava de grande importância, uma vez que a complexidade estrutural e a pequena diferença entre as unidades isoméricas só poderiam ser avaliadas por meio de espectros de RMN de resoluções elevadas. Tendo em vista que os deslocamentos químicos no espectro de RMN para o estado sólido são extremamente sensíveis a estrutura e conformação das moléculas, as interações intermoleculares, mudança de ambiente químico e aos tempos de relaxação, observa-se a formação das bandas no espectro de forma alargada. De tal modo que a investigação das moléculas ou macromoléculas por meio de técnicas de RMN apresentou problemas devido ao pequeno número de informações que poderiam ser obtidas. (BATHISTA, 2005; WEST, 2006)

Contudo, técnicas recentes foram desenvolvidas para o estudo de materiais no estado sólido. Sendo assim, a técnica de RMN pode ser empregada para estudo de determinados metais (Si, Al, P) e hidrogênio. Isso é possível devido a utilização da técnica de (MAS) “*magic angle spinning*”, na qual a amostra é rotacionada em alta velocidade num ângulo crítico de $54,74^\circ$ para aplicar um campo magnético. O espectro final é composto por picos afinados produzindo muitas informações estruturais a respeito de tais elementos. A utilização dessa técnica oferece espectros de RMN de alta resolução. O RMN-MAS foi desenvolvido com o objetivo de diminuir e até mesmo anular as interações anisotrópicas ao seu valor anisotrópico, desde que a sua frequência de rotação (ν_r) seja comparável a largura da banda estática cujo valor encontra-se na faixa de 0 a 20 KHz. A velocidade de rotação deve ser superior a este valor de modo a evitar o surgimento de bandas laterais no espectro de RMN. Para tanto, observa-se que o aumento da frequência de

rotação resulta na diminuição da intensidade das bandas laterais bem como seu afastamento da linha central. Tal afastamento torna possível a identificação de bandas laterais e o assinalamento do sinal isotrópico mais rapidamente.

A RMN–MAS pode ser empregada para obtenção de espectros de ^{29}Si , ^{27}Al e ^{31}P . No caso da análise RMN–MAS de ^{29}Si o espectro fornece informações referente ao SiO_4 e o número de silicatos adjacentes por meio de um valor atribuído Q. Os valores de Q variam de 0 a 4 e representam o número de elementos ligados covalentemente aos oxigênios da primeira esfera de coordenação dos átomos de silício. As posições de deslocamento químico relativo para ^{29}Si – RMN–MAS são dadas em ppm em relação ao espectro de padrão tetrametilsilano (TMS) e mostram-se dependentes dos valores de Q. Isso porque para cada valor de Q observa-se um determinado valor de deslocamento químico. (MEUNIER, 2005; WEST, 2006)

Outra aplicação bastante comum da técnica de RMN–MAS é a determinação estrutural de aluminossilicato. Tais análises baseiam-se nas informações sobre os átomos de alumínio na estrutura. Isso porque, de acordo com o tipo de sítio de ligação observado é possível determinar se o átomo compõe ou não o aluminossilicato. A avaliação do sítio de ligação é realizada por meio da análise do deslocamento químico observado, uma vez que cada coordenação dos átomos de alumínio apresenta um deslocamento químico característico. Os valores de deslocamento químico também são dados em ppm, contudo o padrão de espectro empregado é uma solução de cloreto de alumínio. O deslocamento químico aumenta à medida que o número de átomos de alumínio vizinhos diminui. Os átomos de alumínio na estrutura dos aluminossilicatos apresentam sítios tetraédricos de coordenação, enquanto que os sítios octaédricos indicam que os átomos de alumínio não se encontram na estrutura do aluminossilicatos. Sendo assim, no RMN de ^{27}Al , são esperadas duas linhas, uma correspondente à coordenação tetraédrica dos átomos de Al (estrutura do aluminossilicato) e a outra correspondendo aos átomos de Al extra-reticulares (sítios octaédricos) que normalmente aparecem ligados a moléculas de água, formando compostos de coordenação. (BATHISTA, 2005; MEUNIER, 2005; WEST, 2006)

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foram utilizadas quatro amostras de argilas, uma amostra de bentonita natural denominada neste trabalho de argila pura, uma amostra de argila organofílica denominada Novaclay , uma amostra de bentonita comercial denominada Cloisite Na⁺ e uma bentonita importada modificada, denominada Cloisite-AM .

4.1 – MATERIAIS

- Argila Pura, Vulgel CN 45: bentonita sódica natural de origem argentina, fornecida pela empresa Aliança Latina Indústria e Comércio LTDA.
- Cloisite-Na⁺, bentonita importada dos Estados Unidos, comercializada e fornecida pela Southern Clay Products, Inc..
- Novaclay®: especificada como sendo uma argila organofílica livre de sal amônio, ou seja, com surfactante patenteado AMS-32TM (agente modificador de superfície orgânico, não iônico, constituído de cadeias contendo 18 átomos de carbono, livre de sal de amônio, produzido e fornecido pela empresa Ioto International).
- Cloisite-AM obtida pela modificação da bentonita Cloisite Na⁺ com o surfactante AMS-32TM (agente modificador de superfície orgânico, não iônico, constituído de cadeias contendo 18 átomos de carbono, livre de sal de amônio, produzido e fornecido pela empresa Ioto International).

4.2 – MÉTODOS

4.2.1 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

As amostras para a análise de fluorescência de raios X foram preparadas na forma de pastilha fundida utilizando tetraborato de lítio como base. As pastilhas foram feitas com 9,0000±0,0002 g de tetraborato de sódio, 0,9±0,0002 g das bentonitas (naturais e modificadas), 0,2±0,0002 g de nitrato de amônio e 0,5 mL de solução de brometo de lítio 50%.

As medidas foram obtidas utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda sequencial Philips/Panalytical modelo PW 2400, operando com fonte de raios X (tubo) de Rh de 3 kW.

O ensaio de perda ao fogo (P.F.) foi realizado para análise química quantitativa das argilas pelo somatório dos 10 principais óxidos, água, carbonato e matéria orgânica, uma vez que os elementos mais leves como H, C e O não são detectados pelo espectrômetro. A soma da P.F. com as concentrações obtidas por FRX devem ser próxima de 100 %, nos casos em que outros elementos estão presentes apenas como traços. As amostras foram calcinadas a 1000 °C por 2 horas e a variação de massa foi avaliada.

As análises foram realizadas no laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná e os resultados foram concedidos pela empresa IOTO INTERNATIONAL.

4.2.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Para coleta de dados difração das amostras foi utilizado equipamento RIGAKU ULTIMA IV e as condições experimentais estão descritas na Tabela 4. As análises por difração de raios X foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C–Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Tabela 4 – Condições Experimentais de difração de raios X empregadas.

Radiação utilizada	Cu K α operando a 40KV e 30mA
Modo de Varredura	Passo a passo (tempo–fixo)
Passo	0,02°
Tempo de amostragem	10s/passo
Fendas de divergência e espalhamento	1°
Fenda de recepção	0,15 mm
Ângulo de varredura	3° a 120°

Fonte: O AUTOR.

4.2.3 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR–MAS (RMN–MAS)

Os experimentos de Ressonância Magnética Nuclear do estado sólido foram realizados utilizando uma sonda de sólidos de 4mm broad band na configuração de sólidos. O equipamento em que os experimentos foram realizados foi o espectrômetro Ascend 400 Bruker.

O Cloreto de Alumínio (AlCl_3) em solução foi usado como amostra padrão para calibração da janela espectral e deslocamentos químicos dos experimentos em núcleos de ^{27}Al . Para tanto, o sal de alumínio foi dissolvido em um mL de água milli-Q.

O experimento de polarização direta foi a sequência de pulsos implementada para detectar núcleos de ^{27}Al , usando a técnica de rotação no ângulo mágico (MAS–Magic Angle Spinning). As condições experimentais estão detalhadas na tabela 5.

Tabela 5 – Condições Experimentais de RMN–MAS empregadas.

^{27}Al	
Frequência de larmor	9,4 T e 327 MHz
Tempo de Pulso	$P_1 = 1 \mu\text{s}$.
Parâmetros nos experimentos da amostra padrão	
Tempo de repetição	$d_1 = 2\text{s}$
Número de repetições	ns=128
Velocidade de giro	Estático
Parâmetros nos experimentos das argilas	
Tempo de repetição	$d_1 = 2\text{s}$
Número de repetições	ns=8000

Fonte: O autor

4.2.4 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As amostras foram caracterizadas na forma de pastilhas, obtidas a partir de 1% da amostra e KBr prensadas sobre pressão de 80 N/m². Os espectros foram obtidos no equipamento de Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho, marca SHIMADZU, modelo IR Prestige 21 com as condições descritas na Tabela 6.

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Tabela 6 – Condições para obtenção do espectro na região do infravermelho

Região compreendida	Entre 4000 cm ⁻¹ e 400 cm ⁻¹
Resolução	4 cm ⁻¹
Número de scans	64

Fonte: O AUTOR.

4.2.5 – INCHAMENTO DE FOSTER

As medidas da capacidade de inchamento das argilas foram realizadas segundo o método de Foster. (FOSTER, 1953) O método consiste em adicionar lentamente 1 g do material em uma proveta contendo 50 mL do solvente, em seguida, manter em repouso por 24 horas sem agitação a temperatura ambiente. Após este período é feita a medição do volume da massa da argila inchada, dado em mL g⁻¹. O sistema bentonita/solvente e agitado com auxílio de um bastão de vidro e novamente, após 24 horas em repouso é feita a medição do volume da massa da argila inchada. As medidas foram realizadas em água para as argilas naturais e, fez também em tolueno para as argilas modificadas.

4.2.6 – CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA

A medida da capacidade de troca catiônica foi realizada somente para as argilas: Pura e Cloisite–Na⁺. O teste foi realizado utilizando o método de adsorção com azul de metileno, baseado na norma ASTM C 837 – 09 (ASTM, 2009), onde o índice da capacidade de troca catiônica é calculado a partir do

volume de azul de metileno adicionado à dispersão de água e argila, até a obtenção visual do ponto de saturação.

O uso desta técnica exhibe algumas vantagens como baixo custo, boa reprodutibilidade, rapidez e simples de ser realizado. O método consiste em várias etapas, estas descritas na Tabela 7.

Tabela 7 – Procedimentos para a determinação da capacidade de troca catiônica das argilas.

Etapa	Procedimento	Condições
1	Preparo de uma dispersão de argila em 300mL de água destilada	
2	Ajuste do pH com ácido sulfúrico	0,1 mol L ⁻¹ , pH na faixa de 2,5 a 3,8.
3	Suspensão mantida em agitação	
4	Adição de solução de azul de metileno em intervalos de 2 minutos.	5 mL, 0,01 mol L ⁻¹ 1
5	Retirada de uma alíquota da mistura e disposta sobre o papel filtro após cada adição.	
6	Registro do volume	

Fonte: O AUTOR.

As etapas 4 a 6 são repetidas até que se observe a formação de uma auréola azul clara ao redor da gota disposta no papel filtro, que caracteriza o ponto final atingido. Uma vez o ponto final atingido a capacidade de troca catiônica pode ser calculado por meio da Equação II.

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

Onde: CTC [meq/100g] = capacidade de troca catiônica; V (mL) = Volume da solução de azul de metileno adicionado à dispersão argilosa até a obtenção do ponto final e m(g) = massa da argila utilizada na determinação.

O ensaio da capacidade de troca catiônica pelo método de adsorção com azul de metileno das argilas foi realizado no Laboratório de Química do Estado Sólido, da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.2.7 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EFEITO DE CAMPO (MEV-FEG)

As imagens das superfícies das argilas foram geradas com ampliações de 100, 400, 1000, 2000, 5000, 10000, 20000 e 40000 vezes, com energia de 5 a 10 kV e a metalização feita com liga de Au/Pd.

A microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo foi realizada em um microscópio eletrônico de alta resolução (FEG) Tescan, modelo MIRA3 LM, no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A composição química das amostras de argilas denominadas Pura, Novaclay, Cloisite–Na⁺ e Cloisite–AM por meio da técnica de Fluorescência de raios X são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição química (%em peso) obtida por Fluorescência de raios X das argilas

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Pura	57,16	18,51	4,78	1,16	2,82	0,23	2,41	0,53	0,10
Novaclay	33,65	10,85	3,00	5,86	1,89	0,13	2,51	0,31	0,06
Cloisite	58,82	20,43	4,52	0,48	2,13	0	3,27	0,18	0,02
Cloisite–AM	34,71	12,04	2,42	2,61	1,58	0,05	5,14	0,07	0,02
	P.F.*		Total						
Pura	12,31		100						
Novaclay	41,77		100						
Cloisite	10,21		100						
Cloisite–AM	41,36		100						

Fonte: O autor (P.F* – perda ao fogo)

Analisando os resultados obtidos, observa-se que, de maneira geral, as argilas contêm quantidades diferentes de óxidos de ferro, cálcio, alumínio, sódio e titânio. Nota-se que há uma quantidade semelhante de silício, alumínio e ferro. Na argila modificada há um decréscimo similar para o teor de silício. Para o teor de Alumínio, a argila natural contém quantidade similar evidenciando a fração argila nas amostras, já na argila modificada nota-se um decréscimo do teor de alumínio também de forma similar. O teor de ferro na argila natural é considerável, entretanto, após a modificação decresce.

Com relação ao teor de cálcio na argila natural denominada pura em porcentagem menor, pode estar indicando a presença do cálcio trocável, ou também na forma de impurezas como, por exemplo, calcita, carbonato de cálcio etc... Para a argila modificada observa-se um aumento significativo no teor de cálcio em porcentagens diferentes, fato que pode estar associado ao processo de modificação.

O teor de magnésio obtido na faixa de 2% a 3% nas argilas indica a presença do cátion situado nas folhas octaédricas da sua estrutura cristalina, resultado este que pode ser comprovado pela técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (seção 5.3), também pode indicar a presença de magnésio na forma de cátions trocáveis nas argilas, ou

ainda contaminações. O teor de potássio obtido mesmo baixo, pode indicar a presença de feldspato entre outras impurezas, mas também pode estar na forma de cátions trocáveis. O alto teor de sódio e alta capacidade de inchamento nas argilas é bastante desejável, visto que as amostras são sódicas. Logo, o teor desse íon nas argilas é obtido em porcentagens similares para as argilas pura e novaclay. O sódio para essas argilas pode ser encontrado na forma de cátion trocável, podendo essa hipótese ser confirmada pela capacidade de inchamento das argilas em estudo.

A perda ao fogo representa para as argilas a perda de água intercalada, também água de hidroxilas dos argilominerais, matéria orgânica e carbonatos. Por sua vez, a perda ao fogo para a argila modificada é significativamente maior, uma vez que é uma evidência indireta de que o agente modificador foi incorporado na estrutura obtendo argilas organofílicas. Os resultados obtidos para a argila natural e modificada estão em coerência com resultados obtidos para argilominerais Esmectíticos, bem como a Montmorilonita. (SANTOS, 1989a; BARBOSA *et al.*, 2006; RODRIGUES *et al.*, 2006; LEITE *et al.*, 2008)

5.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

5.2.1 – Argilas Naturais

Por meio de arquivos de informações cristalográficas obtidas no banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) (Disponível em: <http://icsd.fiz-karlsruhe.de.w31001.dotlib.com.br/search/basic.xhtml>) e Crystallography Open Database (COD) (Disponível em: <http://www.crystallography.net/>) foi possível analisar as fases presentes nas amostras de argilas. A partir desses arquivos foi possível comparar os difratogramas obtidos e também, analisar valores de distância interplanar basal referente ao plano (001) para cada argila.

