



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 579

**DIFERENCIAÇÃO CATIONICA DE BENTONITAS POR
INFRAVERMELHO: UM ESTUDO DOS EFEITOS DA
HIDRATAÇÃO DOS CÁTIOS TROCÁVEIS**

Dissertação apresentada por:

ANDRÉIA OLIVEIRA RODRIGUES

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Simone Patrícia Aranha da Paz (UFPA)

**BELÉM-PARÁ
2020**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo (a) autor (a)**

R696d Rodrigues, Andréia Oliveira

Diferenciação catiônica de bentonitas por infravermelho: um estudo dos efeitos da hidratação dos cátions trocáveis / Andréia Oliveira Rodrigues. - 2020.

xv, 63 f.: il. color.

Orientadora: Prof^a. Dra. Simone Patrícia Aranha da Paz

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2020.

1. Bentonita. 2. Diferenciação catiônica. 3. Hidratação. 4. Infravermelho.
I. Título.



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

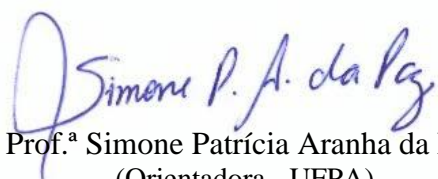
**DIFERENCIAÇÃO CATIÔNICA DE BENTONITAS POR
INFRAVERMELHO: UM ESTUDO DOS EFEITOS DA
HIDRATAÇÃO DOS CÁTIOS TROCÁVEIS**

Dissertação apresentada por
ANDRÉIA OLIVEIRA RODRIGUES


**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA e Linha de Pesquisa Mineralogia e Geoquímica.**

Data de Aprovação: 13 / 04 / 2020

Banca Examinadora:


Prof.^a Simone Patrícia Aranha da Paz
(Orientadora - UFPA)


Prof.^a Carina Ulsen
(Membro - USP)


Prof.^a Kelly das Graças Fernandes Dantas
(Membro - UFPA)

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, por me conceder a graça de realizar este sonho, e principalmente por sempre está presente nos momentos mais difíceis me dando força para superar todas as dificuldades.

A minha mãe, Maria Raimunda, pelo apoio incondicional, por acreditar na minha capacidade, pelo amor e carinhos ofertados a mim. Sou muito grata por entender que cada sacrifício enfrentado, cada lágrima derramada, cada noite mal dormida até que enfim valeram a pena.

A todos os meus familiares, em especial aos meus irmãos, Adriana, Adriely, Arthur e Arthêmio, por todo amor, suporte e paciência.

Ao meu namorado, Caique Scerni, pelo amor, paciência e por estar sempre ao meu lado, principalmente nos momentos mais adversos.

À professora Simone Paz, que sempre estava disposta a me ensinar, orientar e a me corrigir com bastante paciência e sabedoria. Seus ensinamentos e conselhos foram de grandíssima importância para o desenvolvimento e conclusão desta pesquisa. Deixo aqui minha eterna gratidão e admiração pela profissional e pessoa que você é.

Ao professor Rômulo Simões Angélica, pela grande oportunidade em fazer parte do grupo LCM, pelos ensinamentos, oportunidade de crescimento profissional, confiança depositada e principalmente pelo exemplo de profissionalismo.

A minha querida amiga Bruna Gomes, pela amizade, pelos conselhos, pelas longas conversas; por ter aberto as portas de sua casa quando eu precisei; por estar sempre comigo; por ter me apresentado para a professora Simone e para o professor Rômulo. A considero como irmã.

Ao Alan Albuquerque, Alexandre Máximo, Caio Melo pela indispensável ajuda nos momentos que eu precisei, pelas conversas, pelas risadas e amizade.

Ao Paulo Victor, pela disponibilidade e ajuda nas inúmeras amostras para análise de FTIR, pelas conversas, pelas risadas e amizade.

Ao Daniel, pela ajuda nos experimentos de Análise Térmica.

Ao Aldemir, pelos momentos de descontração quando me chama de “Formosinha”, pela amizade, pelas risadas e indispensável ajuda na análise de DRX.

Ao Mauricio, Higor, Alcineide, Rebeca, pela grande ajuda no laboratório nos momentos que eu precisei.

Aos meus colegas da turma de mestrado que tive o prazer de conhecê-los. Em especial ao David, por toda ajuda e motivação nos momentos que eu mais precisei.

A todos os meus colegas do Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) que me ajudaram direta e indiretamente no meu trabalho.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG), com os quais tive o prazer de adquirir novos conhecimentos.

A secretaria, nas pessoas de Cleida e Joanicy pela eficiência nas informações das atividades do PPGG.

A biblioteca do Instituto de Geociências da UFPA, na pessoa de Lúcia Imbiriba pela eficiência nas informações das Normas do PPGG.

Ao Laboratório de Sedimentologia-IG (UFPA), sob a coordenação do professor Afonso Nogueira. Ao técnico Everaldo Cunha, pela disponibilidade em usar a centrífuga diversas vezes.

Ao Laboratório de Análises Químicas-IG (UFPA), sob a coordenação do professor José Augusto Martins. Em especial ao Natalino pela disponibilidade em compartilhar conhecimento.

Ao ISI-TM, nas pessoas de Adriano Lucheta, Patrícia Magalhães, Andre do Carmo e Fernando Gomes pelo acolhimento e disponibilidade para realização da análise de DTP.

A Universidade Federal do Pará e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq por tornarem possível a realização desse projeto.

E a todos que, embora não citados, de uma forma ou outra contribuíram com este trabalho.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

RESUMO

Na indústria de bentonita, o procedimento mais usual no controle de qualidade do minério e do processo de ativação sódica é o método de inchamento. Porém, esta ferramenta restringe-se apenas à diferenciação do tipo sódica e não-sódica, não contemplando as demais variedades catiônicas. A análise de composição dos cátions trocáveis requer procedimentos laboriosos, com trocas catiônicas diárias (entre 3 a 6 dias) e análises químicas Via Úmida, o que seria inviável para este tipo de indústria. Apesar disso, o conhecimento do tipo catiônico é de suma importância, pois ajudaria na implementação de uma rota tecnológica de melhor qualidade e rendimento da ativação sódica. Nesse contexto, este trabalho buscou estabelecer parâmetros de diferenciação catiônica de bentonitas com base na espectroscopia de infravermelho próximo e médio para a investigação da hidratação dos cátions trocáveis. Empregaram-se também distribuição de tamanho de partícula (DTP) e isotermas de adsorção-dessorção N₂. Foram estudadas onze esmectitas, incluindo uma Mg-montmorillonita e duas do repositório da Clay Minerals Society: SWy-2 (Na-montmorillonita) e SAz-1 (Ca-montmorillonita). A fração argila obtida pela separação granulométrica foi caracterizada por FRX, DRX, CTC e PCZ. Tratamento térmico prévio por secagem a 105 °C por 24 h e desidratação a 400 °C por 2 h. Os cátions trocáveis e a hidratação influenciaram as bandas de absorção das moléculas de água na região espectral de infravermelho próximo e médio mostrando que estas são fortemente influenciadas pelo tamanho e carga dos íons (monovalentes e divalentes). Foi observada a diferenciação catiônica pela intensidade destas bandas. Absorções próximas a 3620 cm⁻¹ foram atribuídas à água ligada diretamente aos cátions, no entanto, a diferenciação só foi possível nas amostras secas a 105 °C, pois nesta temperatura ainda permanecem hidratados. A redução na intensidade desta banda deve-se a diminuição do teor de água, devido a desidratação da intercamada após aquecimento a 400 °C, o que não favorece a diferenciação. As absorções próximas de 3430 cm⁻¹ foram atribuídas as moléculas de água adsorvida, assim como a banda complexa em 7072 cm⁻¹, obtendo-se um espectro, em ordem decrescente, Ca, Mg e Na. A espectroscopia DRIFT na região próximo foi considerada uma técnica simples, rápida e de baixo custo de análise que permitiu distinguir diferentes tipos de bentonitas.

Palavras-chave: Bentonita. Infravermelho. Tipo catiônico. Hidratação.

ABSTRACT

In the bentonite industry, the most common procedure for quality control of the ore and the sodium activation process is the swelling method. However, this tool is restricted only to the differentiation of the sodium and non-sodium types, not considering the other cationic varieties. The analysis of the composition of exchangeable cations requires laborious procedures, with daily cationic exchanges (between 3 and 6 days) and chemical analysis Via Humid, which would be unfeasible for this type of industry. Despite this, knowledge of the cationic type is of paramount importance, as it would help in the implementation of a technological route of better quality and efficiency of sodium activation. In this context, he sought in this work to establish cationic differentiation parameters for bentonites based on near and medium infrared spectroscopy for the investigation of hydration of exchangeable cations. Particle size distribution (DTP) and N₂ BET adsorption-desorption isotherms were also used. Eleven smectites were studied, including one Mg-montmorillonite and two from the Clay Minerals Society repository: SWy-2 (Na-montmorillonite) and SAz-1 (Ca-montmorillonite). The clay fraction obtained by granulometric separation was characterized by FRX, DRX, CTC and PCZ. Previous heat treatment by drying at 105 °C for 24 h and dehydration at 400 °C for 2 h. Exchangeable cations and hydration influenced the absorption bands of water molecules in the near and medium spectral region, showing that they are strongly influenced by the size and charge of the ions (monovalent and divalent). The cationic differentiation was observed by the intensity of these bands. Absorptions close to 3620 cm⁻¹ were attributed to water directly linked to cations, however, differentiation was only possible in samples dried at 105 °C, because at this temperature they still remain hydrated. The reduction in the intensity of this band is due to the decrease in the water content, due to dehydration of the interlayer after heating to 400 °C, which does not favor differentiation. The absorptions close to 3430 cm⁻¹ were attributed to the adsorbed water molecules, as well as the complex band in 7072 cm⁻¹, obtaining a spectrum, in descending order, Ca, Mg and Na. DRIFT spectroscopy in the nearby region was considered a simple, fast and low-cost analysis technique that allowed to distinguish different types of bentonites.