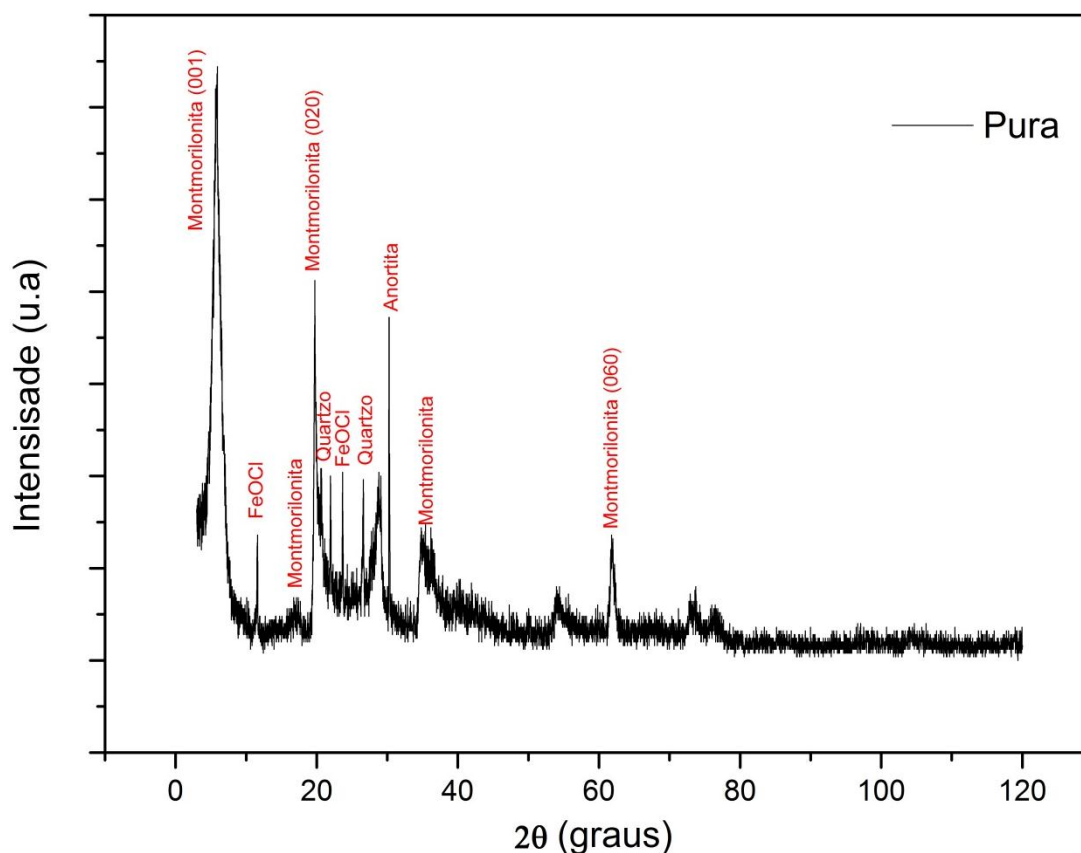
5.2.1.2 – Argila Pura

O difratograma obtido para a argila Pura (Figura 7) mostra um pico de maior intensidade em $5,7^\circ$ (em 2θ) com espaçamento basal $d_{(001)}$ 15,3 Å, correspondendo a uma argila na sua forma hidratada, característico de um argilomineral do grupo da esmectita, a montmorilonita. Além disso, outro pico observado em $61,7^\circ$ com distância interplanar basal $d_{(060)}$ 1,49 Å, caracteriza o argilomineral Montmorilonita com a população de cátions sendo dioctaédrica.

As argilas, como previamente mencionado, são constituídas principalmente por argilominerais, entretanto em sua estrutura pode haver outros minerais como, por exemplo, o quartzo, tridimita, materiais orgânicos, entre outras impurezas. (SANTOS, 1989a) No difratograma obtido para a argila pura foi possível detectar outras fases presentes além da predominância do argilomineral Montmorilonita: o quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares 4,24 Å e 3,33 Å; a tridimita, caracterizada pela distância interplanar 4,44 Å; óxido de ferro (FeOCl), caracterizado pela distância interplanar 7,40 Å e que de acordo com (WU *et al.*, 1995), trata-se de um óxido de excelente estrutura lamelar que permite a intercalação de polímeros. A análise elementar obtida por meio da espectrometria dispersiva de raios X (Figura 33) confirma a existência dos átomos de cloro e de ferro na argila pura, portanto, confirma-se o resultado obtido por difração de raios X para esta fase na argila. Por fim, a presença da fase anortita, caracterizada pela distância interplanar 2,94 Å.

Detalhes das posições dos picos no difratograma podem ser observados na Figura 7 e se encontram descritos na Tabela 9.

Figura 7 – Difratoograma obtido para a argila Pura, indicando os picos referente ao argilomineral Montmorilonita, FeOCl, quartzo e anortita e seus respectivos arquivos de informações cristalográficas (cif) Montmorilonita 9002779; FeOCl 40963; quartzo 1011172; anortita 9287.



Fonte: O AUTOR.

Tabela 9 – Picos principais identificados no difratograma obtido para a argila Pura

Estruturas identificadas	2θ	d(Å)	(hkl)
Montmorilonita	5,7°	15,3	(001)
	19,9°	4,45	(020)
	61,7°	1,49	(060)
Quartzo	20,9°	4,24	
	26,6°	3,33	
FeOCl	11,64°	7,40	
	23,7°	3,74	
Anortita	30,3°	2,94	

Fonte: O AUTOR.

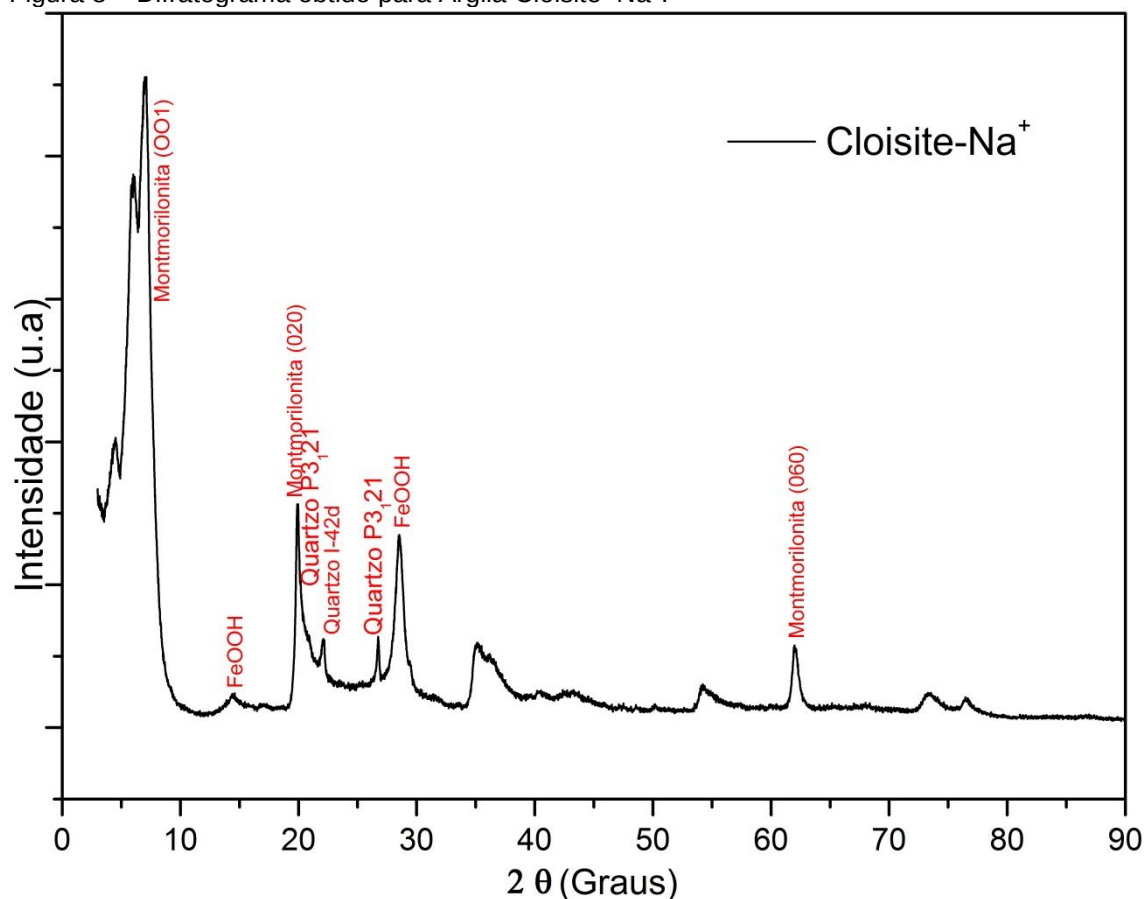
Os resultados obtidos por meio da difração de raios X para a argila pura concordam com os resultados obtidos para argilas esmectitas, especificadamente o argilomineral Montmorilonita (SANTOS, 1989a;

ULTRACKI, 2004; ANADÃO *et al.*, 2011; ANADÃO, 2012; FERNÁNDEZ *et al.*, 2014).

5.2.1.3 – Argila Cloisite–Na⁺

O difratograma obtido para a argila Cloisite–Na⁺ (Figura 8) mostra um pico de maior intensidade em 6,86° com espaçamento basal $d_{(001)}$ 12,66Å, correspondendo a uma argila na sua forma hidratada e característico de um argilomineral esmectítico, a montmorilonita. O pico de menor intensidade do argilomineral em 62,01 (2 θ) com espaçamento basal $d_{(060)}$ 1,49, Å denota a classificação do argilomineral quanto a sua população de cátions, sendo classificada como dioctaédrica, ou seja, duas das três posições octaédricas da metade da cela unitária estão ocupadas por cátions. Além da predominância do argilomineral Montmorilonita, foi possível identificar outras fases presentes na argila (Tabela10). Foi identificado a fase FeOOH, também a existência de dois tipos de quartzo, ambos com estruturas cristalinas diferentes, ou seja, dois grupos espaciais. Um tipo de quartzo identificado possui o grupo espacial P3₁21 sendo de estrutura trigonal primitiva, apresentou sinal no difratograma em 20,9 Å e 26,6 Å e com distância interplanar 4,22 Å e 3,33 Å, respectivamente. O outro, por sua vez, possui o grupo espacial $\bar{1}42d$ sendo de estrutura tetragonal de corpo centrado, com sinal em 22,3° e distância interplanar 4,01 Å.

Figura 8 – Difratoograma obtido para Argila Cloisite- Na^+ .



Fonte: O AUTOR.

Foi possível, por meio da técnica de difração de raios X, observar que não há uma quantidade de impurezas na Cloisite- Na^+ quando se compara com a argila Pura. Isso se deve ao fato da argila Cloisite- Na^+ ter sido submetida a tratamento industrial adequado para eliminação de impurezas.

Os resultados obtidos para a argila Cloisite- Na^+ estão de acordo com os resultados obtidos na literatura para um argilomineral esmectítico, a Montmorillonite. (SANTOS, 1989a; ULTRACKI, 2004; ANADÃO *et al.*, 2011; MALLAKPOUR e DINARI, 2011; ANADÃO, 2012; FERNÁNDEZ *et al.*, 2014)

Tabela 10 – Difratoograma obtido para a argila Cloisite–Na⁺ indicando os picos seguido de seu arquivo de informação cristalográfica (ICSD) referente ao argilomineral montmorilonita, e as outras fases identificadas como FeOOH (ICSD 37159) e quartzo (200722 e 75648).

Fases identificadas	2 θ	d (Å)
Montmorilonita	6,86°	12,66 (001)
	19,25°	4,45 (020)
	62,011°	1,49 (060)
FeOOH	14,4°	6,14
	28,20°	3,12
Quartzo (P3 ₁ 21)	20,9°	4,22
	26,6°	3,33
Quartzo I $\bar{4}$ 2d	22,3°	4,01

Fonte: O AUTOR.

5.2.2 – Argilas Modificadas

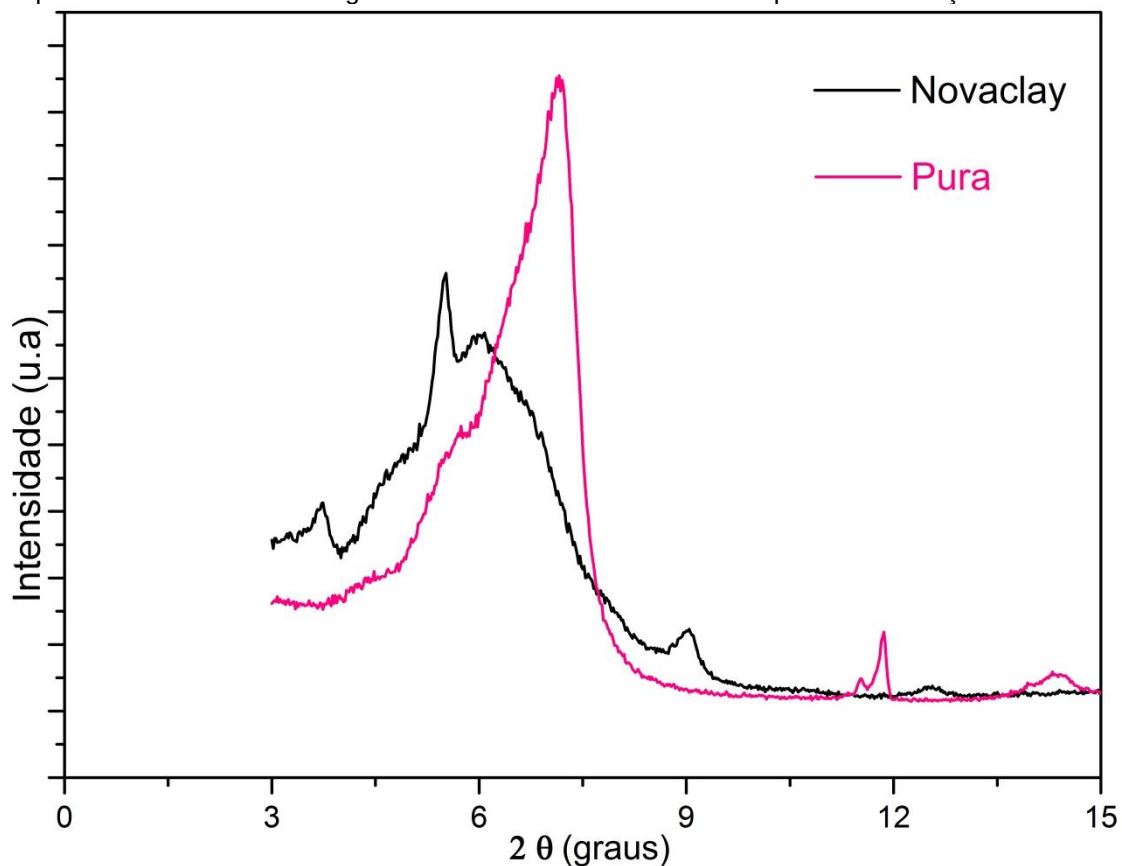
A modificação de argilas pode ser controlada pela técnica de difração de raios X, esta analisa se a intercalação dos compostos orgânicos foi obtida com sucesso, ou seja, pode ser observado quando o pico de maior intensidade do argilomineral desloca-se para um ângulo de difração menor (em 2 θ), indicando a ocorrência de expansão do espaço interplanar basal referente ao plano (001). Logo, as análises para as argilas modificadas se concentraram na análise do deslocamento do pico referente ao plano (001) da Montmorilonita.

5.2.2.1 – Argila Novaclay

O difratograma obtido para a argila Novaclay mostra um pico em 5,19° com distância interplanar basal $d_{(001)}$ 16,01 Å. Esse pico foi observado na argila Pura em 5,3° com distância interplanar $d_{(001)}$ 15,3 Å. Logo, observa-se que houve a intercalação de compostos orgânicos no espaço interlamelar devido: à expansão que ocorreu de 15,3 Å para 16,01 Å; ao deslocamento do pico em 2 θ de 5,3° para 5,19° (Figura 9) e ao aparecimento do pico em 9,13° (2 θ) que evidencia a intercalação de composto orgânico entre as lamelas. Além disso, a intercalação não interferiu na estrutura dioctaédrica da argila como observado

por meio do pico em $61,8^\circ$ (2θ) (Figura 10) referente a reflexão (060) na argila Novaclay, pico este observado também na argila sem modificação.

Figura 9 – Difratogramas obtidos para as argilas Pura e Novaclay com a finalidade de comparar os picos característicos do argilomineral Montmorilonita antes e após a modificação.