Keywords: Bentonite. Infrared. Cationic type. Hydration.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama esquemático das folhas tetraédricas e octaédricas. Fonte: Adaptado de Murray (2006).....	5
Figura 2 - Representação esquemática da montmorillonita. Fonte: Adaptado de Grim (1962). 8	
Figura 3 - Sistema textural da esmectita. Fonte: Adaptado de Paz <i>et al.</i> (2013).....	13
Figura 4 - Aumento do tamanho de partícula da esmectita de acordo com o cátion trocável. Fonte: Adaptado de Paz <i>et al.</i> (2013).	15
Figura 5 - Representação das vibrações de estiramento e deformações angulares. Fonte: Adaptado de Holler <i>et al.</i> (2009).	16
Figura 6 - Interação da luz com uma partícula esférica. Fonte: Adaptado de Allen (1996). ...	18
Figura 7 - Interação do feixe de luz com uma partícula esférica grande e uma partícula pequena. Fonte: Adaptado de Allen (1996).....	19
Figura 8 - Classificação de isotermas de fisissorção de gases e vapores segundo a IUPAC. Fonte: IUPAC (2015).	22
Figura 9 - Tipos de histerese segundo a IUPAC. Fonte: IUPAC (2015).	24
Figura 10 - Difratomogramas de raios X dos materiais de referência.	35
Figura 11 - Comparação dos difratogramas de raios X das bentonitas brasileiras. Lê-se, Kln: caulinita, Qz: quartzo, Ant: anatásio, Crs: Cristobalita e Gth: goethita.	36
Figura 12 - Ponto de carga zero dos materiais de referência.	39
Figura 13 - Ponto de carga zero das bentonitas brasileiras.....	41
Figura 14 - Espectros vibracionais na região de infravermelho médio das bentonitas de referência: (a) secas à 105 °C e (b) desidratada à 400 °C.	42
Figura 15 - Espectros vibracionais na região de infravermelho médio de todas as bentonitas secas à 105 °C.	43
Figura 16 - Espectros vibracionais na região de infravermelho próximo das bentonitas de referência: (a) secas à 105°C e (b) desidratadas à 400 °C.	44
Figura 17 - Espectros vibracionais na região de infravermelho próximo das bentonitas secas. (a) SWy-2, (b) verde, (c) cinza, (d) Formosa, (e) cinza claro, (f) sortido, (g) bofe, (h) verde superior, (i) chocolate, (j) SAz-1, (l) verde inferior.....	45
Figura 18 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ à 77 K para os materiais de referência secos à 105 °C (fração argila).	46

Figura 19 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ à 77 K para os materiais de referência desidratados à 400 °C (fração argila).	47
Figura 20 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ à 77 K para todas as bentonitas secas à 105 °C (fração argila).....	48
Figura 21 - Curvas de distribuição de tamanho de partícula para os materiais de referência (fração argila).....	50
Figura 22 - Curvas de distribuição de tamanho de partícula para os materiais de referência submetidos a tratamento térmico à 400 °C (fração argila).	51
Figura 23 - Curvas de distribuição de tamanho de partícula para todas as bentonitas submetidas a tratamento térmico à 400 °C (fração argila).....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos filossilicatos não planares.....	6
Tabela 2 - Reserva e produção mundial.	9
Tabela 3 - Principais estatísticas - Brasil.....	10
Tabela 4 - Especificações das amostras.....	29
Tabela 5 - Composição química das bentonitas.	37
Tabela 6 - Cátions trocáveis e capacidade de troca catiônica.....	38
Tabela 7 - Ponto de carga zero das bentonitas.....	40
Tabela 8 - Área superficial específica e volume de poro dos materiais de referência.	48
Tabela 9 - Área Superficial Específica e Volume de Poro de todas as bentonitas.	49
Tabela 10 - Frequência do diâmetro da partícula para as bentonitas desidratadas.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS

AIPEA - Association Internationale pour l'Etude des Argiles

ASE - Área Superficial Específica

BET - Brunauer, Emmet, Teller

BJH - Barret, Joyner, Halenda

CETEM - Centro de tecnologia mineral

CMS - Clay Minerals Society

CTC - Capacidade de Troca Catiônica

DCE - Dupla Camada Elétrica

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral

DRIFT - Reflectância difusa com transformada de Fourier

DRX - Difractometria de raios X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DTP - Distribuição de Tamanho de Partícula

IV - Infravermelho

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FRX - Fluorescência de raios X

FTIR - Infravermelho por transformada de Fourier

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

MIR - Infravermelho médio

NIR - Infravermelho próximo

PCZ - Ponto de Carga Zero

UBM - União Brasileira de Mineração

VP - Volume de Poro

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
EPÍGRAFE	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	x
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 GERAL	3
2.2 ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 ARGILA	4
3.2 ARGILOMINERAIS	4
3.3 BENTONITA	6
3.3.1 Oferta mundial e nacional	8
3.3.2 Processo de ativação sódica	10
3.3.3 Capacidade de troca catiônica	11
3.3.4 Dupla camada elétrica (DCE) e ponto de carga zero (PCZ)	12
3.3.5 Sistema textural	13
3.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTAIS	15
3.4.1 ABSORÇÃO DE LUZ: Espectroscopia de infravermelho	15
3.4.2 DIFRAÇÃO DE LUZ: DTP por espalhamento a laser de baixo ângulo	18
3.4.2.1 Dispersão de Mie	19
3.4.2.2 Aproximação Fraunhofer	19
3.4.3 ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE GÁS: Área superficial específica	20
3.4.3.1. Adsorção de gases e vapores	20
3.4.3.2 Métodos e modelos para a análise de isotermas de Adsorção	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 MATERIAIS	29
4.2 MÉTODOS	30
4.2.1 Preparação de amostra - Fracionamento para obtenção da fração argila	30

4.2.2 Tratamento térmico	30
4.2.3 Análises	30
4.2.3.1 Difractometria de raios X (DRX)	30
4.2.3.2 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)	31
4.2.3.3 Análise de cátions trocáveis e capacidade de troca catiônica (CTC).....	31
4.2.3.4 Ponto de carga zero (PCZ).....	31
4.2.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho.....	32
4.2.3.6 Área superficial específica (ASE_{BET}) e volume de poros (VP_{BJH}).....	32
4.2.3.7 Distribuição do tamanho de partícula (DTP).....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA	34
4.1.1 Difractometria de raios X (DRX)	34
4.1.2 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)	36
4.1.3 Cátions trocáveis e capacidade de troca catiônica (CTC)	38
4.1.4 Ponto de carga zero (PCZ)	39
4.2 AVALIAÇÃO DO TIPO CATIÔNICO	41
4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho	41
4.2.2 Área superficial específica (ASE_{BET}) e volume de poros (VP_{BJH})	45
4.2.2 Distribuição do tamanho de partícula (DTP)	49
5 CONCLUSÕES	54
REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

Bentonita é uma argila industrial composta, predominantemente, pelo argilomineral montmorillonita - subespécie mais abundante do grupo esmectita. Este argilomineral é um filossilicato 2:1, com camadas constituídas por duas folhas tetraédricas e uma octaédrica e o seu empilhamento dá origem aos tactóides. O espaço intercamada é ocupado por cátions trocáveis hidratados, tais como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , os quais são compensadores de carga. Dependendo dos tipos e quantidades dos cátions, a montmorillonita pode apresentar propriedades adequadas ou não a certo uso tecnológico (Brigatti *et al.* 2006, Chen *et al.* 2017, Choo & Bai 2016, Murray 2006, Tournassat *et al.* 2011).

Tecnologicamente, a bentonita é classificada apenas como sódica natural, sódica ativada e cálcica, embora existam outras variedades, como: magnésiana, potássica e mista/policatiônica (ABIFA 1991, Silva *et al.* 2013). O tipo sódico é caracterizado por sua elevada capacidade de inchamento e boas propriedades tixotrópicas, o que a destina para diversas aplicações industriais, tais como: fluido de perfuração de poços de petróleo, pelletização de minério de ferro, molde de fundição, entre muitas outras aplicações. As demais variedades não apresentam as mesmas características, limitando assim as suas aplicações ou fazendo-se necessário a ativação sódica com carbonato de sódio (Na_2CO_3). Este procedimento é bastante comum na indústria brasileira, uma vez que os seus depósitos são predominantemente policatiônicos (Eisenhour & Brown 2009, Murray 2006).

No Brasil, a principal comercialização do minério encontra-se no estado da Paraíba município de Boa Vista, desde os anos 60. De acordo com o Departamento Mineral de Produção Mineral (DNPM 2016), o estado da Paraíba é responsável por 60,1% da produção de bentonita bruta e 54,7% beneficiada (ativada + moída). Sendo que a maior produção da bentonita ativada foi para o uso de pelletização de minério de ferro. No entanto, a produção de produtos de qualidade deste minério vem recebendo mais atenção, pois tem sido relatada perdas de propriedades das bentonitas ativadas em aproximadamente 60 dias (desativação sódica), isso se deve a ampla variabilidade química em relação a composição dos cátions trocáveis ou mesmo efeito dos *blends* com mais de três tipos de argilas em um mesmo depósito.

O método de inchamento, em adição as análises químicas e mineralógicas, representa o procedimento mais usual no controle de qualidade do minério e do processo de ativação sódica. Porém, esta ferramenta restringe-se apenas à diferenciação do tipo sódico e não-sódico, não contemplando as demais variedades catiônicas. Segundo Silva *et al.* (2013), o

conhecimento do tipo catiônico ajudaria na implementação de ajustes físico-químicos no processo; contudo, a obtenção desta informação requer procedimentos laboriosos, com trocas catiônicas diárias (entre 3 a 6 dias) e análises químicas Via Úmida, o que para a pesquisa não seria atípico ou impraticável, mas para uma indústria de beneficiamento primário passa a ser pouco provável.

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica analítica instrumental importante na investigação das propriedades químicas dos argilominerais, principalmente para o estudo da hidratação de esmectitas. A região do espectro eletromagnético usada, normalmente, para investigar a interação esmectita-H₂O é o infravermelho médio; todavia, a espectroscopia na região do infravermelho próximo também oferece essa possibilidade. O método por reflectância difusa é especialmente apropriada na região do próximo (NIR), onde, ao contrário da região do médio (MIR), não é necessária diluição da amostra e, portanto, a análise de IV pode ser muito rápida e não destrutiva (Bishop *et al.* 1994, Bishop *et al.* 2002, Gates 2005, Madejová *et al.* 2000, Madejová & Komadel 2001, Petit *et al.* 2015).

Nesse contexto, buscou-se nesse trabalho estabelecer parâmetros de classificação catiônica de bentonitas via uma técnica instrumental que seja de fácil aquisição monetária e também de fácil operação. Assim, realizou-se uma investigação de diferenciação química por infravermelho para um banco de onze bentonitas dos mais variados tipos. Para validação e delimitação desse método indireto de classificação química foram usadas as técnicas de difratometria de raios X, espectrometria de fluorescência de raios X, capacidade de troca catiônica, ponto de carga zero, área superficial específica por N₂ e distribuição de tamanho de partícula.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Estabelecer claros e estáveis parâmetros de diferenciação catiônica de bentonitas por meio de bandas de absorção na região do infravermelho próximo e médio.

2.2 ESPECÍFICOS

- Identificar grupos funcionais característicos das variedades bentoníticas de referência (duas internacionais e nove brasileiras);

- Identificar diferenças nas bandas de absorção com e sem tratamento térmico;

- Comparar o efeito da hidratação nos diferentes tipos de cátions com relação a intensidade de absorção no infravermelho, área superficial específica e distribuição de tamanho de tactóide.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ARGILA

Guggenheim & Martin (1995), membros do Comitê da AIPEA, definem argila como um material de ocorrência natural composto principalmente de minerais de partículas finas, que apresenta geralmente um comportamento plástico com conteúdo apropriado de água e que endurece após secagem e queima. O tamanho de partícula nas argilas é um parâmetro essencial em todas as suas definições, porém não há um limite específico aceito. Por exemplo, em pedologia o diâmetro esférico equivalente é de 2 μm ; já na geologia, sedimentologia e geoengenharia o limite máximo fixado é de 4 μm ; à nível coloidal o limite máximo geralmente aceito é de 1 μm e quimicamente, são materiais formados essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (Moore & Reynolds 1989, Santos 1989).

O termo argila não tem significado genético. Este termo é usado para os materiais que são o resultado do intemperismo, da ação hidrotermal ou que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos. Mesmo sem uma definição padrão o termo “argilas” é aceito por geólogos, agrônomos engenheiros e outros e, geralmente é compreendido por todos que as usam (Dana 1986, Guggenheim & Martin 1996, Harvey & Murray 2006).

3.2 ARGILOMINERAIS

Argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas muitas vezes chamados “silicatos em camadas” (“layer silicates”) e “filossilicatos”, constituídos por folhas contínuas de tetraedros (T) SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas (O) de hidróxidos de metais tri e divalentes (Figura 1); O arranjo e a composição das folhas octaédrica e tetraédrica são responsáveis pela maioria das diferenças nas propriedades físicas e químicas destes. Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos por átomos ou íons oxigênicos e por íons hidroxila, no qual estão ao redor de pequenos cátions, nos grupos tetraédricos os cátions comuns são Si^{4+} , Al^{3+} e Fe^{3+} . Os cátions do grupo octaédricos são geralmente Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} , mas outros cátions, como Li^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} e Ti^{4+} já foram identificados. Neste grupo ocorre certo grau de substituição isomórfica. Essas substituições isomórficas são responsáveis

pelo excesso de cargas elétricas negativas na superfície das folhas (Brigatti 2006, Coelho & Santos 2007, Murray 2006, Santos 1989).

Existem cerca de 40 argilominerais. No entanto, são poucos os constituintes das Argilas Industriais e das Argilas Especiais, devido possuírem algumas propriedades muito peculiares e/ou específicas que levam ao seu maior valor tecnológico (Coelho & Santos 2007).

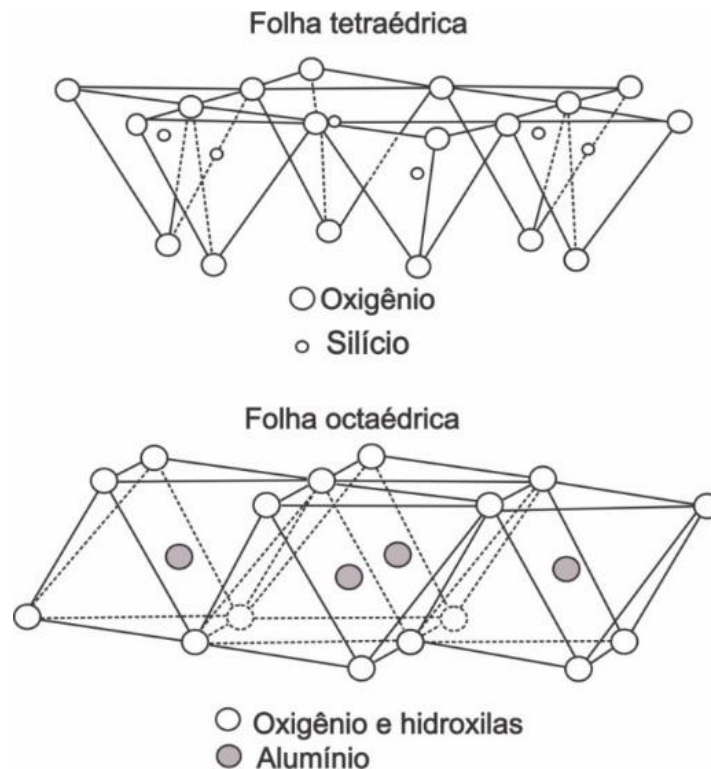


Figura 1 - Diagrama esquemático das folhas tetraédricas e octaédricas.
Fonte: Adaptado de Murray (2006).

Quando o alumínio Al^{3+} é o cátion presente na folha octaédrica, apenas dois terços das posições possíveis são preenchidos de modo a equilibrar as cargas. Neste caso, o mineral é denominado dioctaédrico. No caso em que o cátion presente na folha octaédrica é o Fe^{2+} e/ou o Mg^{2+} , todas as três posições estão preenchidas para equilibrar a estrutura e o mineral é denominado trioctaédrico (Murray 2006).

O Comitê de nomenclatura da Associação Internacional pour *l'Etude des Argiles* (AIPEA) recomenda que os argilominerais cristalinos sejam classificados de acordo com a estrutura lamelar. Assim, eles podem estar formados por uma folha tetraédrica e uma octaédrica (T-O ou 1:1) ou podem estar formados por duas folhas tetraédricas e uma octaédrica (T-O-T ou 2:1) (Brindley 1984, Guggenheim *et al.* 2006). Na estrutura 1:1 está o

grupo da caulinita-serpentina. Nas estruturas 2:1 estão os grupos do talco-pirofilita, das micas, das esmectitas, das vermiculitas e das cloritas. A Tabela 1 mostra a classificação dos filossilicatos, considerando o tipo de camada, intercâmara, grupos e subgrupos (espécies) com base no caráter octaédrico (dioctaédrico ou trioctaédrico) (Coelho & Santos 2007, Konta 1995, Martin *et al.* 1991, Santos 1989).

Tabela 1 - Classificação dos filossilicatos não planares.

Tipo de camada	Intercâmara	Grupos	Caráter octaédrico	Espécies
1:1	Sem	Serpentina	Tri	lizardita , berthierina, amesita, cronstedtita
		Caulinita	Di	caulinita , dickita, nacrita, haloisita
2:1	Sem	Talco	Tri	talco , willemseíta, kerolita, pimelita
		Pirofilita	Di	pirofilita , ferripyrophyllita
	Com cátion trocável hidratado	Esmectita	Tri	saponita , hectorita, sauconita
			Di	montmorillonita , beidellita, nontronita
	Com cátion trocável hidratado	Vermiculita	Tri	vermiculita trioctaédrica
			Di	vermiculita dioctaédrica
Com cátion monovalente não hidratado	Micas (verdadeiras)	Tri	biotita , flogopita, annita, lepidolita	
		Di	muscovita , celadonita, paragonita	
Com cátion divalente não hidratado	Micas (Quebradiças)	Tri	clintonita, kinoshitalita, bityita, anandita	
		Di	margarita, chernykhita	
Folha de hidróxido	Cloritas	Tri	clinocloro, chamosita, nimita	
		Di	donbassita	

Fonte: Adaptado de Guggenheim *et al.* (2006).

3.3 BENTONITA

Tecnologicamente as argilas esmectíticas são geralmente denominadas por “bentonitas”. O nome “bentonita” é oriundo da descoberta de um depósito de argilas em camadas cretáceas, em 1898, com características tecnológicas particulares no Fort Benton, Montana, EUA. Geologicamente, bentonita é uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral esmectítico (montmorilonita), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, ácida de preferência (Santos 1992).

No Brasil é comum o uso dos termos “bentonita” e “bentonítico” para materiais argilosos esmectíticos, sem nenhum conhecimento quanto à origem geológica ou à composição mineralógica. Por outro lado, o importante industrialmente são as propriedades tecnológicas. Por isso, se argilas esmectíticas, de quaisquer origem geológica, apresentarem propriedades tecnológicas iguais ou superiores as naturais, não há objeção em serem chamadas de bentonitas. Assim, a definição mais aceita é que é uma argila composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, possuindo propriedades que as permitam ter usos tecnológicos análogos as tradicionais (naturais) ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade (Grim 1968, Santos 1992).

As esmectitas constituem uma classe de argilominerais estruturadas na forma de lamelas do tipo 2:1, formadas por duas folhas de tetraedro de silício, que envolve uma de octaedros de alumínio e possui inchamento (afastamento das lamelas) quando em presença de água (Gungor 2000, Murray, 2000).

São divididas em dois subgrupos, dioctaédrica e trioctaédrica de acordo com a posição dos seus sítios octaédricos. As esmectitas dioctaédricas (montmorillonita, beidelita e nontronita) contêm cátions predominantemente trivalentes em dois de seus três sítios octaédricos, enquanto que em esmectitas trioctaédricas (hectorita, saponita e sauconita) quase todos os sítios octaédricos são ocupados por cátions divalentes (Güven 2009).

A montmorillonita é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas. A sua composição química e a fórmula da cela unitária da montmorillonita “teórica” ou extremo da série é $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot M^{+1}_{0,67}$, onde M^{+1} é um cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a célula unitária tem carga elétrica negativa devido à substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} . O cátion M^{+} que balanceia a carga negativa é chamado cátion trocável, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions (Santos 1989). A Figura 2 mostra, lateralmente, duas camadas sucessivas 2:1 de montmorillonita, a distância interplanar basal é da ordem de 15,4 Å, e a espessura é da ordem de 8,97 Å. O cátion M^{+} ocupa o espaço interlayer e pode estar anidro ou hidratado. Conforme a dimensão do cátion anidro e o número de camadas de moléculas de água coordenadas ao cátion (e, portanto, também intercaladas), podem-se ter valores diferentes da distância interplanar basal (Coelho & Santos 2007).

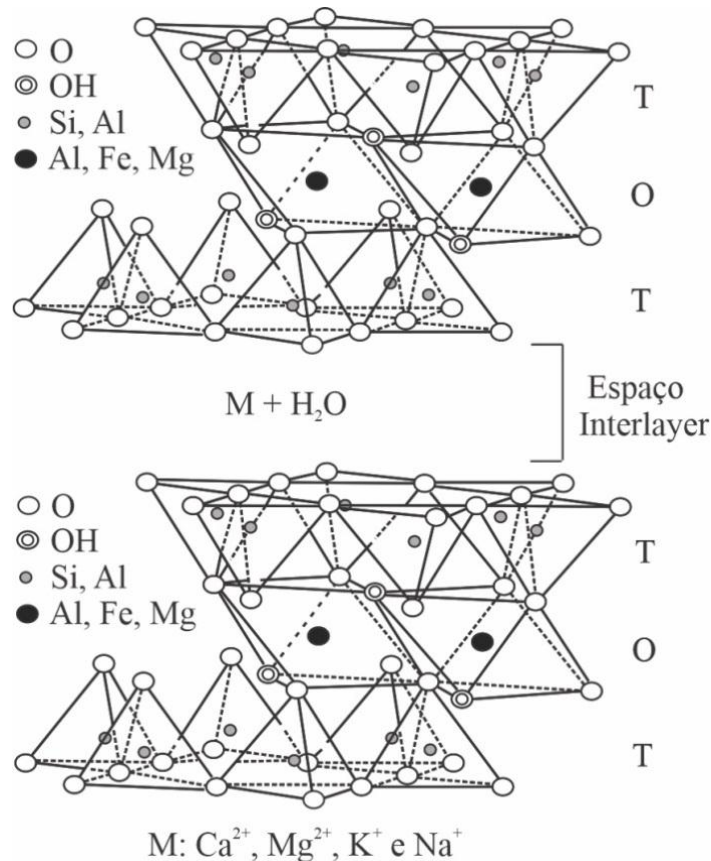


Figura 2 - Representação esquemática da montmorillonita.
Fonte: Adaptado de Grim (1962).