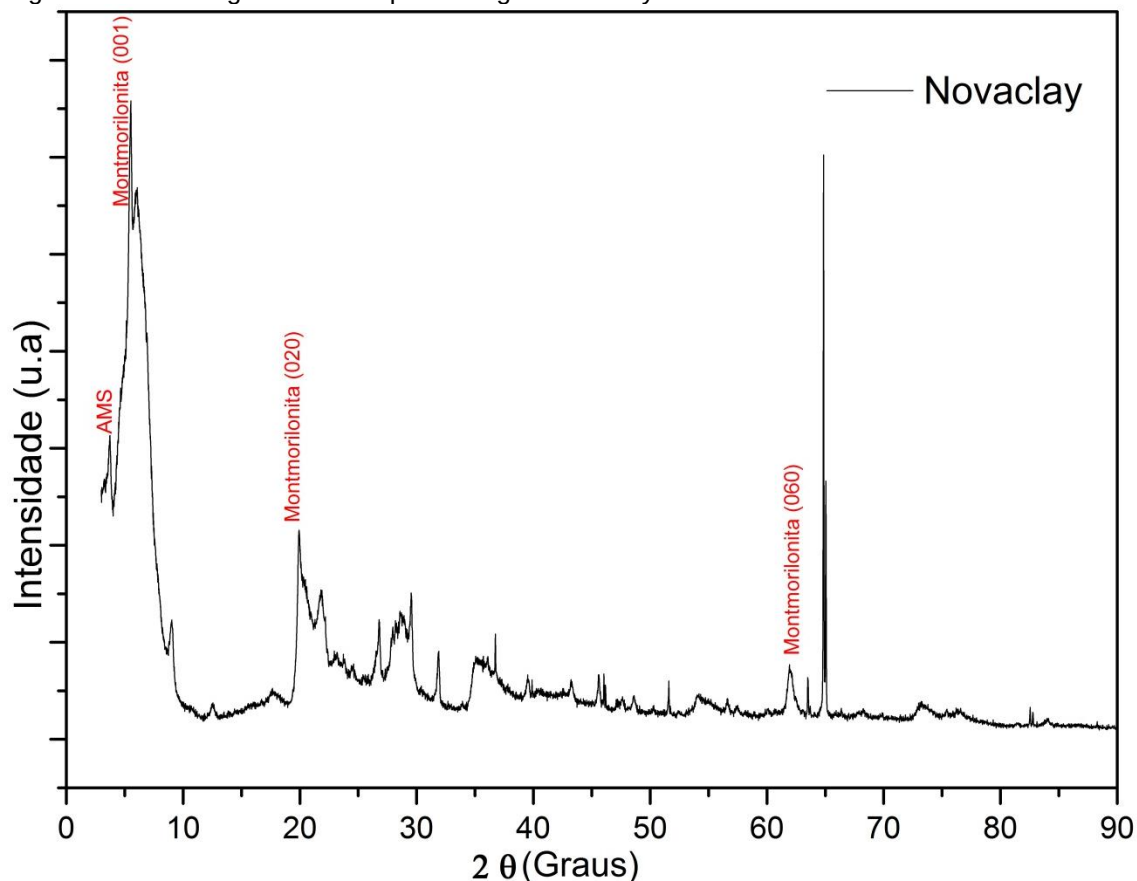


Fonte: O AUTOR.

Após a modificação da argila Pura, não se observam picos correspondentes à fase FeOCl no padrão de difração de raios X. Alguns estudos sobre o composto indicam que, após a inserção de composto orgânico entre as lamelas do óxido de ferro (FeOCl), o pico de maior intensidade tende a desaparecer.

A expansão na distância interplanar referente ao plano (001) denotando a intercalação de compostos orgânicos no espaço interlamelar obtida para a argila Novaclay está coerente com a literatura (WU *et al.*, 1995; SILVA *et al.*, 2014).

Figura 10 – Difratograma obtido para a argila Novaclay

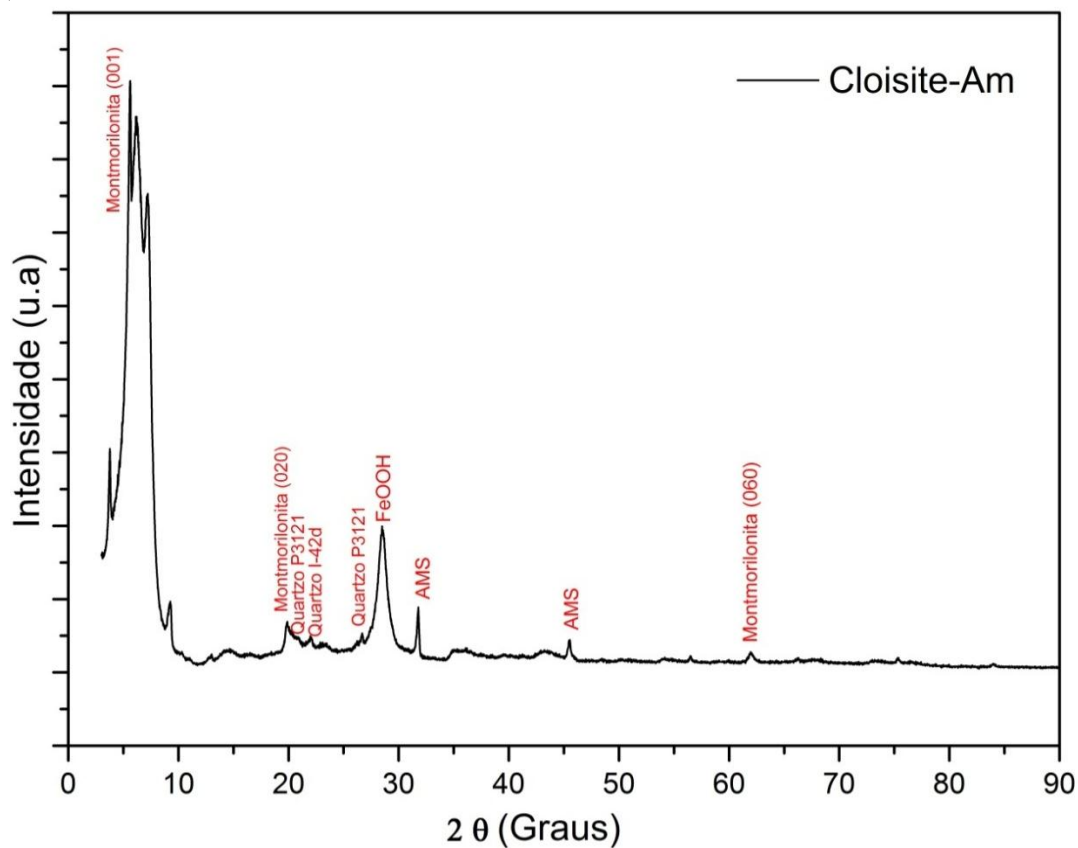


Fonte: O AUTOR.

5.2.2.2 – Argila Cloisite–AM

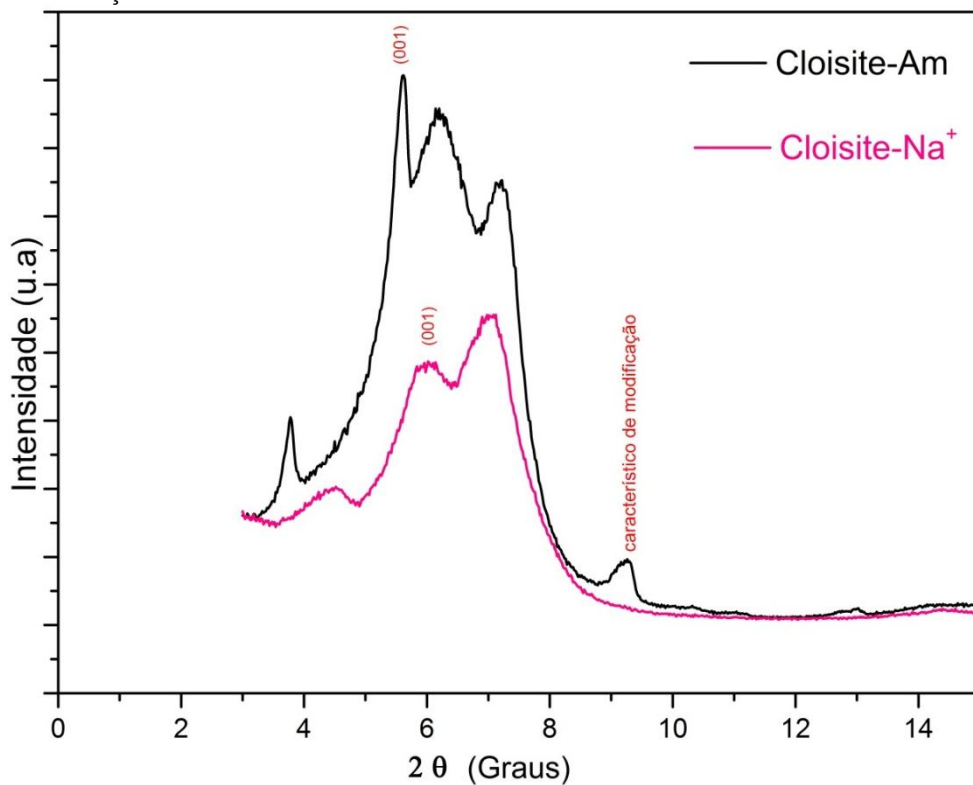
O difratograma obtido para a argila modificada Cloisite–Am (Figura 11) mostra um pico de maior intensidade em $5,11^\circ$ (2θ) com distância interplanar basal $d_{(001)}$ $15,7\text{\AA}$. Esse pico foi observado na argila Cloisite– Na^+ em $6,86^\circ$, com espaçamento basal $d_{(001)}$ de $12,66\text{\AA}$. Logo, observa-se que houve um deslocamento do pico característico do argilomineral Montmorilonita de $6,01^\circ$ para $5,11^\circ$ (2θ), e consequentemente, um aumento na distância interplanar basal de $d_{(001)}$ $12,66\text{\AA}$ para $17,7\text{\AA}$ (Figura 12).

Figura 11 – Difrátograma obtido para a argila Cloisite–A.



Fonte: O AUTOR.

Figura 12– Difrátogramas obtidos para as argilas Cloisite–Na⁺ e Cloisite–Am com a finalidade de comparação entre os picos característicos do argilomineral Montmorillonita antes e após a modificação.



Fonte: O AUTOR.

O deslocamento do pico em 2θ e a expansão da distância interplanar basal $d_{(001)}$, confirmam a intercalação de compostos orgânicos no espaço interlamelar da argila. Além disso, outro pico em $9,25^\circ$ observado no difratograma da argila Cloisite–AM também confirma a inserção compostos orgânicos no espaço interlamelar.

O aumento da distância interplanar basal que ocorreu no pico característico do argilomineral Montmorilonítico referente ao plano (001) está coerente com (WU *et al.*, 1995; LEITE *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2014).

A estrutura cristalina do argilomineral Montmorilonita não sofreu alteração após a intercalação dos compostos orgânicos, isso pode ser observado pelos picos referente aos planos (020) e (060) do argilomineral Montmorilonita.

5.3 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

5.3.1 – ARGILAS NATURAIS

Os resultados obtidos na análise da espectroscopia na região do infravermelho para a argila Pura, Tabela 11 e Figura 13, mostraram a deformação angular de Si–O–Al em 529 cm^{-1} referente aos átomos de silício em sítio tetraédrico e aos átomos de alumínio em sítio octaédrico, evidenciando a presença de um argilomineral com folhas tetraédricas e octaédricas, de acordo com o previsto pelos resultados encontrados na literatura (GÓRA–MAREK e DATKA, 2006).

Observou-se também uma banda de estiramento Si–O–Si em 1040 cm^{-1} , característico do argilomineral montmorilonita, confirmando a fase esmectita na argila Pura. Além disso, a Figura 13 indica a presença de bandas de estiramento fora do plano de Si–O (1120 cm^{-1}), caracterizando distorção na folha tetraédrica do argilomineral; a banda de deformação angular de Si–OH (464 cm^{-1}); banda de deformação de Al–OH (920 cm^{-1}), característico de átomos de alumínio em sítio octaédrico. Tal banda mostra-se ligeiramente deslocada devido à presença de pequena quantidade de ferro na amostra, cuja presença é evidenciada pela banda correspondente a deformação angular de $\text{Al}^{3+}\text{–OH–Fe}^{3+}\text{–OH}$ (845 e 885 cm^{-1}). Da mesma forma, a banda referente à

deformação angular de Al—OH e Mg—OH observada (794 cm^{-1}) também comprova a existência de pouca quantidade de ferro na amostra.

A presença de uma banda em 845 cm^{-1} indica a existência de substituições isomórficas de átomos de Al por átomos de Mg, uma vez que esta banda é referente à deformação angular de $\text{Al}^{3+}\text{—Mg}^{2+}\text{—OH}$, esta também indica na argila a ocupação dos cátions nas posições octaédricas, sendo atribuída à mesma a variedade de uma argila dioctaédrica, ou seja, duas das três posições na folha octaédrica são ocupadas por cátions. Este resultado obtido referente à ocupação dos cátions na folha octaédrica também foi obtido pela técnica de difração de raios X, onde a reflexão (060) denota a variedade dioctaédrica para as argilas em estudo.

A banda referente ao estiramento de OH (3634 cm^{-1}) diz respeito a alta quantidade de átomos de alumínio em sítio octaédrico, típico de uma argila Esmeclita. Os resultados da difração de raios X, previamente discutidos na seção 5.2, indicaram que a argila Pura se trata de uma argila hidratada. Da mesma forma os resultados da FTIR indicaram a presença de água adsorvida nas superfícies das lamelas, devido à observação da banda de estiramento H—O—H (3441 cm^{-1}). Outra banda característica de hidratação foi observada em 1637 cm^{-1} , sendo esta referente à presença de água no espaço interlamelar do argilomineral.

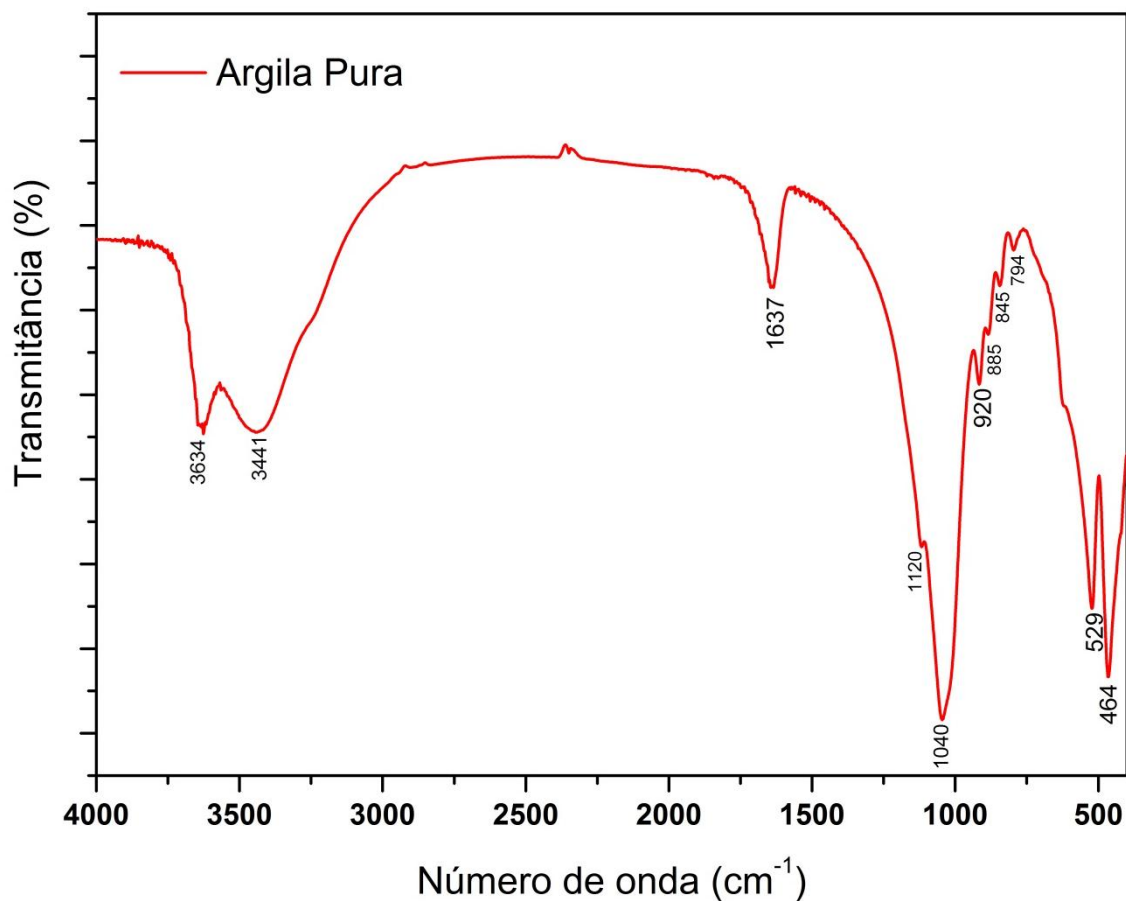
Tabela 11 – Modos de vibrações obtidos para a Argila Pura e Argila Cloisite-Na⁺ e suas respectivas atribuições.

Tipo de ligação	Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo específico de ligação
Si-OH	464	Deformação angular
Si-O-Al	529	Deformação angular denotando o átomo de Si em sítio tetraédrico e o átomo de Al em sítio octaédrico
Al-OH Mg-OH	794	Deformação angular característica de baixo teor de ferro na argila.
Al ³⁺ OH— Fe ³⁺ OH	845–885	Deformação angular
Al-OH Mg-OH	845	Indica substituições isomórficas nas folhas octaédricas
Al-OH	920	Deformação Angular característica de Al em sítio octaédrico
Si-O-Si	1040	Estiramento característico de argilomineral Montmorilonita
Si-O	1120	Vibração no plano por conta de distorção na folha tetraédrica
H-O-H	1637	Deformação angular da água de hidratação (água interlamelar)
H-O-H	3441	Estiramento de água adsorvida nas superfícies das camadas
O-H	3634	Estiramento típico de esmectitas com alta quantidade de Alumínio em sítio octaédrico

Fonte: O AUTOR.

Os resultados obtidos descritos na tabela 11 estão de acordo com os autores (SOCIETY e BAILEY, 1967; MADEJOVÁ *et al.*, 1996; MADEJOVÁ, 2003; KOZAK e DOMKA, 2004; PAIVA *et al.*, 2008).

Figura 13 – Espectro de Infravermelho para a argila Pura



Fonte: O AUTOR.

As bandas observadas que já tinham sido observadas para a argila Pura (Figura 13) são as verificadas para a argila Cloisite- Na^+ (Figura 14), exceto a banda observada na argila em 3573 cm^{-1} , que denota o estiramento de Si-OH-Al na argila Cloisite- Na^+ (Tabela 12). Esta banda é referente a presença de átomos de alumínio em sítio tetraédrico e à existência de sítios ácidos do tipo de Brönsted nos átomos de alumínio.

Importante citar para esse resultado, de acordo com (SILVA e GARLA, 1999), argilas raras possuem sítios ácidos na sua forma natural, necessitando quase sempre de um prévio tratamento químico para adquirir tal característica.

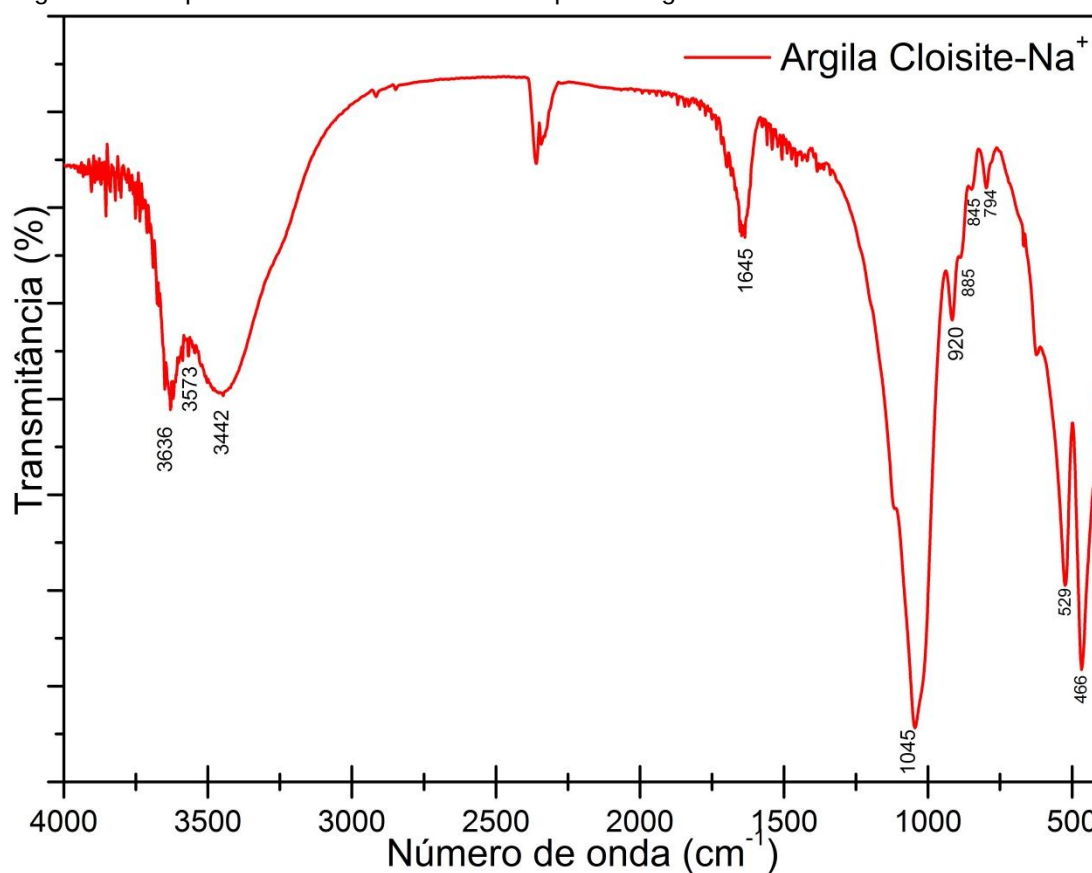
Tabela 12 – Modo de vibração obtidos para a Argila Cloisite- Na^+ denotando o átomo de Alumínio em sítio tetraédrico.

Tipos de Ligação	Número de onda (cm^{-1})	Tipo específico de Ligação
Si-OH-Al	3573	Estiramento do átomo de alumínio em sítio tetraédrico

Fonte: O AUTOR.

Os resultados obtidos descritos na Tabela 12 estão em coerência com resultados obtidos na literatura (GÓRA-MAREK *et al.*, 2005).

Figura 14 – Espectro de Infravermelho obtido para a argila Cloisite- Na^+ .



Fonte: O AUTOR.

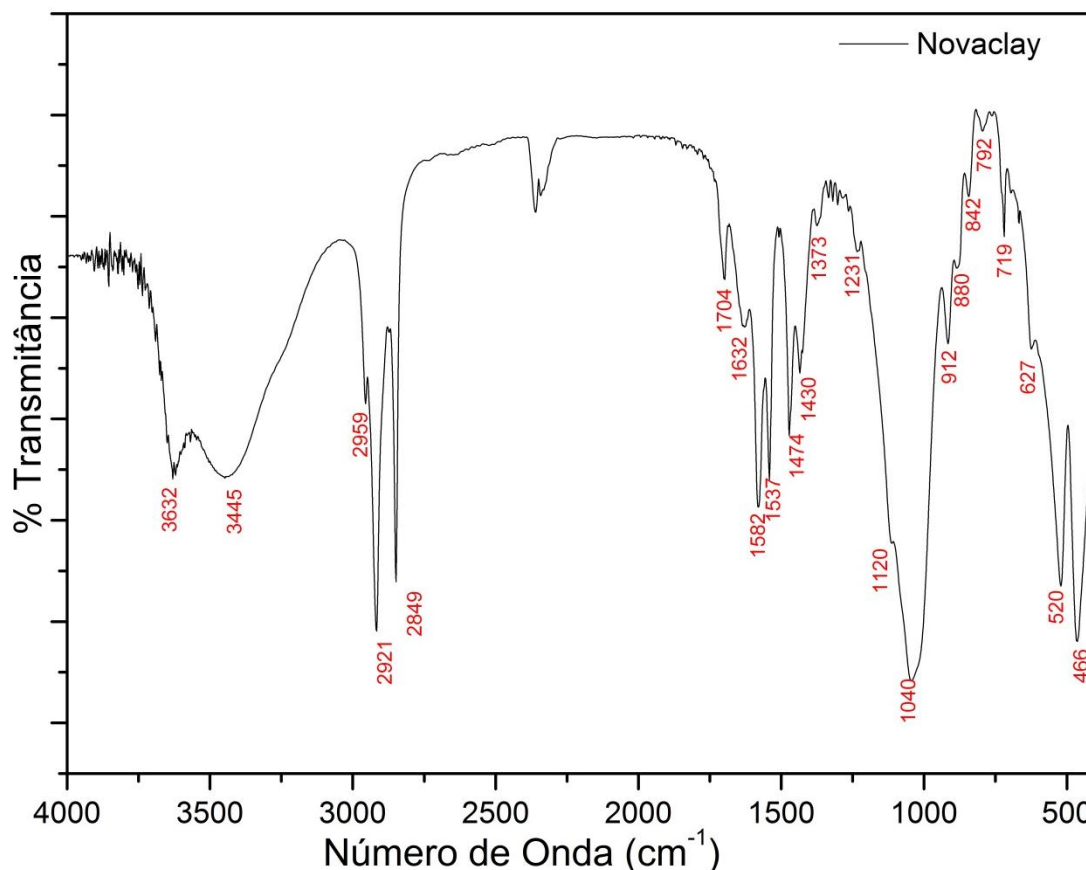
5.3.1.2 – ARGILAS MODIFICADAS

Os resultados obtidos da espectroscopia na região do infravermelho para as argilas modificadas denominadas Novaclay e Cloisite-AM, comprovaram que a intercalação do agente modificador no espaço interlamelar foi realizada com êxito. Tal fato é observado por bandas em 2962 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} , 2845 cm^{-1} referente a bandas de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos CH_2 do sal orgânico AMS. Além disso, ocorreu o aparecimento de

bandas referente a estiramentos do grupo C–C na região de 1467 cm^{-1} , que pode ser também atribuída a estiramento assimétrico do grupo C–H. Estes resultados denotam o caráter orgânico do agente modificador incorporado na estrutura das argilas. Os resultados obtidos para as argilas modificadas estão de acordo com resultados obtidos para argilas organofílicas. (KOZAK e DOMKA, 2004; DE PAIVA *et al.*, 2008)

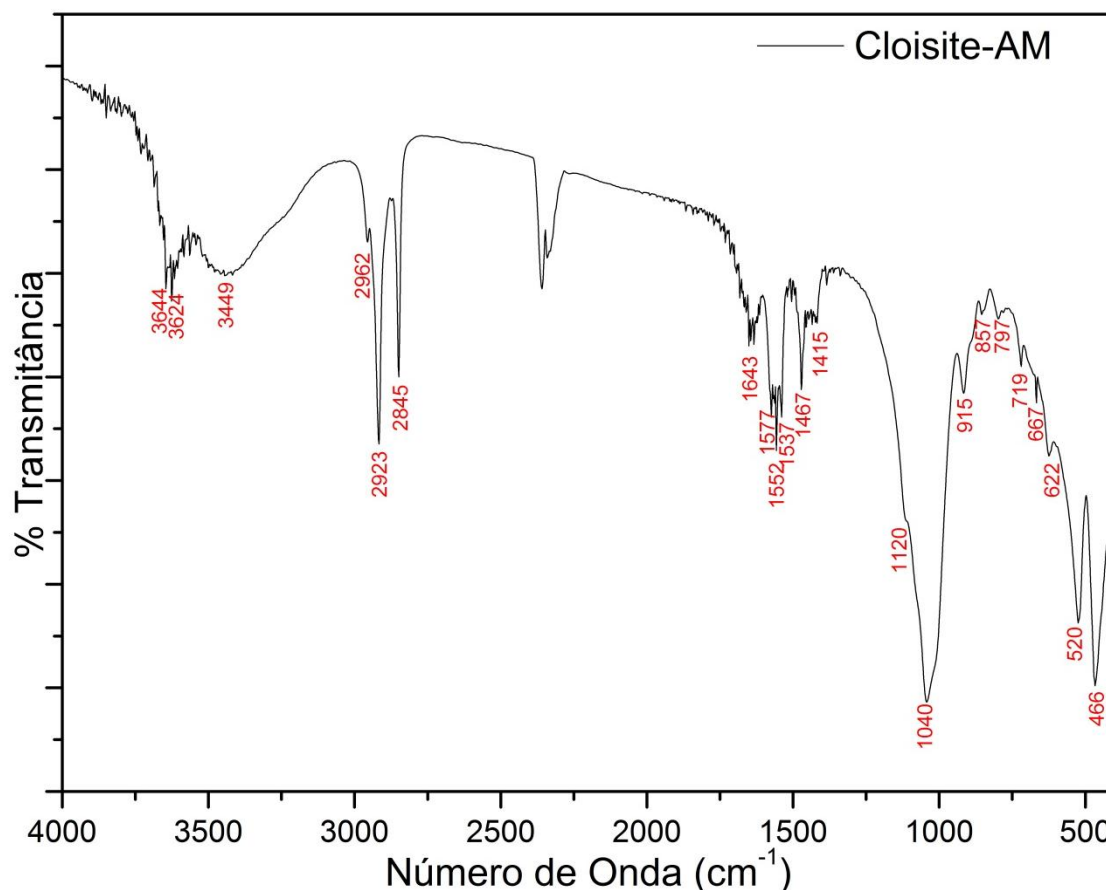
Uma comparação entre os espectros das argilas naturais e modificadas foi realizada com a finalidade de avaliar se houve modificações na banda de estiramento de Si–O característica do material observadas em 1045 cm^{-1} . Nas argilas naturais (Figuras 13 e 14), observou-se que não ocorreu nenhuma variação significativa referente nessa banda e a mesma observada na argila Novaclay (Figura 15) e Cloisite–Am (Figura 16) em 1040 cm^{-1} .

Figura 15 – Espectro obtido na região do Infravermelho para a argila Novaclay



Fonte: O AUTOR.

Figura 16 – Espectro obtido na região do Infravermelho para a argila Cloisite-AM.



Fonte: O AUTOR.

Além disso, o espectro também comprova que a estrutura lamelada da argila não foi comprometida após a modificação. Tal fato pode ser observado por meio das bandas em 912 cm^{-1} (Figura 15) e, em 915 cm^{-1} (Figura 16), referente a deformação angular de Al-OH, em 520 cm^{-1} referente a deformação angular de Si-O-Al, que nos dá a informação do átomo de Si em sítio tetraédrico e do átomo de Al em sítio octaédrico, e por fim em 466 cm^{-1} , que denota a deformação angular de Si-OH.

5.4 – CAPACIDADE DE INCHAMENTO

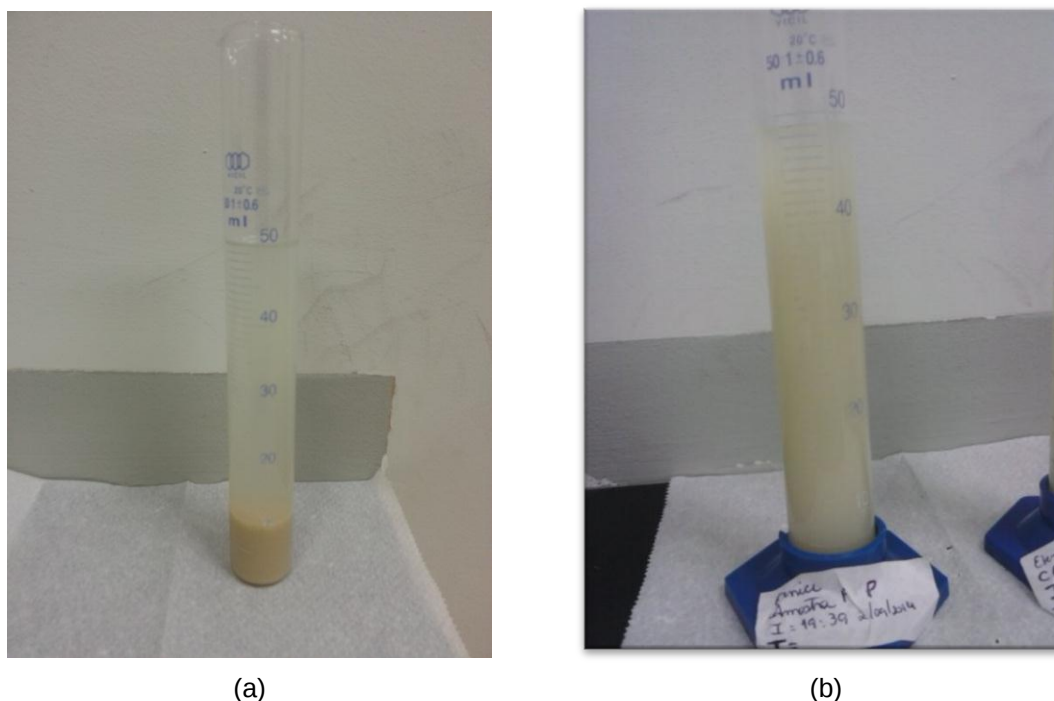
A hidratação dos cátions interlamelares causa o acúmulo de água no espaço interlamelar das argilas e seu consequente inchamento (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009), o que comprova o predomínio da fase esmectita na sua composição (SANTOS, 1989a). O argilomineral Montmorilonita apresenta distância interplanar de $9,6\text{ Å}$ na forma anidra e/ou quando nenhuma molécula polar está entre as lamelas. (ANADÃO, 2012)

Entretanto, quando há o intumescimento pela água, ou seja, o inchamento, há a indicação de que os cátions interlamelares presentes na estrutura cristalina são hidratados, ocorrendo assim expansão do espaço interplanar basal obtendo valor $d_{(001)}$ 13 a 15Å. (ANADÃO *et al.*, 2011)

Os valores obtidos para o índice de inchamento de Foster foram mensurados após 24 horas de repouso da dispersão argilosa em água para as argilas naturais e, em solvente orgânico para as argilas organofílicas.