As esmectitas sódicas, que possuem o Na⁺ como cátion interlamelar preponderante, apresentam um alto inchamento em presença de água, aumentando macroscopicamente várias vezes o seu volume inicial. Isso pode ser devido aos íons de Na⁺ que permitem que várias moléculas de água sejam adsorvidas, aumentando o espaçamento basal e, conseqüentemente, separando as partículas de argila umas das outras. Os usos industriais dependem dos cátions trocáveis existentes no interlayers, por exemplo, as de maior utilização industrial são as sódicas para utilização como componentes de fluidos de perfuração de poços de petróleo, pelotização de minério de ferro, molde de fundição, entre muitas outras aplicações (Eisenhour & Brown 2009, Murray 2000).

3.3.1 Oferta mundial e nacional

Segundo o Sumário Nacional do Departamento Nacional de Produção Mineral (2016), a produção mundial de bentonita em 2015, foi estimada em 16.000.000t, de acordo com os dados do *Mineral Commodity Summaries - 2016 (USGS)*. O cenário da produção mundial se manteve estável em comparação a 2014, apresentando um leve decréscimo. No Brasil, as

reservas nacionais estimaram-se em 51,538 x 10³ toneladas, com as seguintes participações estaduais: Paraná com 30,9% do total, São Paulo 16,7%, Paraíba 45,2% e Bahia 7,3% (Tabela 2). Em relação aos valores de reserva medida em 2014 (revisado), houve um aumento de 30% em 2015. Esse acréscimo ocorreu, sobretudo em função de novas concessões de lavra outorgadas no ano.

Tabela 2 - Reserva e produção mundial.

Discriminação	Reservas (10 ³ t)		Produção (t)	
	2015 ^(P)	2014 ^(R)	2015 ^(P)	(%)
Países				
Brasil⁽¹⁾	51.538	405.169	517.607	3,2%
Estados Unidos ⁽²⁾		4.800.000	4.320.000	27,0%
China		3.500.000	3.500.000	21,9%
Índia	As reservas	1.080.000	1.080.000	6,8%
Grecia ⁽³⁾	mundiais de	1.010.000	1.300.000	8,1%
Turquia	Bentonita são	650.000	700.000	4,4%
México	abundantes.	600.000	600.000	3,8%
Alemanha ⁽²⁾		360.000	360.000	2,3%
Outros países		3.694.831	3.622.393	22,6%
TOTAL	nd	16.100.000	16.000.000	100,0%

Fonte: DNPM/DIPLAM e USGS-Mineral Commodity Summaries (2016).

(1) Reservas incluem somente a reserva medida e o dado para produção compreendem apenas a bentonita bruta;

(2) produção substituída pelas vendas apuradas do produto; (3) inclui a produção de minério;

(t) toneladas; (p) preliminar; (r) revisado; nd: dados não disponíveis.

A produção bruta de bentonita em 2015 no Brasil foi de 517.607 t, o que representou um aumento de 27,7% em relação a 2014 (Tabela 3). Os estados produtores foram Paraíba (60,1%) e Bahia (39,9%). Enquanto que na produção da bentonita beneficiada (ativada + moída) foi de 401.845 t em 2015, um aumento de 1,9% comparado ao ano anterior. Já a bentonita ativada teve produção de 364.439 t e a argila moída seca totalizou em 37.405 t. A distribuição geográfica ocorreu da seguinte forma: Paraíba (54,7%), Bahia (35,8%), São Paulo (6,1%) e Paraná (3,2%). O produto beneficiado bentonita ativada teve produção na Paraíba e Bahia, enquanto a argila moída seca no Paraná e São Paulo (DNPM 2016).

O valor total importado (bentonita bruta + bentonita beneficiada) foi de US\$-FOB 25.027.465, isso representa uma redução de 13,47% em relação ao ano anterior. Do mesmo modo, a quantidade (t) importada apresentou redução de 21,65%, totalizando em 95.812 t. A bentonita bruta, foi o produto de maior representação das importações tanto em valor como em quantidade (DNPM 2016).

Dentre as empresas que declararam a distribuição da produção bruta, os usos da bentonita foram: extração e beneficiamento de minerais, extração de petróleo e gás, fundição,

filtros, refino de petróleo, pelletização, siderurgia, metalurgia dos não-ferrosos, construção civil, cosméticos, corretivo de solos, refratários, cerâmica branca e outros produtos químicos. Para bentonita moída seca, foi informado o uso de 59,2% da produção com as seguintes aplicações: pisos e revestimentos (32,8%), graxas e lubrificantes (17,3%), indústrias de óleos comestíveis (7,4%), ornamentação (1,4%) e ração animal (0,3%). Os principais estados de destino foram Paraná, São Paulo e Santa Catarina. Para bentonita ativada, a destinação de 96,0% do total da produção foi distribuída para os seguintes usos: pelletização de minério de ferro (47,8%), ração animal (16,7%), fundição (14,5%), outros produtos químicos (12,3%), construção civil (3,1%) e extração e beneficiamento de minerais (1,6%). Os principais destinos foram Espírito Santo, São Paulo e Minas Gerais (DNPM 2016).

Tabela 3 - Principais estatísticas - Brasil.

Discriminação		Unidade	2013 ^(r)	2014 ^(r)	2015 ^(p)
Produção	Bruta (R.O.M.)	t	403.351	405.169	517.607
	Comercializada Bruta ⁽¹⁾	t	100.783	78.840	40.073
	Moída Seca	t	39.263	49.711	37.405
	Comercializada Moída Seca	t	39.398	344.611	37.243
	Ativada	t	305.746	346.654	364.439
	Comercializada Ativada	t	309.358	115.653	369.607
Importação	Bentonita Primária NCM's 25081000	t 10 ³ US\$- FOB	128.076 28.060	115.653 23.409	91.751 22.063
	Bentonita Ativada NCM 38029020	t 10 ³ US\$- FOB	5.167 6.126	6.635 5.516	4.061 2.964
	Bentonita Primária NCM's 25081000	t 10 ³ US\$- FOB	14.615 9.536	16.629 11.367	17.008 12.155
	Bentonita Ativada NCM 38029020	t 10 ³ US\$- FOB	549 141	629 219	398 89
Consumo Aparente ⁽²⁾	Bentonita Ativada + Moída Seca	t	466.835	498.395	485.256
Preços Médios ⁽³⁾	In natura	R\$/t	34,66	40,07	124,00
	Moída seca	R\$/t	245,27	226,84	238,38
	Ativada	R\$/t	428,35	437,84	507,38

Fonte: DNPM/DIPLAM, SECEX/MDIC. (1) São considerados os valores de venda, não são incluídos os dados referentes à transformação/tratamento; (2) produção comercializada + importação - exportação referente à bentonita ativada + moída seca; (3) preço médio nominal informados pelas empresas no Relatório Anual de Lavra (RAL); (p) preliminar; (r) revisado; (R.O.M.) *run of mine*; (NCM) nomenclatura comum do MERCOSUL.

3.3.2 Processo de ativação sódica

Para uso industrial, há dois tipos de bentonitas que incham em presença de água, nas quais o Na⁺ é o cátion predominante, que tem como padrão a bentonita de Wyoming e de

Dakota do Sul (EUA), no qual apresenta alto poder de inchamento, formação de géis tixotrópicos, menor tamanho de partícula e alta viscosidade, tais propriedades fazem desta valiosa para muitas aplicações industriais, especialmente na indústria petrolífera e já o outro tipo as que não incham em presença de água, tem Ca^{2+} como cátion predominante, cujo padrão é a bentonita da região de Mississípi (EUA) (Afolabi *et al.* 2017, Santos 1992).

Sendo assim, países que não detém da bentonita sódica natural é prática usual fazer processo de ativação de uma montmorillonita cálcica, magnésiana, potássica ou policatiônica com carbonato de sódio (Na_2CO_3) por meio de reação química de dupla troca e assim obter uma montmorillonita sódica de propriedades iguais ou próximas às de uma natural (Santos 1992). Esse processo de ativação foi desenvolvido e patentado na Alemanha, no ano de 1933, pela empresa Erbsloh & Co (Luz & Oliveira 2008).

O processo de ativação das bentonitas brutas inclui as seguintes etapas: desintegração/moagem, adição de 2,5 a 3,0% em peso de carbonato de sódio, homogeneização, laminação ou extrudagem (essa etapa é feita com a umidade da mistura em torno de 34% e tem a finalidade de promover maior contato da barrilha com a montmorillonita), cura e secagem em temperatura ambiente por um período entre 48 e 180 h (até a mistura atingir um nível de umidade em torno de 12%), moagem, classificação e ensacamento (Baltar & Luz 2003).

3.3.3 Capacidade de troca catiônica

A quantidade de cátions trocados é dada pela capacidade de troca catiônica (CTC) e as unidades usadas são miliequivalentes por 100 gramas de argila ou miliequivalentes por grama de argila (meq/100g ou meq/g). No caso das bentonitas, a CTC é amplamente importante, pois influenciam nas suas propriedades físico-químicas e tecnológicas conferindo sua versatilidade. Isso se deve ao desequilíbrio de cargas resultantes da substituição isomórfica, no qual a superfície carregada negativamente é compensada por cátions hidratados (por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) (Santos 1992, Utracki 2004).

A capacidade de troca de cátions das esmectitas varia de 80 a 150 meq/100g de argila, sendo superior à da maioria, que geralmente não ultrapassa 40 meq/100g. O elevado grau de substituição isomórfica é o principal motivo para a ligação fraca entre as camadas. Assim, em dispersões aquosas as moléculas de água podem penetrar entre as camadas, até separá-las por completo (Santos 1992).

3.3.4 Dupla camada elétrica (DCE) e ponto de carga zero (PCZ)

As superfícies basais das partículas de montmorillonita tem uma carga superficial negativa permanente devido às substituições isomórficas. As cargas negativas que são associadas à substituição do cátion na folha tetraédrica, por exemplo, Si^{4+} por Al^{3+} resulta na distribuição da carga localizada, enquanto que a substituição na folha octaédrica como Al^{3+} por Mg^{2+} resulta em cargas negativas mais difusas. Esse excesso de carga negativa é compensado pelos cátions trocáveis na parte difusa da dupla camada elétrica dominante nas faces. Cargas dependentes do pH se desenvolvem nas hidroxilas da superfície, nas bordas quebradas, devido a presença de locais de superfície anfotéricos que podem trocar prótons com a água ao redor (Leroy *et al.* 2015, Tombácz & Szekeres 2004).

Desta forma, quando os argilominerais são expostos a soluções aquosas de eletrólitos as substituições de cátions conduzem a carga de superfície negativa que induz uma dupla camada elétrica nas superfícies deste. Uma montmorillonita em condições normais (umidade relativa entre 30 a 80%) possui o espaçamento do eixo c cerca de 1,9 nm com um equivalente a três camadas monomoleculares de água na superfície da camada de unidade de argila. Após mais entrada de água, os cátions hidratados dissociam-se da superfície das plaquetas de argila para a solução para formar a dupla camada difusa elétrica, é assim denominado por formar uma dupla camada eletricamente carregada próxima à superfície (Borchardt 1989, Karaborni *et al.* 1996, Sposito 1984, Sposito 1989, Sposito *et al.* 1999, Van Olphen 1977).

A dupla camada elétrica (DCE) pode ser subdividida conceitualmente em uma camada de Stern contendo complexos de superfície interna e externa e uma camada difusa contendo íons que interagem com a superfície por meio de forças eletrostática de longo alcance, ou seja, a superfície da partícula carregada eletricamente atrai íons de carga oposta (contra-íons) e repelem íons com a mesma carga (co-íons) (Henderson & Boda 2009, Lee *et al.* 2010). A composição e estrutura da camada difusa governam muitos fenômenos observados macroscopicamente, incluindo inchamento cristalino, osmose e agregação de partículas (Leroy *et al.* 2006).

Um dos parâmetros mais importantes usados para descrever as propriedades da superfície de carga variável é o ponto de carga zero (PCZ). Este ponto refere-se ao valor do pH em que a carga superficial líquida se encontra equilibrada, ou seja, é igual a zero, desta forma comparando tais valores nos permite definir se a carga superficial das partículas é negativa. Em valores de pH superiores ao PCZ de um mineral, a superfície terá uma carga líquida negativa e tenderá a acumular espécies catiônicas; e para valores inferiores ao PCZ, a

carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida. Como o PCZ está relacionado com a carga superficial da partícula ele influencia uma ampla gama de propriedades de materiais coloidais, como sua estabilidade, interação com eletrólitos, reologia de suspensão e capacidade de troca iônica (Appel *et al.* 2003, Gupta 2012, Kan & Sarwar 2007, Schoonheydt & Johnston 2006).

Existem vários métodos para determinar experimentalmente o ponto de carga zero de uma suspensão coloidal, no qual costumam depender de adsorção de íons, titulação potenciométrica ácido-base ou medidas de mobilidade eletroforética, onde esta última é frequentemente preferida a outras técnicas electrocinéticas para o estudo da dupla camada elétrica de partículas dispersas de montmorilonita (Avena *et al.* 1990).

3.3.5 Sistema textural

Para descrever as propriedades texturais da esmectita devem ser considerados os diferentes tamanhos de poros, como macroporos (diâmetro do poro > 50 nm), mesoporos (2 nm < diâmetro do poro < 50 nm) e microporos (diâmetro do poro < 2 nm), que podem ser descritos no estado seco pelas seguintes unidades estruturais e seus arranjos no espaço: camada (sua espessura é de cerca de 1 nm no caso de esmectita), tactóide (consiste de camadas), agregado (consiste de tactóides) e cluster de agregados de tactóides (IUPAC 1985, Touret *et al.* 1990). O conjunto dessas unidades estruturais da montmorillonita define a sua distribuição de tamanho médio de partícula, assim como a sua porosidade (Figura 3).

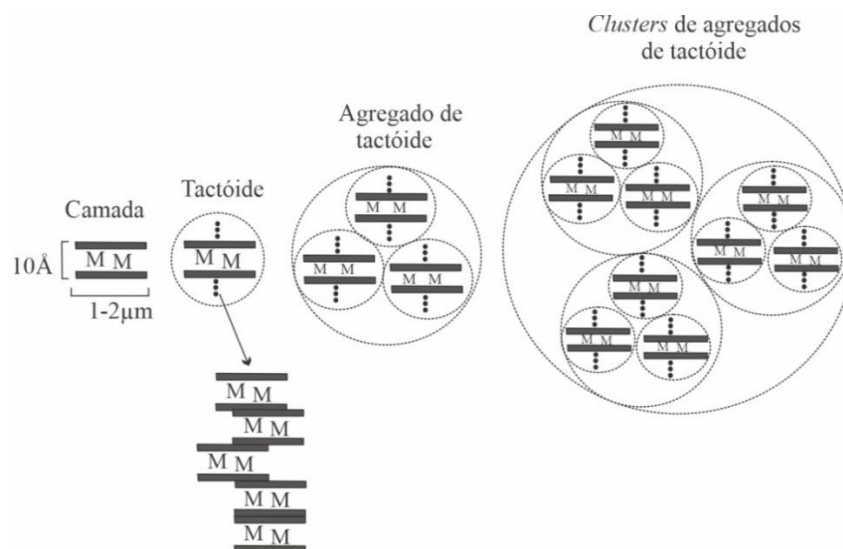


Figura 3 - Sistema textural da esmectita.
Fonte: Adaptado de Paz *et al.* (2013).

Sabe-se que os cátions em soluções aquosas são rodeados por água que formam complexos aproximadamente esféricos de várias camadas de água, no qual dois parâmetros controlam tal comportamento o raio iônico e a carga que determina sua energia de hidratação (Velde 2008). Quando dispersos em água, os tactóides da montmorillonita Na^+ consistem em apenas 1-2 camadas de TOT, enquanto que as montmorillonitas de $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ consistem em 6-10 camadas de TOT por tactóide (Kaufhold & Dohrmann 2008).

Estudos de medidas de viscosidade e transmissão de luz de suspensões diluídas podem ser usadas para estimar o tamanho relativo de partículas da montmorillonita em função da composição dos cations trocáveis, que mostram um aumento no tamanho do tactóide na ordem $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ (Shramamm & Kwak 1982).

A microporosidade corresponde ao espaço do interlayer, a mesoporosidade ao espaço livre existente entre os agregados de tactóides, chamados de intertactóides, os agregados de tactóides combinam-se para formar os clusters e o arranjo destes dentro dos clusters contém poros de tamanho grande correspondente aos mesoporos e macroporos (Bergaya & Lagaly 2006, IUPAC 1985, Salles *et al.* 2009, Shah 2018). O número médio de camadas TOT em um tactóide depende dos cátions presentes no interlayer (Figura 4). Montmorillonita homoiônicas com cátions divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}) formam tactóides com valores de n_c (média do número de camadas TOT) variando de 4 a 7, enquanto as com cátions monovalentes (Li^+ , Na^+ , K^+) apresentam valores de 1 a 3 (Tournassat *et al.* 2011).

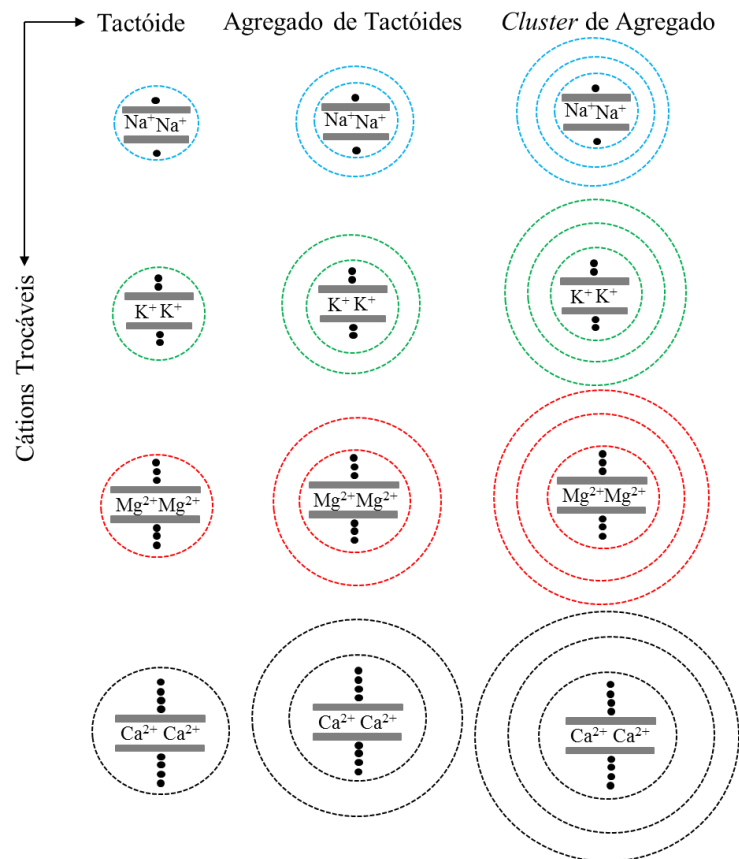


Figura 4 - Aumento do tamanho de partícula da esmectita de acordo com o cátion trocável.
Fonte: Adaptado de Paz *et al.* (2013).

A área superficial específica e porosidade das esmectitas em estado seco são determinadas geralmente pela técnica de adsorção de nitrogênio a 77 k. No entanto, os resultados para este mineral podem ser variados, pois para ocorrer à adsorção é necessário que os espaços sejam acessíveis, já que o *interlayer* deste é preenchido por água dos cátions trocáveis, no qual possivelmente pode impedir com que ocorra adsorção, além disso, vai depender também da carga da camada, da origem da amostra e da natureza destes cátions (Kaufhold *et al.* 2010, Neaman *et al.* 2003).

3.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTAIS

3.4.1 ABSORÇÃO DE LUZ: Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica baseada em vibrações de átomos em uma molécula. O espectro de infravermelho de um argilomineral é sensível à sua composição química, substituição isomórfica e ordem de empilhamento das camadas, este pode servir

como uma impressão digital para identificar minerais, mas também pode fornecer informações exclusivas sobre a estrutura, incluindo a família à qual o espécime pertence, o grau de regularidade dentro da estrutura, a natureza dos substituintes isomórficos, a distinção de água de hidroxila constitucional e a presença de impurezas cristalinas e não cristalinas. Isso torna a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a técnica única mais informativa para avaliar a mineralogia e a cristalquímica de argilominerais (Madejová & Komadel 2001, Petit 2006).

A interação da matéria com a radiação infravermelha permite caracterizar energia de vibrações das moléculas em vários componentes. Estas vibrações podem ser classificadas em estiramento e deformação angular (Figura 5). As vibrações de estiramento envolvem uma mudança contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. Já as vibrações de deformação são caracterizadas por mudanças no ângulo entre duas ligações que podem ser de quatro tipos, tais como: balanço no plano, tesoura no plano, sacudida fora do plano e torção fora do plano (Holler *et al.* 2009, Pansu & Gautheyrou 2006).

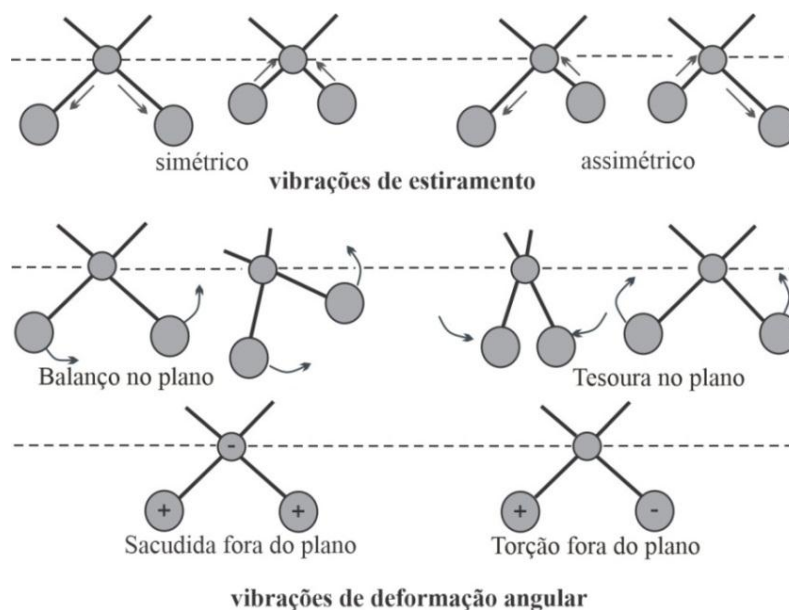


Figura 5 - Representação das vibrações de estiramento e deformações angulares.
Fonte: Adaptado de Holler *et al.* (2009).