O valor obtido para o inchamento pela água da argila pura após 24 horas de repouso foi de 11 mL g⁻¹ e após agitação foi de 44 mL g⁻¹, inchamento considerado alto conforme cita (FERREIRA *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2014). O índice do inchamento de Foster para a argila denominada Pura está ilustrado na figura 17. O resultado obtido comprovou a fase esmectita, bem como está condizente com os resultados de DRX que, por sua vez, comprovaram a existência do argilomineral montmorilonita na forma hidratada, apresentando o pico com maior intensidade em 5,7°, referente ao plano (001) e distância interplanar basal igual a 15,3 Å.

Figura 17 – Inchamento da argila pura (a) após 24 horas de repouso; (b) Inchamento da argila pura após a agitação.



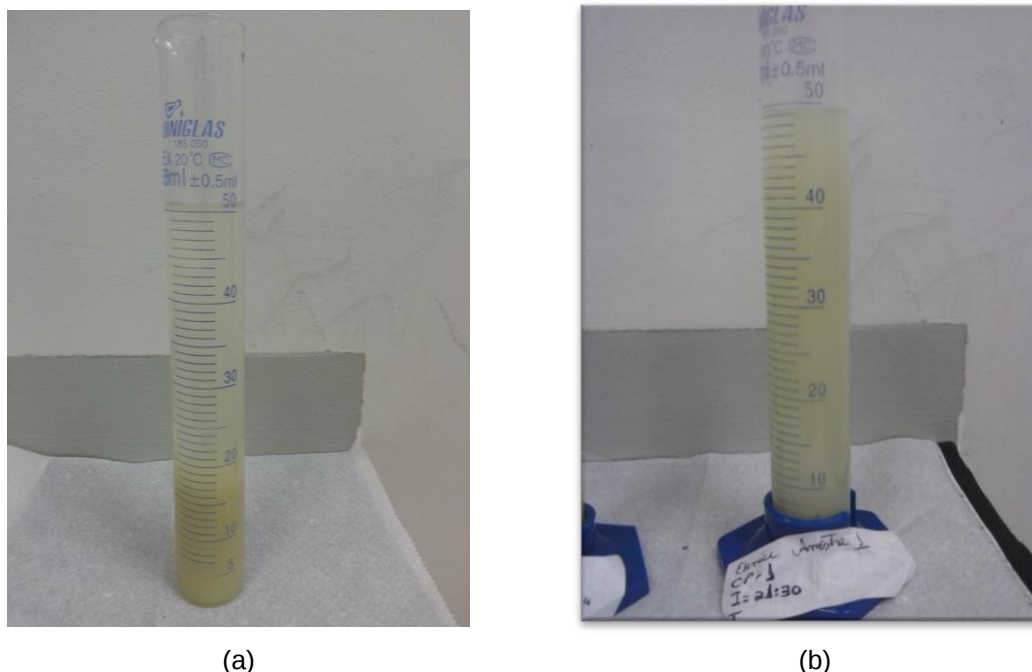
Fonte: O AUTOR.

O valor obtido para o inchamento pela água da argila denominada Cloisita–Na⁺ após 24 horas de repouso foi igual a 19 mL g⁻¹ e, após agitação foi de 50 mL g⁻¹, valor também considerado alto, comprovando a existência da

fase Esmeclita, bem como do argilomineral Montmorilonita pela difração de raios X, apresentando pico de maior intensidade em $6,03^\circ$ referente ao plano (001) e distância interplanar igual a $14,6 \text{ \AA}$.

O índice do inchamento de Foster para a argila Cloisite- Na^+ está ilustrado na figura 18.

Figura 18 – Inchamento da Argila Cloisite- Na^+ (a) após 24 horas de repouso; (b) após agitação da dispersão argilosa.



Fonte: O AUTOR.

O inchamento da argila Bentonita confirma também a predominância do íon sódio no espaço interlamelar, visto que seu poder de hidratação é maior em relação aos outros íons, como por exemplo, os íons bivalentes, aumentando significativamente seu volume em água, separando as lamelas por completo.

Como previamente definido, o inchamento pode ser caracterizado pela hidratação dos cátions interlamelares, provavelmente terá maior suscetibilidade dos mesmos à troca. Portanto, para que um argilomineral Montmorilonita seja modificado, há a necessidade do conhecimento prévio da capacidade de inchamento da argila com a finalidade de avaliar a facilidade com que o modificador será intercalado na sua estrutura. Isso confere à argila em estudo um amplo interesse tecnológico.

A capacidade de inchamento para as argilas modificadas foram obtidas por meio do solvente orgânico tolueno, visto que uma vez modificadas, sua natureza de hidrofílica passa a ser hidrofóbica ou organofílica.

O valor obtido para a argila Novaclay (Figura 19) foi abaixo de 2 mL g^{-1} , evidenciando que não houve inchamento.

Figura 19 – Inchamento da argila Novaclay em Tolueno



Fonte: O AUTOR

Diante do valor obtido para a argila Cloisite-AM (Figura 20), abaixo de 2 mL g^{-1} foi constatado que não houve inchamento.

Figura 20 – Inchamento da Argila Cloisite-AM em tolueno



Fonte: O AUTOR.

Embora as argilas modificadas dispersas em solvente orgânico (tolueno) não tenham apresentado inchamento, como previamente descrito, o inchamento pode ser também caracterizado pela inserção de moléculas orgânicas no espaço interlamelar que ocorre quando os cátions interlamelares

são substituídos (MENEZES *et al.*, 2008), fato comprovado pela técnica de difração de raios X, que mostra que os picos mais intensos referentes ao plano (001) das respectivas argilas modificadas apresentam uma distância interplanar basal maior em relação às argilas Pura e Cloisite- Na^+ (Tabela 13).

Tabela 13 – Comparação da distância interplanar basal das argilas

Argilas	$d_{(001)}$	2θ
Argila Pura	15,3 Å	5,7°
Novaclay	16,06 Å	5,2°
Cloisite- Na^+	14,6 Å	6,6°
Cloisite-Am	15,6 Å	5,1°

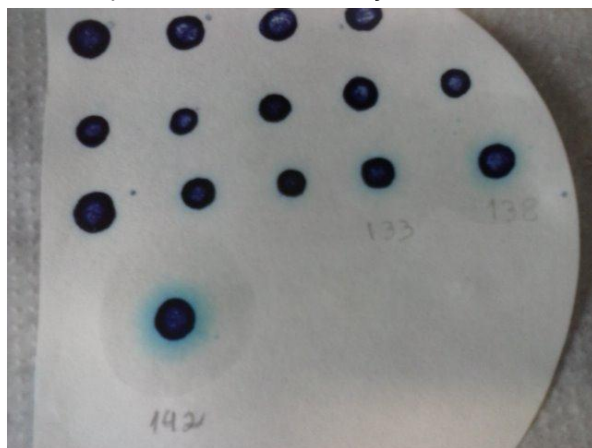
Fonte: O AUTOR.

5.5 – CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA

A determinação da capacidade de troca catiônica de argilas pelo método de adsorção de azul de metileno se mostrou um método rápido, eficaz e de simples manipulação. Foi possível determinar a capacidade de troca catiônica pelo volume de solução de azul de metileno adicionado à dispersão argilosa. Logo, o ponto final da caracterização foi observado quando houve a formação de uma auréola azul clara ao redor da gota dispersa no papel filtro. Os valores foram obtidos por meio da equação (II), previamente mencionada no item 4.2.6.

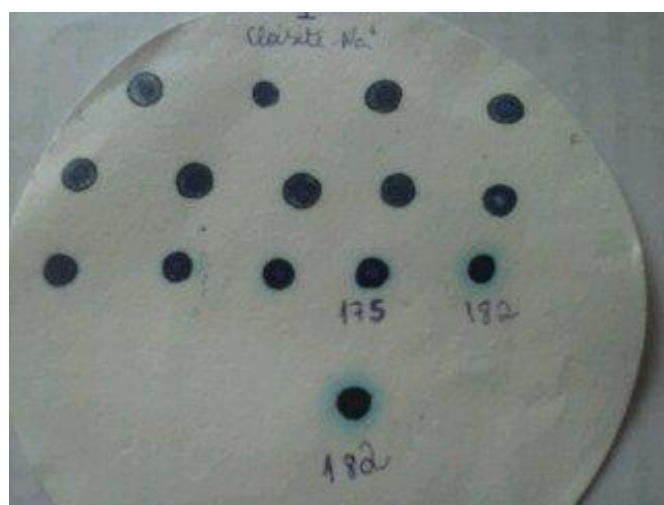
Os resultados obtidos para a análise de capacidade de troca catiônica para as argilas podem ser verificadas pelas figuras 21 e 22. Os valores obtidos estão demonstrados na tabela 14.

Figura 21 – Resultado da CTC pelo método da Adsorção de azul de metileno para argila Pura.



Fonte: O AUTOR.

Figura 22 – Resultado da CTC pelo método da Adsorção de azul de metileno para argila Cloisite- Na^+ .



Fonte: O AUTOR.

Tabela 14 – Capacidade de troca catiônica das argilas Pura e Cloisite- Na^+

Argila	Capacidade de Troca Catiônica (CTC) meq/100g de argila	Volume registrado de Azul de metileno após a detecção do ponto final (mL)
Pura	71	142
Cloisite- Na^+	91	182

Fonte: O AUTOR.

Os resultados descritos na tabela 14 descrevendo os valores de capacidade de troca catiônica para as argilas esmectitas estão em coerência com os resultados obtidos na literatura (LEITE *et al.*, 2008; MALLAKPOUR e DINARI, 2011).

Pode-se observar que a argila Cloisite- Na^+ obteve um valor de capacidade catiônica maior em relação à argila Pura, portanto, pode-se dizer que a argila Cloisite- Na^+ tem em sua estrutura cristalina uma maior quantidade de cargas negativas em relação a argila pura, ambas originadas de substituições isomórficas nas folhas tetraédricas e octaédricas que são balanceadas por cátions trocáveis. Tal fato é comprovado pela técnica de espectroscopia vibracional de absorção da região do infravermelho, que apresenta para estas argilas bandas de deformações referentes a substituições isomórficas.

5.6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM FONTE DE EMISSÃO POR EFEITO DE CAMPO (MEV–FEG)

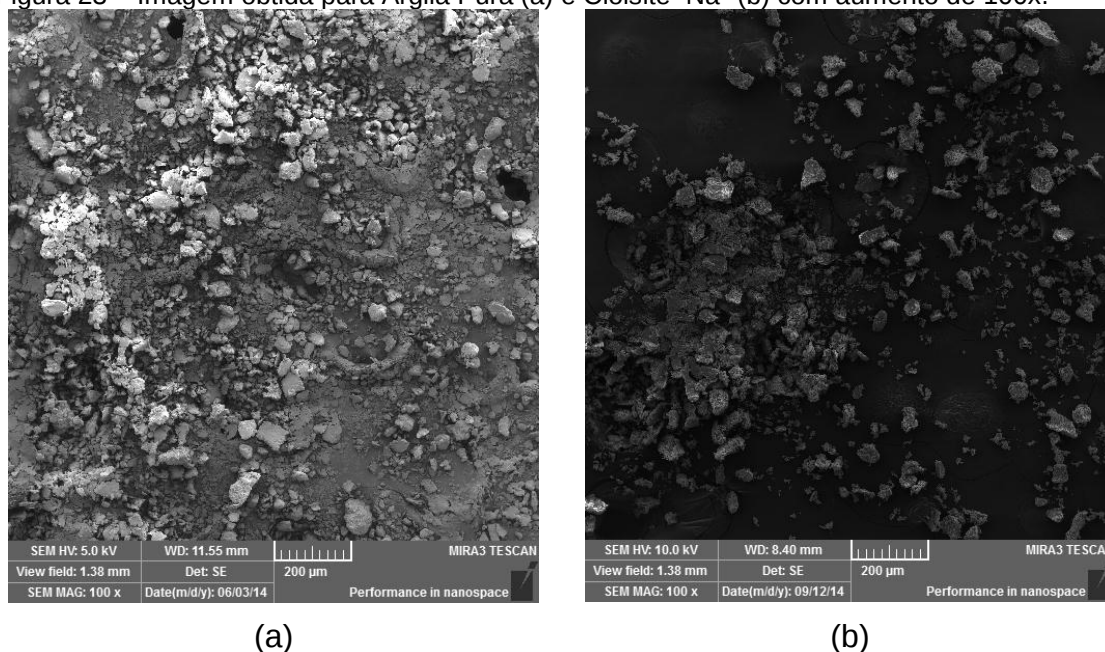
A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica muito empregada na avaliação da morfologia das partículas de argilas. Diferenças morfológicas foram avaliadas entre as partículas das argilas naturais e as argilas modificadas, com agente modificador–AMS.

Juntamente com a análise de microscopia eletrônica de varredura, foram feitas análises elementares pontuais das argilas por espectrometria de energia dispersiva de raios X.

5.6.1 – Argila Pura e Cloisite–Na⁺

As análises de MEV–FEG realizadas nas argilas pura e Cloisite–Na⁺ são apresentadas nas Figuras 23–28. A imagem para a argila pura (Figura 23 a) e argila Cloisite–Na⁺ (figura 23 b) com aumento de 100x mostra um aglomerado de partículas. Estes aglomerados de partículas são característicos do argilomineral montmorilonita, confirmando a predominância da fase esmectita na argila. Fato confirmando também pela DRX.

Figura 23 – Imagem obtida para Argila Pura (a) e Cloisite–Na⁺ (b) com aumento de 100x.

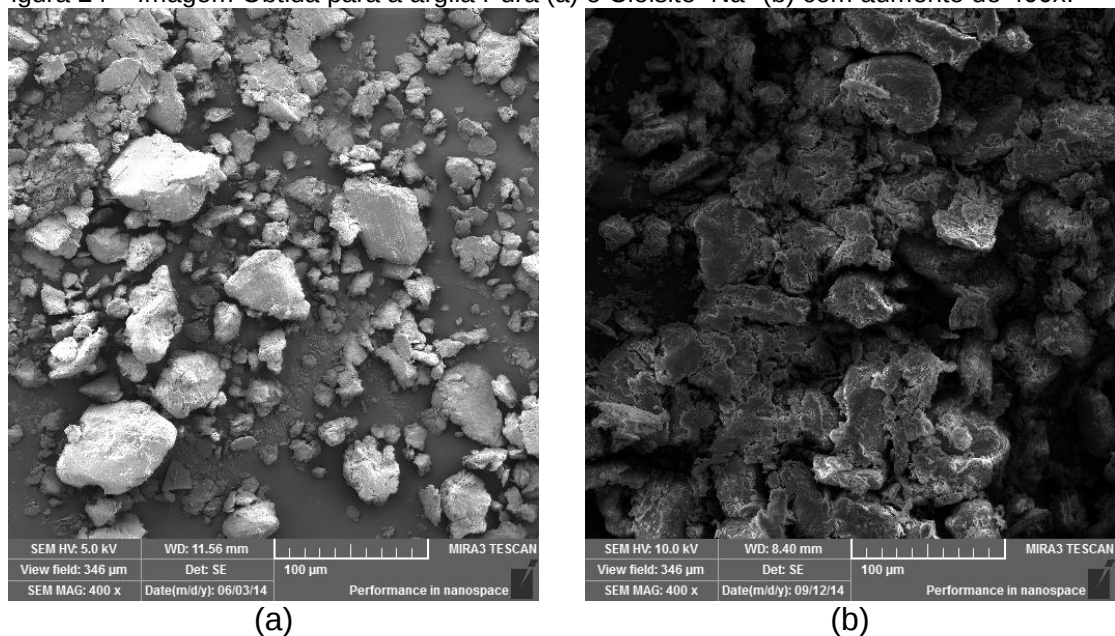


Fonte: O autor

Tal resultado é também comprovado por meio da Espectroscopia na região do Infravermelho (seção 4.3) por vibrações características do

argilomineral. Além disso, as imagens obtidas com aumento de 400x (Figura 24 a; b) mostra partículas sobrepostas, o que também é chamado de sobreposição de lamelas característico dos filossilicatos em camadas.