Por razões decorrentes principalmente de instrumentação e amostragem, a faixa de infravermelho é dividida em três subfaixas: próximo ($12500-4000\text{ cm}^{-1}$, $0,8-2,5\text{ }\mu\text{m}$), médio ($4000-400\text{ cm}^{-1}$, $2,5-25\text{ }\mu\text{m}$) e distante ($400-10\text{ cm}^{-1}$, $25-1000\text{ }\mu\text{m}$) (Chryssikos 2017, Holler *et al.* 2009).

A região do infravermelho médio é caracterizada pela presença de vibrações moleculares do modo fundamental. Nessa região é usada a técnica de discos prensados como estudo de rotina. Nesse caso, a amostra é prensada com material aglutinante, normalmente KBr, a uma proporção de amostra/KBr de cerca de 1% e pressionada em um disco. Os discos podem ser aquecidos a 120 °C durante a noite para remover a água absorvida, cujas bandas podem se sobrepor às da amostra (Petit 2006).

A região de infravermelho próximo apresenta a primeira sobreposição (*overtone*) (2ν) e as vibrações de combinações ($\nu + \delta$) dos grupos OH, é muito útil para o estudo das vibrações OH. A técnica de refletância difusa (DRIFT) é especialmente apropriada nesta região. Em contraste com a região médio, esta técnica não requer diluição da amostra. Assim, a análise de infravermelho pode ser feita de maneira muito rápida e não destrutiva (Petit 2006).

Um espectrômetro consiste basicamente de uma fonte de infravermelho, sistemas ópticos e um detector. Alguns instrumentos para medidas de absorção no infravermelho são conhecidos de acordo com o seu sistema óptico utilizado, como por exemplo, o espectrômetro dispersivo, que são baseados no modo dispersivo, no qual a radiação atravessa parcialmente por entre a amostra (absorção de transmissão) para atingir uma rede dispersiva ou um monocromador que divide o feixe em função do comprimento de onda (Holler *et al.* 2009, Pansu & Gautheyrou 2006).

Os espectrômetros com transformada de Fourier (FTIR) têm por base o modo interferométrico. A interferometria é baseada em movimentos rápidos de um espelho. Cada comprimento de onda é modulado em uma frequência característica determinada pela velocidade do espelho. A gravação dos dados complexos fornece um interferograma que é tratado em tempo real pela transformação de Fourier. Isso possibilita a obtenção de um espectro onde a amplitude do sinal é registrada em função da frequência (Holler *et al.* 2009, Pansu & Gautheyrou 2006).

O interferômetro aplicado ao FTIR é conhecido como interferômetro de Michelson. Neste sistema a luz emitida pela fonte é direcionada para um divisor de feixe, onde se separa uniformemente em dois ramos ou caminhos, que no caso do tipo Michelson são perpendiculares entre si. Um caminho é de comprimento fixo determinado pela posição de um espelho fixo; o outro é de comprimento variável, porque o espelho se move (digitaliza) com muita precisão. Os dois feixes se recombinaem no divisor e são direcionados ao detector. O feixe recombinaem produzido (interferograma) é então modulado pela diferença do caminho óptico dos dois ramos (Chryssikos 2017).

3.4.2 DIFRAÇÃO DE LUZ: DTP por espalhamento a laser de baixo ângulo

A determinação da distribuição de tamanho de partículas por espalhamento a laser de baixo ângulo (LALLS - *Low Angle Laser Light Scattering*) baseia-se na variação angular da luz difundida, conforme um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra. Ao atingir uma quantidade de partículas, a luz incidente sofre uma interação segundo quatro diferentes fenômenos (difração, refração, reflexão e absorção) como mostra na Figura 6 (Allen 1996, Hildebrand 1999).

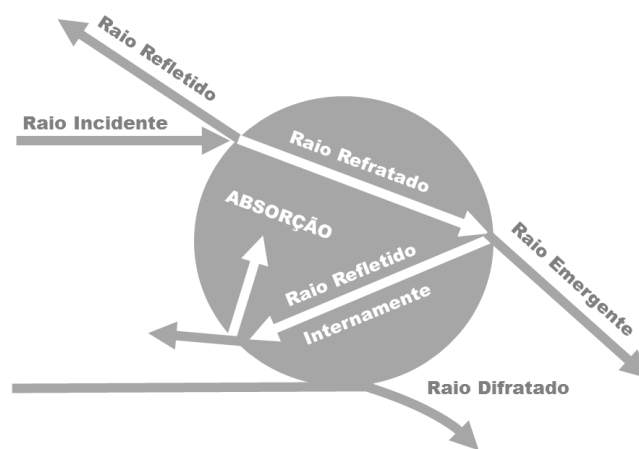


Figura 6 - Interação da luz com uma partícula esférica.
Fonte: Adaptado de Allen (1996).

O resultado para distribuição de tamanho de partícula, medidas por espalhamento a laser de baixo ângulo, são geralmente relatados em função do diâmetro esférico equivalente. Para descrever completamente o padrão de espalhamento, é necessário assumir que as partículas são opticamente homogêneas e esféricas (Allen 1996, Jilavenkatesa *et al.* 2001).

O formato e o tamanho do padrão de difração são afetados pelo índice de refração relativo da partícula no meio dispersante, pelo comprimento de onda da luz, e pelo tamanho e formato da partícula (Figura 7). Detectores posicionados medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada. O sinal dos detectores é então convertido para a distribuição de tamanho de partícula através de algoritmos matemáticos (Allen 1997).

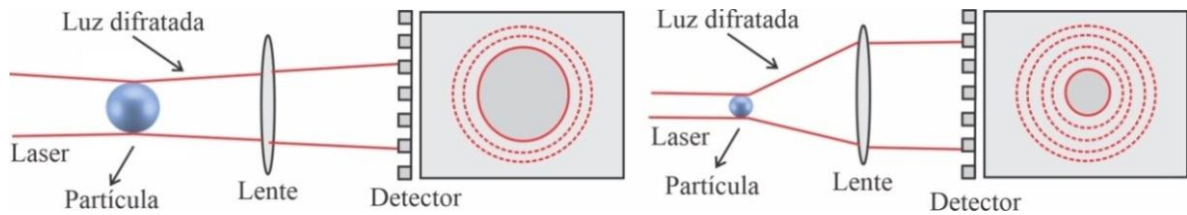


Figura 7 - Interação do feixe de luz com uma partícula esférica grande e uma partícula pequena.
Fonte: Adaptado de Allen (1996).

As distribuições de tamanho são normalmente expressas em volume. Assim, uma representação muito precisa exigiria que a distribuição fosse expressa com base na área da seção transversal de espalhamento. Se as partículas são esféricas ou se supõe que sejam, a representação do volume pode ser facilmente convertida em uma área de seção transversal e vice-versa. Desta forma, quaisquer desvios da natureza esférica dos pós introduzirão erros e/ou desvios significativos na representação da distribuição do tamanho das partículas (Jillavenkatesa *et al.* 2001).

Os resultados de DTP podem ser representados por um gráfico cumulativo de distribuição, no qual permite o usuário observar a natureza desta (unimodal, bimodal etc.) em uma faixa de tamanho específica de interesse e seja capaz de determinar o tamanho correspondente a uma fração específica (d_{10} , d_{50} ou d_{90} , etc.) (Jillavenkatesa *et al.* 2001).

3.4.2.1 Dispersão de Mie

A teoria de espalhamento de Mie é uma solução matemática abrangente para espalhar a luz incidente por partículas esféricas, que pode ser estendida para considerar a dispersão de partículas com diferentes formas e proporções. Esta teoria indica a necessidade de um conhecimento preciso dos componentes reais e imaginários do índice de refração do material que está sendo analisado, para determinar o tamanho das partículas e a distribuição de tamanho. A maioria dos instrumentos modernos baseados em difração de luz de laser para determinação do tamanho de partículas utiliza essa teoria (com alguma variação de propriedade) para modelar os padrões de difração que são formados, no qual é aplicável quando o tamanho de partícula é igual ou menor que o comprimento de onda da luz incidente (Allen 1996, Jillavenkatesa *et al.* 2001).

3.4.2.2 Aproximação Fraunhofer

A aproximação de Fraunhofer (também referida como a teoria de Fraunhofer) é usada quando o diâmetro da partícula que dispersa a luz incidente é maior que o comprimento de onda da radiação. A teoria de Fraunhofer pode ser derivada da teoria de espalhamento de Mie, ou derivada independentemente considerando difração simples de luz de dois pontos, dando origem a uma diferença de fase entre os dois feixes difratados. O padrão de difração resultante é marcado por uma série de máximos e mínimos. A separação espacial entre estes pode ser usada para calcular o tamanho da partícula. No caso de difração de numerosas partículas, o padrão de difração resultante é a soma das intensidades de cada padrão correspondente à partícula que deu origem a esse padrão. Por sua própria natureza, este modelo não precisa de qualquer informação sobre o índice de refração da partícula e, portanto, é extremamente útil para análise de pós mais grosseiros do que sobre 1 μm a 2 μm (Jillavenkatesa *et al.* 2001).

3.4.3 ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE GÁS: Área superficial específica

3.4.3.1. Adsorção de gases e vapores

A caracterização textural, neste contexto, é de fundamental importância para analisar o comportamento da estrutura porosa da esmectita. O estudo da textura da montmorillonita exige a determinação dos seguintes parâmetros: área superficial específica, porosidade e distribuição de tamanhos de poros, que são determinados por adsorção física de gases e vapores.

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (Dabrowski 2001, Ruthven 1994). Embora alguns problemas associados com a adsorção tenham sido conhecidos em tempos antigos, os primeiros estudos quantitativos de adsorção foram executados por Scheele em 1773, de forma independente por Priestley em 1775 e Fontana em 1777, que relataram alguns experimentos de remoção de gases por carvão ativado e argila (Dabrowski 2001, Deitz 1944). Foi então que Kayser em 1881 introduziu o termo adsorção e nos anos seguintes o termo isoterma e curva isotérmica foram aplicados aos resultados das medições de adsorção feitas a uma temperatura constante (Dabrowski 2001, Rouquerol *et al.* 1999)

Na adsorção dois tipos de forças estão envolvidos, que dão origem a adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção) (Rouquerol *et al.* 2014). As forças de

fisissorção são as mesmas forças que são responsáveis pela condensação de vapores e os desvios a partir de comportamento dos gases ideais, tais como as forças de van der Waals e/ou as forças de dispersão relacionadas com as interações dipolo-dipolo, enquanto que as interações de quimissorção são essencialmente covalentes responsáveis pela formação de compostos químicos (Keller & Staudt 2005, Rouquerol *et al.* 1999).

De acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) no contexto da fisissorção, é conveniente classificar os poros de acordo com o tamanho: a) Poros com larguras superiores a 50 nm (0,05µm) são chamados macroporos; b) Poros com larguras entre 2nm e 50nm são chamados mesoporos; e c) Poros com larguras inferiores a 2 nm são chamados microporos (IUPAC 2015).

Esses limites são, em certa medida, arbitrários uma vez que os mecanismos de preenchimento de poros são dependentes da forma do poro e são influenciados pelas propriedades do adsorvivo e pelas interações adsorvente-adsorvato. O volume acessível total presente em microporos pode ser considerado como espaço de adsorção e o processo que, então, ocorre é preenchimento de microporo, diferente da cobertura da superfície, que ocorre nas paredes abertas de macroporos ou mesoporos. Preenchimento de microporo pode ser considerado como um processo de fisissorção; por outro lado, fisissorção em mesoporos ocorre em dois estágios distintos (adsorção de monocamada-multicamada e condensação capilar) (IUPAC 1985).

Adsorção física tem sido muito utilizada para a caracterização de porosidade de materiais, através do uso da adsorção-dessorção de N₂ a 77 K. Tratando-se especificamente de fisissorção, a quantidade de gás adsorvida, n^a , pela massa, m^s , do sólido depende da pressão de equilíbrio, p , da temperatura, T e da natureza do sistema gás-sólido. Para um determinado gás adsorvido em um sólido particular a uma temperatura constante, a equação 01 é simplificada:

$$n^a/m^s = f(p)T \quad \text{Equação 01}$$

e se o gás estiver abaixo de sua temperatura crítica de condensação de vapor podemos escrever a equação 02 como:

$$n^a/m^s = f(p/p^0)T \quad \text{Equação 02}$$

onde p^0 é a pressão de saturação do adsorvivo em T.

As equações 02 e 03 são expressões gerais que definem a isoterma de adsorção, ou seja, a relação de temperatura constante entre a quantidade de gás adsorvido por unidade de massa de sólido e a pressão de equilíbrio (ou a pressão relativa p/p^0) (Rouquerol *et al.* 2014).

Isotermas experimentais de adsorção registradas na literatura para diferentes sistemas gás-sólido têm várias formas características. Essas formas são importantes uma vez que fornecem informações preliminares úteis sobre a estrutura de poros do adsorvente, mesmo antes de quaisquer cálculos precisos terem sido realizados. Uma isoterma pode ser obtida experimentalmente medindo a quantidade de gás adsorvido para valores crescente de pressão até atingir a pressão de saturação ($P/P_0=1$). O caminho inverso, a partir de P_0 , obtém-se a isoterma de dessorção. Na maioria dos casos, as curvas não são coincidentes, resultando numa histerese (Gregg e Sing 1982, Rouquerol *et al.* 2014, Shaw 1996).

A classificação de isotermas de adsorção atualizada é a proposta pela IUPAC (IUPAC 2015) é mostrada na Figura 8.

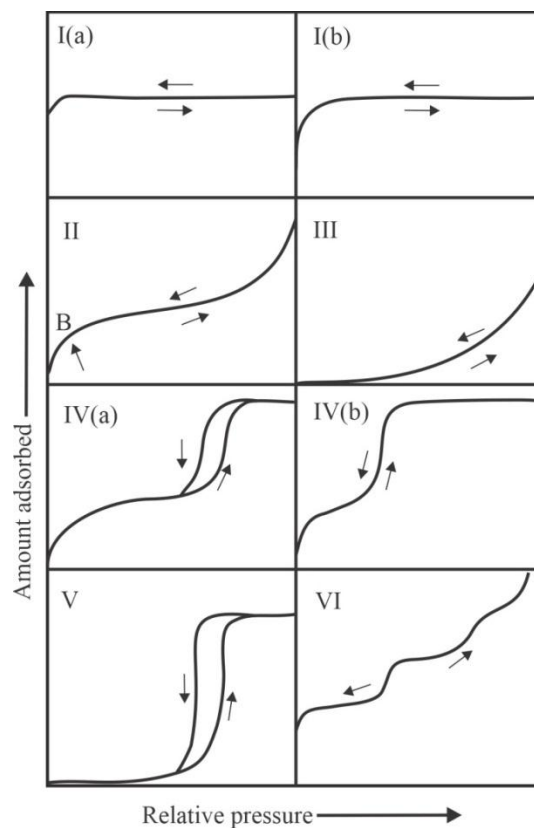


Figura 8 - Classificação de isotermas de fisissorção de gases e vapores segundo a IUPAC. Fonte: IUPAC (2015).

As isotermas do tipo I aplicam-se comumente a sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. É côncava ao eixo p/p^0 e a quantidade adsorvida tende para

um valor limite como $p/p^{\circ} \rightarrow 1$. O tipo I (a) é referente a materiais microporosos com microporos de largura $< \sim 1$ nm; O tipo I (b) são encontrados com materiais com microporos maiores e possivelmente mesoporos estreitos $< \sim 2,5$ nm (IUPAC 2015).

A isoterma reversível do tipo II é a forma normal da isoterma obtida com um adsorvente não poroso ou macroporoso. Este tipo representa adsorção monocamada-multicamada irrestrita. O ponto B, o começo da seção intermediária quase linear da isoterma, é frequentemente usado para indicar o estágio no qual a cobertura de monocamada é completa e a adsorção multicamada prestes a começar (IUPAC 2015).

A isoterma reversível do tipo III é convexa ao eixo p/p° em toda a sua faixa e, portanto, não exibe um ponto B. Isotermas deste tipo não são comuns. Nestes casos, o processo de adsorção é lento e originam-se em situações em que as moléculas do adsorvato têm maior afinidade uma pelas outras que pela superfície do adsorvente (IUPAC 1985, Karge & Weitkamp 2008).

A característica da isoterma do tipo IV é o ciclo de histerese, que está associado à condensação capilar ocorrendo em mesoporos. A parte inicial desta isoterma é atribuída à adsorção monocamada-multicamada, uma vez que segue o mesmo caminho que a parte correspondente de uma isoterma do tipo II (IUPAC 2015, Monson 2012). Uma isoterma do tipo IV (a), a condensação capilar é acompanhada de uma histerese. Isso ocorre quando a largura do poro excede certa largura crítica. Já com adsorventes com mesoporos de largura menor, são observadas isotermas reversíveis do tipo IV (b) (IUPAC 2015).

Isotermas do tipo V são incomuns e podem aparecer com certos adsorventes porosos. Elas estão relacionadas às isotermas do tipo III em que a interação adsorvente adsorvato é fraca, mas o preenchimento dos poros também ocorre, levando o valor limite de adsorção para altos valores de P/P_0 (IUPAC 2015).

As isotermas do tipo VI, na qual a nitidez das etapas depende do sistema e da temperatura, representam a adsorção camada por camada associadas a uma superfície uniforme não porosa. A altura do degrau representa a capacidade de cada camada adsorvida e, no caso mais simples, permanece quase constante para duas ou três camadas adsorvidas (IUPAC 2015).

Em sólidos mesoporosos nota-se ciclo de histerese na isoterma de adsorção-dessorção, isso ocorre devido a pressões de saturação não serem iguais para a condensação capilar, fase final do processo de adsorção de um vapor nos mesoporos, e para a evaporação no interior dos poros, isso resultará no fenômeno de histerese (Rouquerol *et al.* 1999).

Os principais tipos de loops de histerese são mostrados na Figura 9. Na classificação da IUPAC de 1985 foram identificados os tipos H1, H2 (a), H3 e H4, que agora é estendida, devido às descobertas mais recentes.

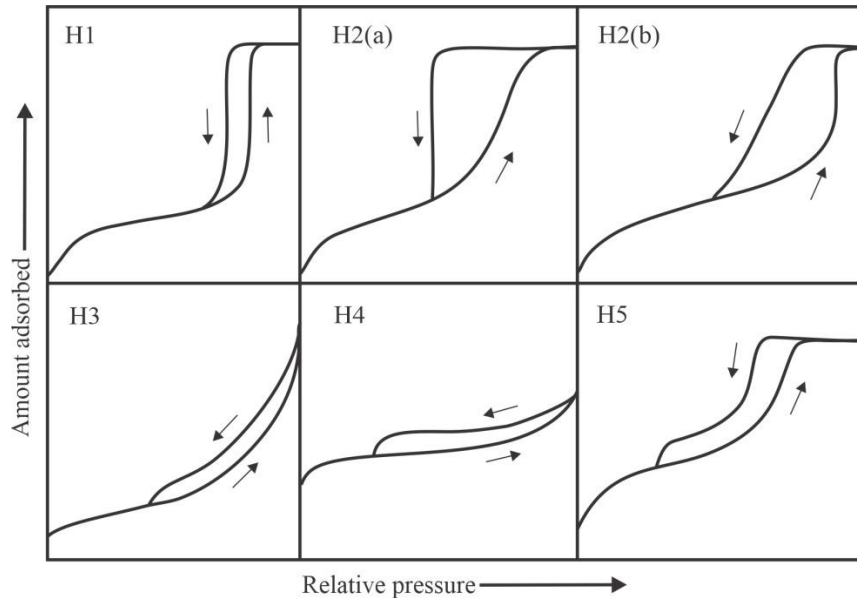


Figura 9 - Tipos de histerese segundo a IUPAC.
Fonte: IUPAC (2015).

O tipo de histerese H1 é característica em materiais que exibem uma faixa estreita de mesoporos uniformes. O loop é estreito e íngreme, devido à condensação atrasada no ramo de adsorção (IUPAC 2015).

O tipo H2 está associado com uma estrutura de poros mais complexa. H2 (a) apresenta o loop muito íngreme na dessorção, isto pode ser atribuído ao bloqueio ou percolação de poros em uma faixa estreita de gargalo de poros ou à evaporação induzida por cavitação. O tipo H2 (b) também está associado ao bloqueio de poros, porém agora a sua distribuição é muito maior (IUPAC 2015).

O loop do tipo H3 é característico de agregados de partículas semelhantes a placas (por exemplo, certas argilas) o ramo de adsorção é parecido a uma isoterma do tipo II e o limite da dessorção está localizado no p/p_0 induzido pela cavitação, enquanto que o H4 o ramo de adsorção é um composto dos tipos I e II, sendo mais pronunciado em baixo p/p_0 associado ao preenchimento de microporos. O tipo H5 é incomum, este é associado a certas estruturas de poros contendo mesoporos abertos e parcialmente bloqueados (IUPAC 2015).