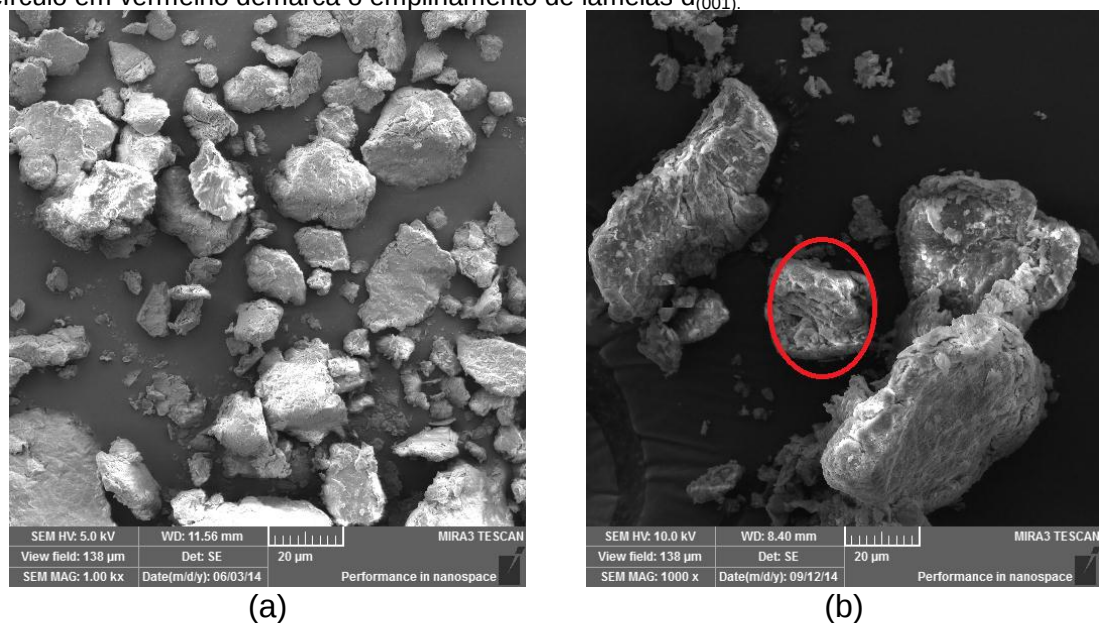
Figura 24 – Imagem Obtida para a argila Pura (a) e Cloisite- Na^+ (b) com aumento de 400x.



Fonte: O AUTOR.

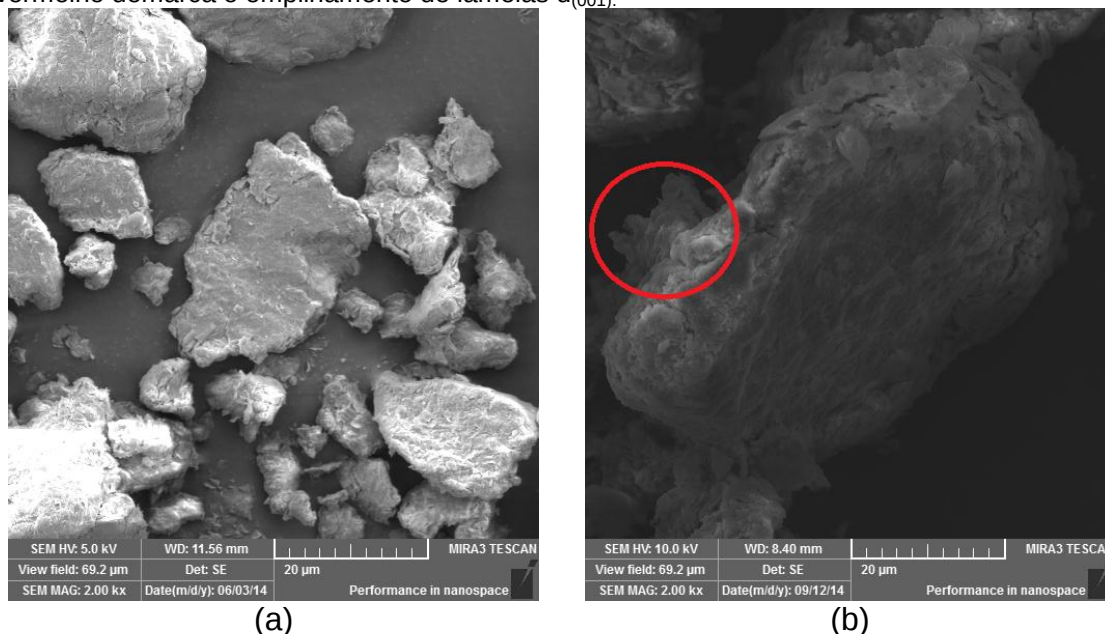
As imagens obtidas com aumento de 1000x (Figura 25 a; b) e aumento de 2000x (Figura 26 a; b) mostram claramente um aglomerado de partículas com “degraus” denotando a sobreposição das lamelas correspondente a uma morfologia de empilhamentos de lamelas $d_{(001)}$ confirmando se tratar de um filossilicato.

Figura 25 – Imagem obtida para a argila Pura (a) e Cloisite- Na^+ (b) com aumento de 1000x O círculo em vermelho demarca o empilhamento de lamelas $d_{(001)}$.



Fonte: O AUTOR.

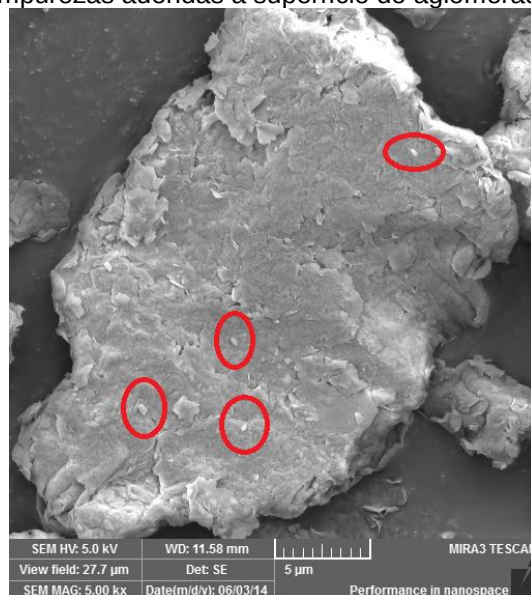
Figura 26 – Imagem Obtida através da Microscopia eletrônica de Varredura com Efeito de Campo–FEG para a argila Pura (a) e Cloisite–Na⁺ com aumento de 2000x. O círculo em vermelho demarca o empilhamento de lamelas d₍₀₀₁₎.



Fonte: O AUTOR.

A imagem obtida com aumento de 5000x para a argila pura (Figura 27) demarca a possível presença de pequenas partículas de impurezas aderidas a superfície do aglomerado de partículas.

Figura 27 – Imagem obtida através da Microscopia eletrônica de Varredura com Efeito de Campo (FEG) para a argila Pura com aumento de 5000x. Os círculos em vermelho demarcam pequenas partículas de impurezas aderidas a superfície do aglomerado de partículas.



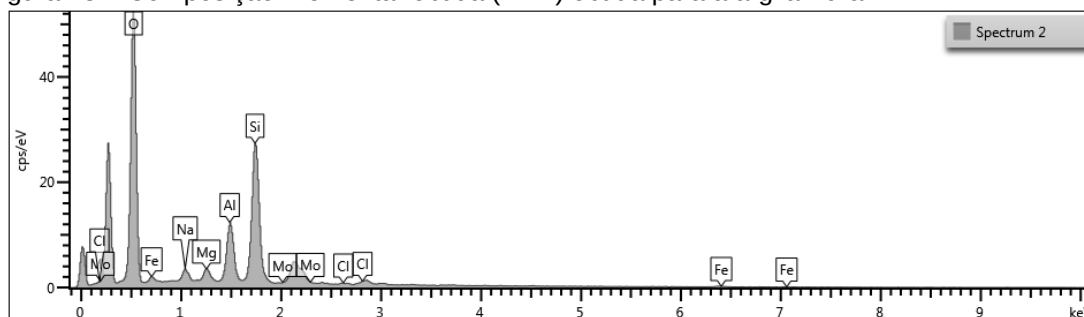
Fonte: O AUTOR.

A morfologia obtida para a argila Pura é similar às morfologias obtidas para argilominerais montmoriloníticos de diferentes origens (ULTRACKI, 2004; DIAS *et al.*, 2011). A morfologia da Argila Cloisite–Na⁺ observada neste

trabalho está de acordo com os resultados obtidos na literatura (MALLAKPOUR e DINARI, 2011).

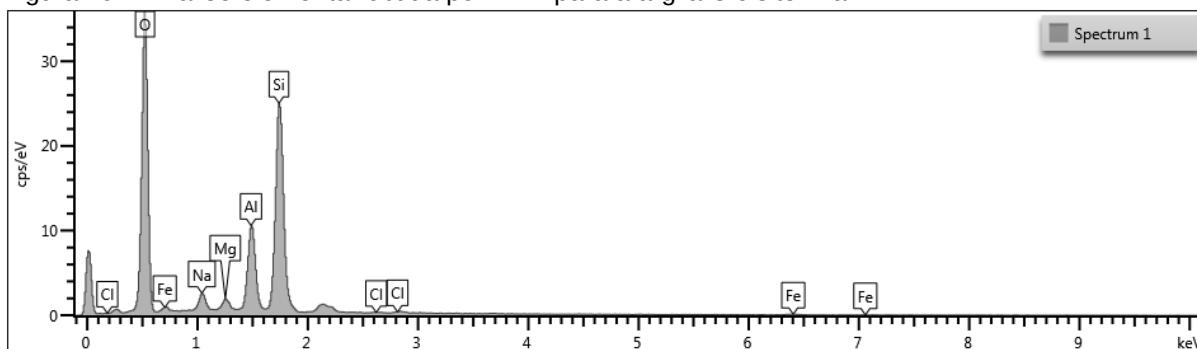
A análise elementar pontual obtida para a argila pura (Figura 28) e Cloisite- Na^+ (Figura 29) por Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX) acoplada ao MEV mostrou sinais de átomos de Si, O e Al em maiores porcentagens evidenciando a fração argila na amostra. Por sua vez, porcentagens menores de átomos de ferro, sódio, magnésio também foram detectadas e porcentagem também de cloro para a argila pura (tabela 15).

Figura 28 – Composição Elementar obtida (EDX) obtida para a argila Pura



Fonte: O AUTOR.

Figura 29 – Análise elementar obtida por EDX para a argila Cloisite- Na^+



Fonte: O AUTOR

Tabela 15 – Análise elementar por EDX para a argila Pura e Cloisite- Na^+

Elemento	%Atômica (pura)	% Atômica (Cloisite- Na^+)
O	60,39	65,61
Na	1,63	1,92
Mg	1,52	1,04
Al	7,27	8,03
Si	19,46	22,16
Cl	0,57	0,15
Fe	9,17	1,09
Total:	100	100

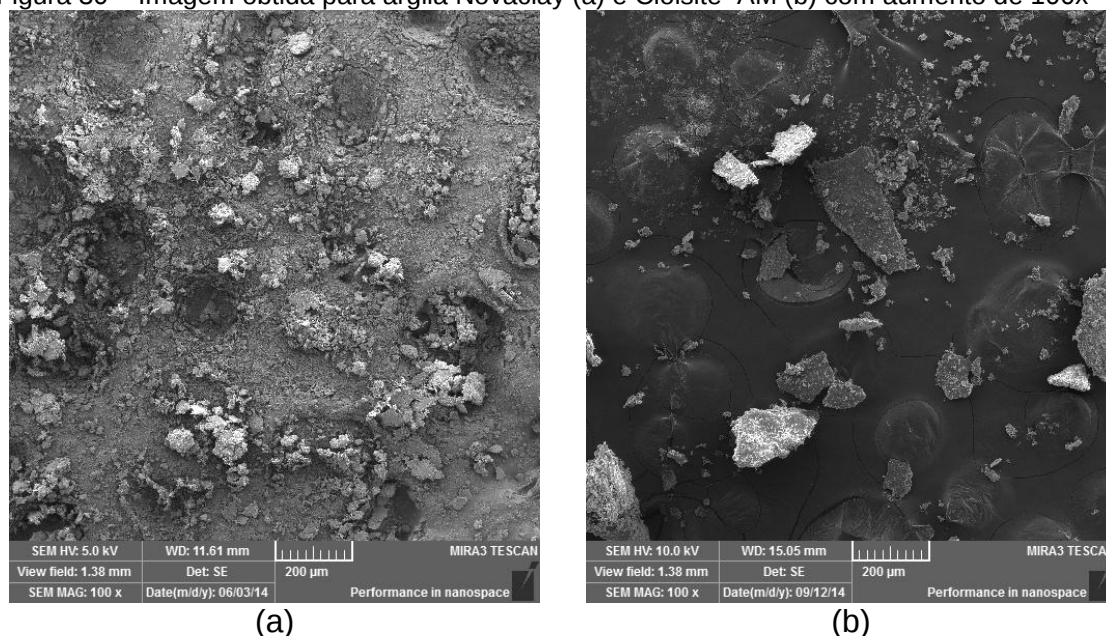
Fonte: O AUTOR.

A análise elementar feita por EDX confirmou os resultados obtidos por meio da técnica de fluorescência de raios X para a argila pura e para a argila Cloisite- Na^+ , confirmando os respectivos átomos na estrutura das argilas.

5.6.2 – Argila Novaclay e Cloisite – AM

A imagem obtida para a argila Novaclay e Cloisite-AM com aumento de 100x (Figura 30 a; b), mostra um aglomerado de partículas, sendo o aglomerado da argila novaclay similar á morfologia do aglomerado observado na argila pura (Figura 23 a). Por sua vez a imagem obtida para a argila Cloisite-Am com aumento de 100x mostra a morfologia do aglomerado de partículas diferente em relação a morfologia observada na imagem obtida para a argila Cloisite- Na^+ .

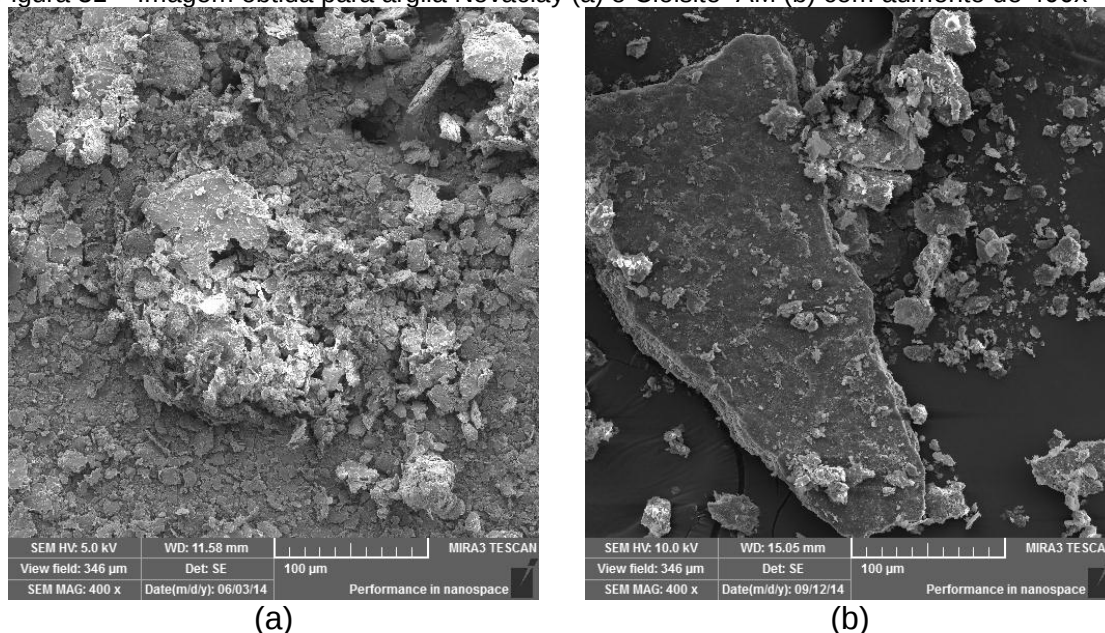
Figura 30 – Imagem obtida para argila Novaclay (a) e Cloisite-AM (b) com aumento de 100x



Fonte: O AUTOR.

Entretanto quando há um aumento na imagem de 400x (Figura 31 a), percebe-se que a morfologia dos aglomerados da argila Novaclay ficou diferente da argila Pura. Por sua vez, a morfologia observada para a argila Cloisite-AM (Figura 31 b) mostra a morfologia dos aglomerados com menor uniformidade em relação aos aglomerados da argila Cloisite- Na^+ observado na figura 24-b.

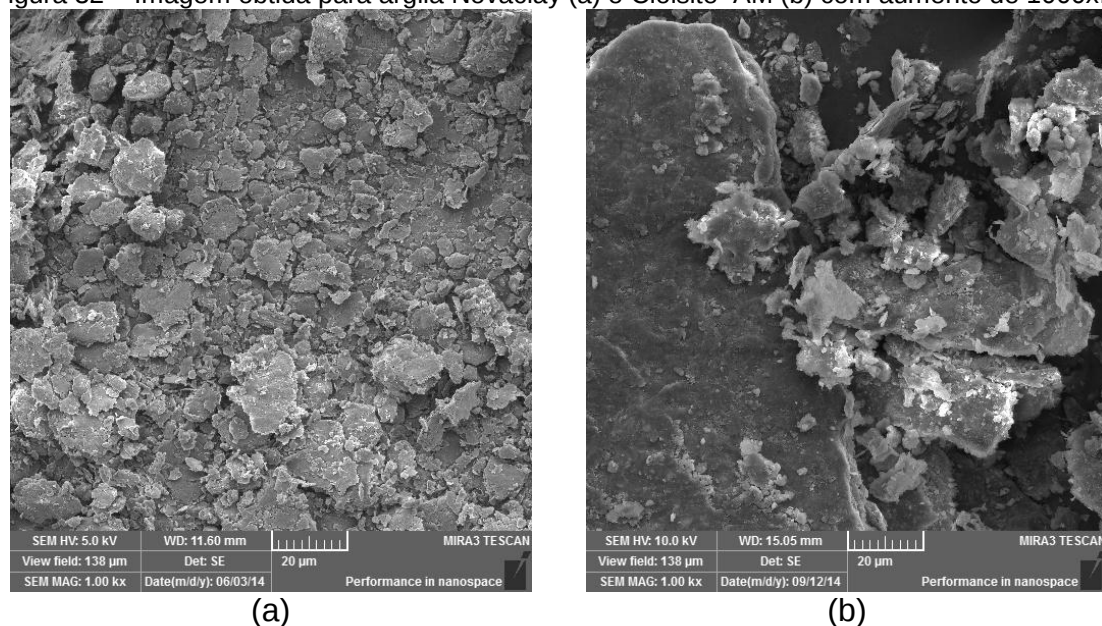
Figura 31 – Imagem obtida para argila Novaclay (a) e Cloisite-AM (b) com aumento de 400x



Fonte: O AUTOR.

Com o aumento da imagem em 1000x (Figura 32 a; b), fica evidenciado a diferença na morfologia dos aglomerados das partículas quando se comparam as argilas naturais e as argilas organofílicas. Por sua vez, a imagem obtida com aumento de 1000x para a argila Novaclay (Figura 33 a) mostra uma distribuição dos aglomerados de partículas com geometria mais regulares, com tamanhos menores, sem discrepância de um aglomerado para outro. Já a imagem obtida para a argila Cloisite-AM (figura 32 b) denota claramente um aglomerado de partículas com sobreposição das lamelas, correspondente a uma morfologia de empilhamentos de lamelas $d_{(001)}$.

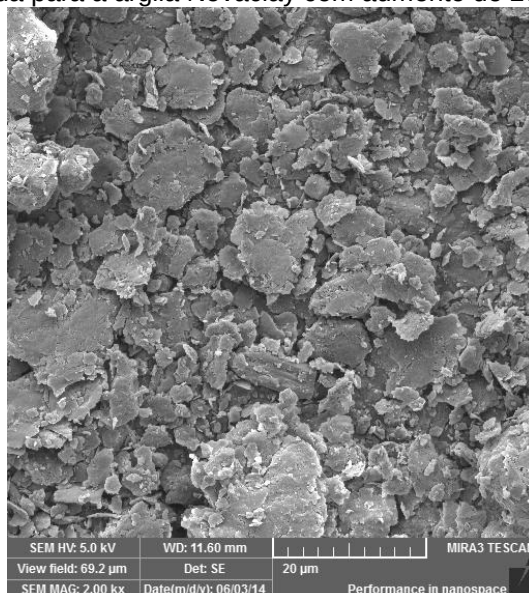
Figura 32 – Imagem obtida para argila Novaclay (a) e Cloisite-AM (b) com aumento de 1000x.



Fonte: O AUTOR.

A imagem obtida com aumento de 2000x (Figura 33) para a argila Novaclay confirma a uniformidade dos aglomerados de partículas para a argila e também, evidenciou que não foi danificada a característica de filossilicato em camada.

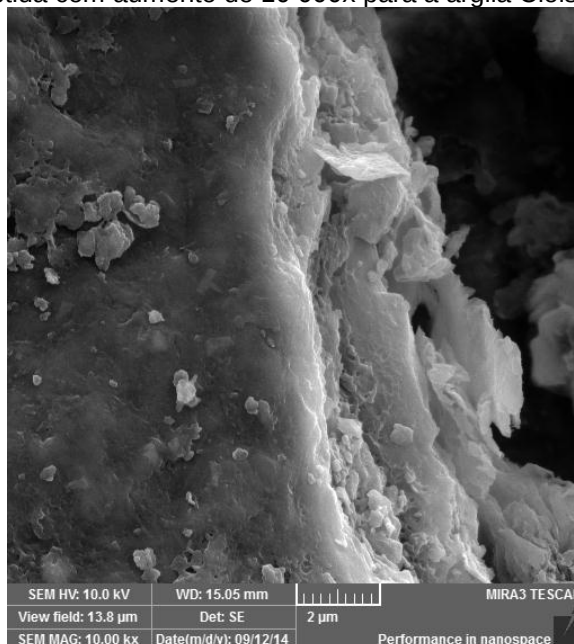
Figura 33 – Imagem obtida para a argila Novaclay com aumento de 2000x



Fonte: O AUTOR.

A imagem obtida para a argila Cloisite–AM com aumento de 10 000x (figura 34) também evidenciou que não houve danos quanto a característica correspondente a morfologia de empilhamento de lamelas $d_{(001)}$.

Figura 34 – Imagem obtida com aumento de 10 000x para a argila Cloisite–AM



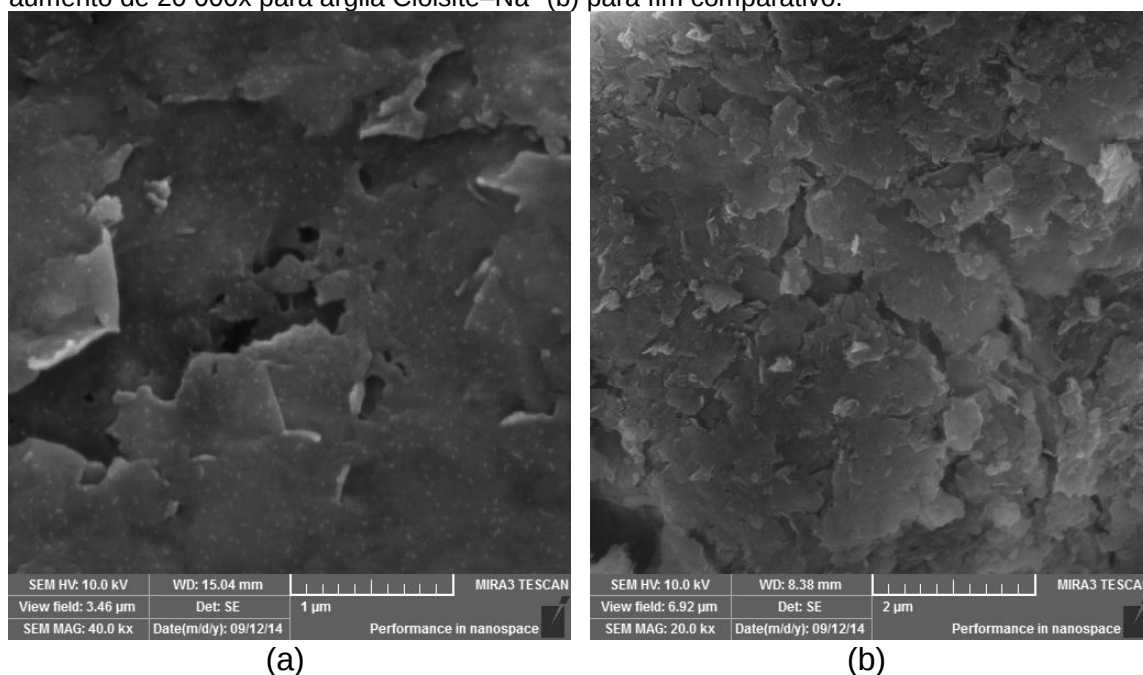
Fonte: O AUTOR.

Tal resultado foi corroborado pela técnica de difração de raios X, pelo pico característico de argilomineral Montmorilonita que quando modificada, há

apenas um deslocamento no ângulo de difração e um aumento na distância interplanar basal $d_{(001)}$, sem destruir a estrutura lamelar da argila.

Por fim a imagem obtida para a argila Cloisite–AM com aumento de 40 000x (Figura 35 a), mostra que os aglomerados de partículas contém “pontilhados” não observados na argila não modificada (Cloisite–Na⁺) (Figura 35 b), e que pode ser caracterizado como o agente modificador intercalado na argila.

Figura 345 – Imagem obtida com aumento de 40000x para a argila Cloisite–AM (a) e com aumento de 20 000x para argila Cloisite–Na⁺ (b) para fim comparativo.

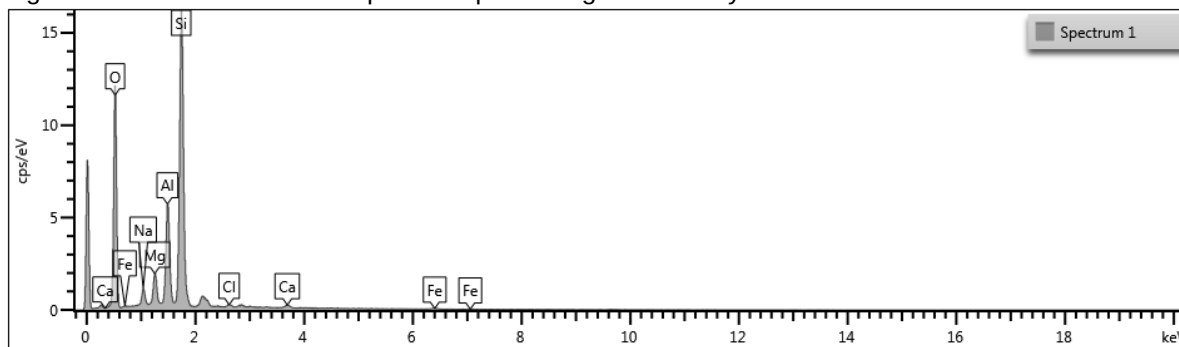


Fonte: O AUTOR.

A análise elementar pontual obtida para a argila Novaclay (figura 36) e Cloisite–AM (figura 37) por Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX) acoplado ao MEV mostrou também sinais de átomos de Si, O e Al em maiores porcentagens evidenciando a fração argila nas amostras mesmo após a modificação. Por sua vez, porcentagens menores de átomos de sódio, Ferro e magnésio também foram detectadas.

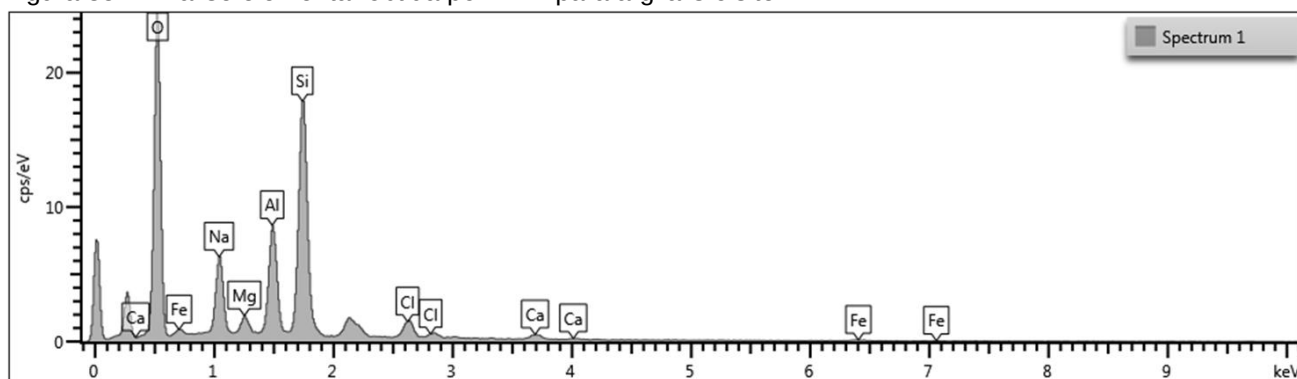
A Análise elementar feita por EDX confirmou os resultados obtidos por meio da técnica de fluorescência de raios X obtidos para as argilas, confirmando os átomos na estrutura da argila Novaclay e Cloisite–AM (tabela 17).

Figura 36 – Análise elementar por EDX para a argila Novaclay



Fonte: O AUTOR.

Figura 35 – Análise elementar obtida por EDX para argila Cloisite-AM



Fonte: O AUTOR.

Tabela 16 – Análise elementar por EDX para a argila Novaclay e Cloisite-AM.

Elemento	% Atômica (Novaclay)	% Atômica
O	63,12	60,18
Na	1,9	6,73
Mg	2,75	1,3
Al	7,67	8,07
Si	23,65	19,46
Cl	0,3	2,26
Ca	0,36	1,0
Fe	0,25	1,0
Total:	100	100

Fonte: O AUTOR.

5. 7 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR–MAS DE ^{27}Al

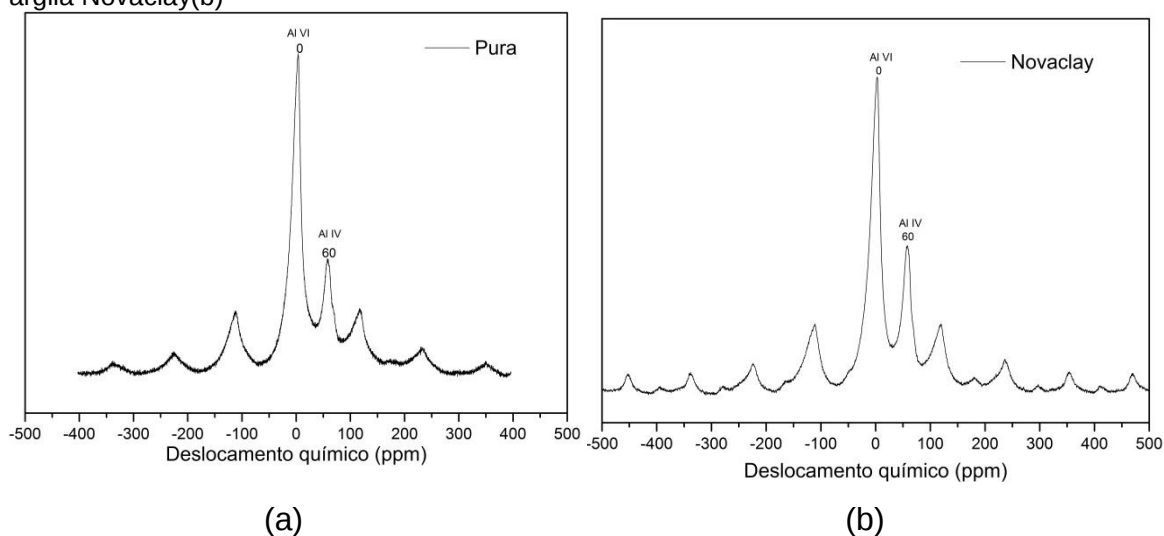
5.7.1 Argila Pura e Novaclay

Os resultados obtidos por meio da Ressonância Magnética Nuclear–MAS de ^{27}Al para a argila Pura (Figura 38–a) e Novaclay (Figura 38–b)

apresentaram sinais de Alumínio na em sítio octaédrico observado por meio da banda em $\delta=0\text{ppm}$, e alumínio em sítio tetraédrico observado por meio da banda em $\delta= 60\text{ppm}$. Este resultado indica uma possível substituição isomórfica de alumínio por silício na folha tetraédrica da estrutura cristalina das argilas, logo quando há substituições isomórficas, há uma deficiência de carga na folha tetraédrica, o que favorece a presença de cátions na região interlamelar da argila. Além disso, a intercalação realizada na argila Pura para obtenção da argila organomodificada, a Novaclay, não afetou a estrutura cristalina referente a folha octaédrica. Foi possível a confirmação desta informação por meio da comparação dos espectros obtidos para a argila Pura e argila Novaclay, uma vez que, apresentam os mesmos sinais referentes ao sítio do alumínio na estrutura.

Os resultados obtidos para ^{27}Al RMN–MAS estão de acordo com a literatura (LEITE *et al.*, 2000; GUERRA *et al.*, 2006; O'DELL *et al.*, 2007).

Figura 3836 – Espectro obtido por meio da ^{27}Al RMN–MAS para a argila Pura (a) e para a argila Novaclay(b)



Fonte: O autor.

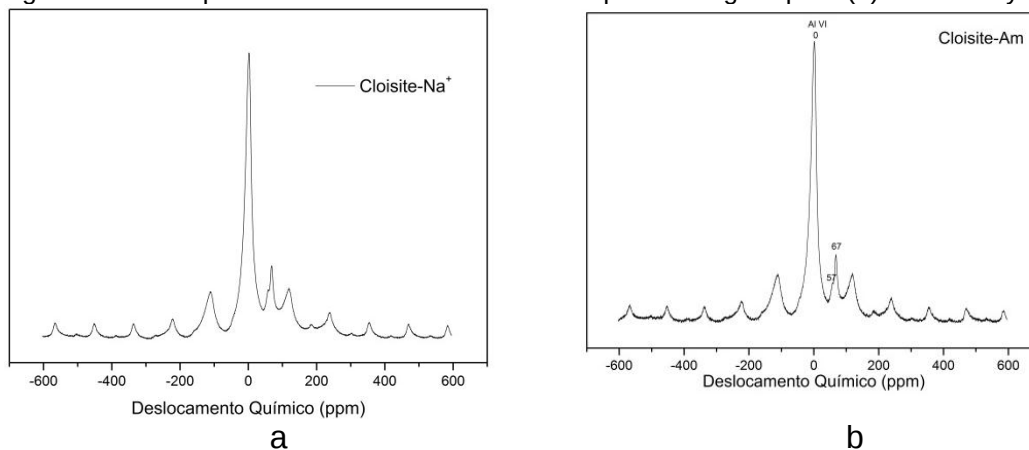
5.7.2 – Argila Cloisite– Na^+ e Cloisite–AM

Os resultados obtidos por meio da ^{27}Al RMN–MAS para a argila Cloisite– Na^+ (Figura 39–a) e Cloisite–Am (Figura 39–b) apresentaram sinais para o átomo de alumínio em sítio octaédrico observado por meio da banda em $\delta=0\text{ppm}$, e sinais de alumínio em sítio tetraédrico observado por meio da banda em $\delta=67\text{ppm}$. Este resultado também expressa uma possível substituição

isomórfica na folha tetraédrica de átomos de silício por átomos de alumínio, favorecendo assim a presença de cátions na região interlamelar da argila. Entretanto observam-se duas bandas referentes ao átomo de alumínio em sítio tetraédrico em $\delta = 67$ ppm e $\delta = 57$ ppm.

A banda observada em $\delta = 67$ ppm indica o átomo de alumínio em sítio tetraédrico, e a banda observada em $\delta = 57$ ppm indica o átomo de alumínio em sítio octaédrico. A diferença entre as duas bandas observadas é que em $\delta = 57$ ppm indica alterações no ambiente químico dos átomos de Al^{IV} . Essa alteração pode ser causada pelas substituições de Al em sítio tetraédrico ligado a grupos OH ($\text{Al}^{\text{IV}}\text{-OH}$), ou por Al em sítio octaédrico, mas ligado a grupos Si-OH ($\text{Al}^{\text{IV}}\text{-OH-Si}$). Esse resultado também foi observado para essas argilas por meio da técnica de Espectroscopia na região do Infravermelho (Figura 14 e 16), onde é observado estiramento de Si-OH-Al caracterizado pela banda em 3573 cm^{-1} . Logo, podemos afirmar que a intercalação do agente modificador AMS não interferiu no sítio do átomo de alumínio para a argila Cloisite-AM, visto que são observados os mesmos sinais no espectro de ^{27}Al RMN-MAS e também no espectro de infravermelho.

Figura 3937 – Espectro de ^{27}Al RMN-MAS Obtido para as argilas pura (a) e Novaclay (b).



Fonte: O autor

Os resultados obtidos encontram-se em coerência com previstos pela literatura (LEITE *et al.*, 2000; GÓRA-MAREK *et al.*, 2005; GUERRA *et al.*, 2006; O'DELL *et al.*, 2007).

6 – CONCLUSÃO

Os ensaios iniciais realizados com as argilas naturais mostraram que estas argilas denominadas Pura e Cloisite- Na^+ apresentam alta capacidade de inchamento, confirmando o íon sódio no espaço interlamelar. Além disso, também apresentam capacidade de troca catiônica alta.

A partir dos resultados obtidos das análises químicas por meio da FRX e EDX, confirmou-se a predominância do argilomineral montmorilonita nas argilas.

A difração de raios X, por meio do difratograma obtido mostrou um pico característico de um argilomineral esmectítico, montmorilonita no ângulo 2θ , com distância interplanar basal referente ao plano (001) na forma hidratada confirmando tal capacidade de inchamento. Além disso, foi possível identificar outras fases nas argilas ditas como impurezas e com isso concluir que argilas de mesma espécie contém diferentes quantidades de impurezas.

Com relação às argilas organofílicas, foi possível concluir por meio da difração de raios X que a intercalação do composto orgânico foi realizada com sucesso, visto que houve um aumento da distância interplanar basal (001) no pico característico do argilomineral, caracterizando a inserção de composto orgânico no espaço interlamelar.

A técnica de ^{27}Al RMN-MAS forneceu informações a respeito da coordenação dos átomos de alumínio na estrutura cristalina das argilas.

Identificou-se o átomo de alumínio em sítio octaédrico tanto para as argilas naturais quanto para as organofílicas, confirmando na estrutura da argila a folha octaédrica. Por sua vez, identificou-se o átomo de alumínio também em sítio tetraédrico, o que confere à estrutura substituições isomórficas de átomos de Al por Si na folha tetraédrica, gerando cargas negativas, favorecendo então a presença de cátions na região interlamelar das argilas. Verificou-se também que as argilas importadas dos Estados Unidos tanto na forma natural quanto depois de modificada, apresentaram alterações no ambiente químico dos átomos de Al em coordenação tetraédrica. Por meio dessas alterações foi possível concluir que existem sítios ácidos do tipo Brønsted nos átomos de alumínio, sítios estes que raras argilas possuem na sua forma natural. Observação corroborada por meio da técnica de

Espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho que também comprova para as argilas a predominância do argilomineral Montmorilonita por deformações características de tal argilomineral. Outros estiramentos característicos de C–H e C–C também evidenciaram a modificação nas argilas, comprovando a intercalação de compostos orgânicos observada pela difração de raios X.

A morfologia das partículas obtidas por MEV das argilas também evidenciaram aglomerados de partículas característicos de filossilicatos, mostraram tamanho de partículas irregulares típico de Montmorilonita. Após a modificação, a comparação feita entre as micrografias obtidas para as argilas puras e organofílicas comprovaram que, de fato, a modificação não alterou a característica de filossilicato.

As caracterizações obtidas para as argilas são de extrema importância tecnológica, uma vez que determinam as propriedades fundamentais como a alta capacidade de inchamento, capacidade de troca catiônica, sítios ativos e propriedades de barreira que as argilas possuem. Tais propriedades podem ser aplicadas em diversas áreas industriais, beneficiando áreas farmacêuticas, alimentícias, ambientais entre outras.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1145 – 1154, 2002.

AMBRÓZIO, F.; PADILHA, A. F. **Técnicas de Análise MicroEstrutural**. 1 ed. São paulo: Hemus, 2004.

ANADÃO, P. **Tecnologia de Nanocompósitos polímero/argila**. São Paulo: 2012.

ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Panorama da Pesquisa Acadêmica Brasileira em Nanocompósitos Polímero/Argila e Tendências para o Futuro. **Polímeros**, v. 21, p. 443–452, 2011.

ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. D.; OLIVEIRA, A. D. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, R. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte 1: comportamento mecânico. **Polímeros**, v. 16, p. 38–45, 2006.

ASTM. **C 837 – Standard test method for methylene blue index of clay**. Pennsylvania: United States, 2009.

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

BATHISTA, A. L. B. S. **Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido**. 1 ed. São Carlos: 2005.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; DA SILVA, M. G. C. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 1, p. 73–79, 7// 2011.

BERTELLA, F.; PERGHER, S. B. C. Pillaring of bentonite clay with Al and Co. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 201, n. 0, p. 116–123, 1/1/ 2015.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Crystal Structures of Clay Minerals and their Identification**. London: Mineralogical Society, 1980.

CHITNIS, S. R.; SHARMA, M. M. Industrial applications of acid-treated clays as catalysis. **Reactive & functional Polymers**, v. 32, p. 93 – 115, 1997.

CHIU, C.-W.; HUANG, T.-K.; WANG, Y.-C.; ALAMANI, B. G.; LIN, J.-J. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 3, p. 443–485, 3// 2014.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. D. S.; SANTOS, H. D. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, p. 1282–1294, 2007a.

_____. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, p. 146–152, 2007b.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978. 530.

DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1–2, p. 8–24, 12// 2008.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras – materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. 1 ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DIAS, M. L.; FERNANDES, R. M.; CUNHA, R. H.; JACONIS, S.; SILVINO, A. C. Highly filled clay polypropylene nanocomposites prepared by in situ polymerization with clay-supported magnesium/titanium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 403, n. 1–2, p. 48–57, 8/22/ 2011.

DOLDER, F.; MÄDER, U.; JENNI, A.; SCHWENDENER, N. Experimental characterization of cement-bentonite interaction using core infiltration techniques and 4D computed tomography. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 70–71, n. 0, p. 104–113, // 2014.

DUARTE, L. D. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M. P.; BRUM, T. M. M. D.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3–15, 2003.

FERNÁNDEZ, R.; RUIZ, A. I.; CUEVAS, J. The role of smectite composition on the hyperalkaline alteration of bentonite. **Applied Clay Science**, v. 95, n. 0, p. 83–94, 6// 2014.

FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos. **Cerâmica**, v. 54, p. 77–85, 2008.

GÓRA–MAREK, K.; DATKA, J. IR studies of OH groups in mesoporous aluminosilicates. **Applied Catalysis A: General**, v. 302, n. 1, p. 104–109, 3/21/ 2006.

GÓRA–MAREK, K.; DEREWIŃSKI, M.; SARV, P.; DATKA, J. IR and NMR studies of mesoporous alumina and related aluminosilicates. **Catalysis Today**, v. 101, n. 2, p. 131–138, 3/30/ 2005.

GRIM, E. R. **Clay Mineralogy**. 1 ed. Nova York: McGraw–Hill Book Company, Inc., 1953.

_____. Clay Mineralogy. **Science**, v. 135, p. 890, 1962.

GUERRA, D. L.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; AIROLDI, C. Influência da razão Al/argila no processo de pilarização de esmectita. **Cerâmica**, v. 52, p. 200–206, 2006.

HOLLER, J. F. **Principios de análise instrumental**. 6 ed. 2009. 1055.

J, H.; S, M.; M, P.; D, G.–P.; M, J.; S, A.; A, J. Toxicity assessment of organomodified clays used in food contact materials on human target cell lines. **Applied Clay Science**, v. 90, n. 0, p. 150–158, 3// 2014.

KARNLAND, O.; OLSSON, S.; NILSSON, U.; SELLIN, P. Experimentally determined swelling pressures and geochemical interactions of compacted Wyoming bentonite with highly alkaline solutions. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 32, n. 1–7, p. 275–286, // 2007.

KESTENBACH, H. J.; FILHO, W. J. B. **Microscopia eletrônica: transmissão e varredura**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1994.

KLOCKENKÄMPER, R. Challenges of total reflection X–ray fluorescence for surface– and thin–layer analysis. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 10–11, p. 1082–1090, 11// 2006.

KOZAK, M.; DOMKA, L. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2–3, p. 441–445, 3// 2004.

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

LANDAIS, P.; ARANYOSSY, J. F. Clays in natural & engineered barriers for radioactive waste confinement. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 32, n. 1–7, p. 1, // 2007.

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

LEITE, S. Q. M.; DIEGUEZ, L. C.; SAN GIL, R. A. S.; MENEZES, S. M. C. D. Pilarização de esmectita brasileira para fins catalíticos. Emprego de argila pilarizada na alquilação de benzeno com 1–dodeceno. **Química Nova**, v. 23, p. 149–154, 2000.

LEVIS, S. R.; DEASY, P. B. Characterization of halloysite for use as a microtubular drug delivery system. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 243, p. 125 –134, 2002.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas & Minerais Industriais, Usos e Especificações**. 1 ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral – CETEM–MCT (Ministério da Ciência e Tecnologia), 2005.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, n. 1, p. 1–10, 1/15/ 2003.

MADEJOVÁ, J.; BUJDÁK, W. P.; KOMADEL, G. A. P. PREPARATION AND INFRARED SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF REDUCED–CHARGE MONTMORILLONITE WITH VARIOUS LI CONTENTS. **Clay Minerals**, v. 31, p. 233–241, 1996.

MALLAKPOUR, S.; DINARI, M. Preparation and characterization of new organoclays using natural amino acids and Cloisite Na⁺. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 3, p. 353–359, 2// 2011.

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

MEUNIER, A. **Clays**. Berlin: Springer, 2005.

MONQUERO, P. A.; AMARAL, L. R.; BINHA, D. P.; SILVA, A. C.; SILVA, P. V. Potencial de lixiviação de herbicidas no solo submetidos a diferentes simulações de precipitação. **Planta Daninha**, v. 26, p. 403–409, 2008.

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clays minerals**. 2 ed. Oxford: Oxford University Press, 1997.

NIR, S.; EL NAHHAL, Y.; UNDABEYTIA, T.; RYTWO, G.; POLUBESOVA, T.; MISHAEL, Y.; RABINOVITZ, U.; RUBIN, B. Chapter 11.2 Clays and Pesticides. In: FAÏZA BERGAYA, B. K. G. T. e GERHARD, L. (Ed.). **Developments in Clay Science**: Elsevier, 2006. p.677–691.

O'DELL, L. A.; SAVIN, S. L. P.; CHADWICK, A. V.; SMITH, M. E. A ^{27}Al MAS NMR study of a sol–gel produced alumina: Identification of the NMR parameters of the θ - Al_2O_3 transition alumina phase. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 31, n. 4, p. 169–173, 7// 2007.

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

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer Nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 3187– 3204, 2008.

PUSCH, R.; KASBOHM, J.; PACOVSKY, J.; CECHOVA, Z. Are all smectite clays suitable as “buffers”? **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 32, n. 1–7, p. 116–122, // 2007.

RODRIGUES, L. A. D. S.; FIGUEIRAS, A.; VEIGA, F.; DE FREITAS, R. M.; NUNES, L. C. C.; DA SILVA FILHO, E. C.; DA SILVA LEITE, C. M. The systems containing clays and clay minerals from modified drug release: A review. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 103, n. 0, p. 642–651, 3/1/ 2013.

RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA–DÍAZ, F. R. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. **Cerâmica**, v. 52, p. 260–263, 2006.

ROPP, R. C. **Solid State Chemistry**. Amsteram: Elsevier, 2003. 447.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: UNESP, 1996.

SANTOS, P. D. S. **Ciência e tecnologia das Argilas**. 2 ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1989a.

_____. **Ciência e tecnologia de Argilas**. 2 ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1989b.

SETO, H.; CRUZ-CUMPLIDO, M. I.; FRIPIAT, J. J. Reactivity of a long-spacing ammonium-propionate-Kaolinite intercalate toward diol, diamines and quaternary ammonium salts. **Clay Minerals**, v. 13, p. 309–323, 2007.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 33, p. 81 – 111, 2008.

SILVA, I. A.; SOUSA, F. K. A.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. L.; FERREIRA, H. C. Modification of bentonites with nonionic surfactants for use in organic-based drilling fluids. **Applied Clay Science**, v. 95, n. 0, p. 371–377, 6// 2014.

SILVA, L. R. D. D.; GARLA, L. C. Atividade e seletividade de catalisadores a base de caulim modificado. **Química Nova**, v. 22, p. 169–174, 1999.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificacao espectrometrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 490.

SKOOG, D. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 836.

SOCIETY, C. M.; BAILEY, S. W. **Clays and Clay Minerals. Proceedings of the Fifteenth Conference, Pittsburgh, Pennsylvania, Conducted by the Clay Minerals Society. S.W. Bailey, Editor, Etc.** Oxford, 1967.

SOLOMONS, T. W. G. **Organic chemistry**. 9 ed. New-York: John Wiley & Sons, 2008. 1191.

ŚRODOŃ, J. Chapter 12.2 Identification and Quantitative Analysis of Clay Minerals. In: FAÍZA BERGAYA, B. K. G. T. e GERHARD, L. (Ed.). **Developments in Clay Science**: Elsevier, 2006. p.765–787.

STUCKI, J. W. Chapter 8 Properties and Behaviour of Iron in Clay Minerals. In: FAÍZA BERGAYA, B. K. G. T. e GERHARD, L. (Ed.). **Developments in Clay Science**: Elsevier, 2006. p.423–475.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, p. 809–817, 2009.

ULTRACKI, L. A. **Clay Containing Polymeric Nanocomposites**. 1 ed. Rapra Technology Limited Shawbury, 2004.

WEST, A. R. **Basic solid state chemistry**. 2 ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 480.

WU, C. G.; DEGROOT, D. C.; MARCY, H. O.; SCHINDLER, J. L.; KANNEWURF, C. R.; BAKAS, T.; PAPAEFTHYMIU, V.; HIRPO, W.; YESINOWSKI, J. P. Reaction of Aniline with FeOCl. Formation and Ordering of Conducting Polyaniline in a Crystalline Layered Host. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 36, p. 9229–9242, 1995/09/01 1995.

ZENG, G. H.; WANG, D. Z.; YU, A. B.; LU, G. Q. Synthesis of polymer Montmorillonite Nanocomposites by In Situ Intercalative Polymerization. **Nanotechnology**, v. 13, p. 549 – 553, 2002.