3.4.3.2 Métodos e modelos para a análise de isotermas de adsorção

Existem vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção e dessorção e cada um utiliza teorias e equações para interpretar os resultados, dentre estes, os mais conhecidos são o modelo de Langmuir, de Brunauer, Emmett, Teller (BET) e de Barret, Joyner, Halenda (BJH).

a) Modelo de Langmuir

Langmuir propôs vários mecanismos de adsorção, todos baseados na ideia de um número limitado de locais de adsorção, dando origem a uma combinação química de superfície (Langmuir 1918). Esses mecanismos incluem casos em que existe apenas um tipo de sítio de adsorção; há mais de um tipo de sítio adsorvente; a superfície adsorvente é amorfa e apresenta um contínuo de sítios de adsorção e o local pode acomodar mais de uma molécula. Langmuir se concentrou no estudo dos casos em que a adsorção é limitada à primeira camada (monocamada).

No entanto, o que é geralmente referido como o modelo de Langmuir é o caso em que a "adsorção em uma superfície plana tendo apenas um tipo de espaço elementar e em que cada espaço pode conter apenas uma molécula adsorvida". É evidente que o modelo original de Langmuir não permitia nem porosidade nem fisissorção. No entanto, forneceu um ponto de partida para o desenvolvimento do tratamento BET e de outras equações de isoterma de fisissorção mais refinadas. Por conseguinte, é adequado considerar brevemente o mecanismo de adsorção de gás originalmente proposto por Langmuir (1916, 1918).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 03,

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Equação 03}$$

Em que

Q_e = quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

Q_m = capacidade máxima de adsorção (L mg^{-1});

C_e = concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}).

b) Modelo de Brunauer, Emmett, Teller (BET)

O passo mais importante no estudo da adsorção veio com o modelo de Brunauer, Emmett e Teller para adsorção multicamada de gases em superfícies sólidas. A teoria de adsorção multicamada, conhecida como equação de BET, tem ocupado posição central nos estudos de adsorção de gás e medições de área superficial desde então (Allen 1997).

Introduzindo uma série de hipóteses simplificadoras, Brunauer *et al.* (1938) foram capazes de estender o mecanismo de Langmuir à adsorção multicamadas e obter uma equação isotérmica (a equação BET). O tratamento BET original envolveu uma extensão da teoria cinética de Langmuir da adsorção monomolecular para a formação de um número infinito de camadas adsorvidas à pressão de saturação, p^o (Rouquerol *et al.* 2014).

As hipóteses básicas deste modelo são: Homogeneidade da superfície do sólido. O modelo não considera possíveis distorções no potencial da superfície gerado por impurezas e defeitos; não consideração das forças horizontais entre uma molécula e suas moléculas vizinhas na mesma camada. Consideram-se apenas as interações verticais entre o adsorvente e a molécula adsorvida; Todas as camadas, exceto a primeira, são tratadas de modo equivalente. O modelo não prevê um mecanismo de declínio do potencial atrativo gerado na superfície; A entalpia (calor) de adsorção é igual à entalpia (calor) de condensação (Gregg & Sing 1982).

A equação da teoria de BET é expressa pela Equação 04:

$$V_A = \frac{V_m \cdot C_t \cdot P}{(P_0 - P)[1 + (C_t - 1)P/P_0]} \quad \text{Equação 04}$$

Onde:

C_t = Constante relacionada com o tamanho do poro;

P = Pressão;

P_0 = Pressão de saturação do gás;

V_a = Quantidade de gás adsorvido, em mL;

V_m = Capacidade de adsorção na monocamada;

Na sua forma mais simples o valor de C é fornecido pela equação 05:

$$C = e^{\frac{q_1 - q_L}{R_L}} \quad \text{Equação 05}$$

Onde:

C = Concentração da espécie adsorvente;

q_1 = Calor de adsorção da primeira camada;

q_L = Calor de liquefação do gás adsorvente;

Que pode ser escrita na forma linear expressa na Equação 06:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Equação 06}$$

c) Modelo de Barret, Joyner, Halenda (BJH)

Durante o período 1945-1970, muitos procedimentos matemáticos diferentes foram propostos para a derivação da distribuição do tamanho dos poros das isotermas de adsorção de nitrogênio. É apropriado referir-se a esses métodos computacionais como "clássicos", pois todos foram baseados na aplicação da equação de Kelvin para a estimativa do tamanho dos poros. Entre os métodos que permanecem em uso atual, estão os propostos por Barrett, Joyner e Halenda (Barrett *et al.* 1951), que ainda é o mais popular.

A distribuição do tamanho do poro é a distribuição do volume de poros em relação ao tamanho do poro. O cálculo da distribuição de tamanho envolve um número de suposições (forma do poro, mecanismo de preenchimento dos poros, validade da equação de Kelvin, etc.) (IUPAC 1985).

Os cálculos de tamanho do mesoporo são geralmente feitos com a ajuda da equação de Kelvin expressa na Equação 07

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = -\frac{RT}{\sigma^{lg} v^1} \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad \text{Equação 07}$$

No qual relaciona os raios principais, r_1 e r_2 , da curvatura do menisco líquido no poro com a pressão relativa, p/p^0 , na qual ocorre a condensação; aqui σ^{lg} é a tensão superficial do líquido condensado e v^1 é o seu volume molar. Geralmente é assumido que esta equação pode ser aplicada a cada elemento da superfície do líquido.

Ao utilizar esta abordagem para obter o raio de poro ou a largura do poro, é necessário assumir: Um modelo para a forma do poro e que a curvatura do menisco está diretamente relacionada à largura do poro. A forma dos poros é geralmente assumida como sendo cilíndrica ou em forma de fenda: no primeiro caso, o menisco é hemisférico e $r_1 = r_2$; neste

último caso, o menisco é hemisférico, $r_1 =$ largura da fenda e $r_2 = \infty$. Rearranjo da equação de Kelvin e substituição de $\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$ por $\frac{2}{r_k}$ obtém-se a equação 08:

$$r_k = \frac{2\sigma^{1g}v^1}{RT \ln(p^0/p)} \quad \text{Equação 08}$$

(r_k é frequentemente denominado raio Kelvin).

Se o raio de um poro cilíndrico é r e uma correção é feita para a espessura de uma camada já adsorvida nas paredes de poros, ou seja, para a espessura de multicamadas, t , então $r_p = r_k + t$.

Correspondentemente, para uma fenda de lado paralelo, a largura da fenda, d_p , é dada por $d_p = r_k + 2t$.

Os valores são obtidos a partir dos dados para a adsorção do mesmo adsorptivo numa amostra não porosa com uma superfície semelhante à da amostra sob investigação (IUPAC 1985).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Nove bentonitas brasileiras foram utilizadas no presente estudo, classificadas de acordo com seu local de origem, cor e tipo de cátion trocável (Tabela 4). Destas, oito são provenientes de minas do estado da Paraíba: Mina Bravo, localizada no município de Boa Vista e a Mina Campos Novos em Cubati. A bentonita Formosa provém do município de Formosa da Serra Negra, estado do Maranhão. Houve interesse em estudar esta última por ser uma argila pouco descrita na literatura devido ao seu tipo de cátion (Mg^{2+}). Empregaram-se também dois materiais de referência, obtidos do banco de padrões da Clay Minerals Society (CMS): a bentonita sódica de Wyoming (SWy-2) e a cálcica do Arizona (SAz-1).

Tabela 4 - Especificações das amostras.

Bentonita	Local de origem	Cor	Tipo de cátion trocável
Chocolate	Boa Vista, Estado Paraíba	Marrom	Policatiônica ou mista (Amorim <i>et al.</i> 2004, Moraes <i>et al.</i> 2010)
Bofe		Bege	
Sortido		Marrom claro	
Verde	Cubati, Estado Paraíba	Verde	Policatiônica ou mista (Silva <i>et al.</i> 2013)
Verde inferior		Verde claro	
Verde superior		Verde	
Cinza		Cinza	
Cinza claro		Cinza claro	
Formosa	Formosa da Serra Negra, Estado Maranhão	Vermelho	Magnésiana (Paz <i>et al.</i> 2011, Paz <i>et al.</i> 2012)
SWy-2	Wyoming - EUA		Sódica (Paz <i>et al.</i> 2011, Paz <i>et al.</i> 2012)
SAz-1	Arizona - EUA		Cálcica (Paz <i>et al.</i> 2011, Paz <i>et al.</i> 2012)

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação de amostra - Fracionamento para obtenção da fração argila

As bentonitas brasileiras e os materiais de referência foram submetidos ao mesmo procedimento de separação da fração argila (tamanho de partícula $< 2 \mu\text{m}$). Sucessivamente, desagregou-se 300 g da amostra representativa, que foi dispersa em água deionizada em um banho de ultrassom durante 30 min. Em seguida, passaram-se as dispersões em uma peneira de 250 malhas ABNT ($63 \mu\text{m}$) até que toda fração silte ($2 < \text{tamanho} < 63 \mu\text{m}$) e argila (tamanho $< 2 \mu\text{m}$) foram retirados e apenas a fração areia (tamanho $> 63 \mu\text{m}$) ficou retida na peneira. Em seguida o sobrenadante contendo silte + argila foi centrifugado a 1400 rpm por 5 minutos. O decantado (silte) foi separado e o sobrenadante (argila) centrifugado, desta vez a 2800 rpm em um intervalo de 10 minutos para concentrar a fração argila e foi finalmente seco em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.2 Tratamento térmico

Foram avaliadas bentonitas em duas condições de pré-tratamento térmico:

- a) secagem a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h;
- b) desidratação a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2h.

4.2.3 Análises

4.2.3.1 Difratomia de raios X (DRX)

As frações argilas obtidas foram pulverizadas em almofariz em granulometria compatível e preenchidas em porta amostra específico para análise de pó desorientado no modo “*back loading*”, e posteriormente analisadas em um Difrátômetro de raios X, modelo EMPYREAN da PANalytical, tubo de raios X cerâmico e anodo de Co ($K\alpha_1 = 1,789010 \text{ \AA}$), com foco fino longo, e filtro $K\beta$ de Fe.

A aquisição de dados foi feita com o software X'Pert Data Collector, e o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore.

As condições de análise foram as seguintes: Varredura de 3 a 52° 2 θ ; 40 kV, 35 mA; um tamanho de passo de 0,02° 2 θ ; um tempo/ passo de 30s; fenda divergente de 1/4°, antiespalhamento de 1/2°; máscara de 10 mm e movimentação circular da amostra com frequência de 1 rotação/s.

4.2.3.2 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A análise por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) empregou um espectrômetro modelo Axios-Minerals (PANalytical), com tubo de raios X de cerâmica, ânodo de ródio (Rh) e nível de potência máximo de 2,4 kW. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas fundidas (1 g de amostra + 6 g de tetraborato de lítio). Obtiveram-se os dados com o *software* SuperQ Manager da PANalytical e analisados com a aplicação semiquantitativa Omnia. A perda ao fogo foi feita em porções de teste independentes de cada material por aquecimento durante 1 h a 1000 ° C em uma mufla.

4.2.3.3 Análise de cátions trocáveis e capacidade de troca catiônica (CTC)

Os teores de cátions trocáveis Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ das bentonitas foram obtidos pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA, conforme procedimento descrito no Manual de Métodos de Análise Química para Avaliação da Fertilidade do Solo (Embrapa 1998). Os cátions Na⁺ e K⁺ foram extraídos com a solução de Mehlich e foram detectados por um fotômetro de chama (modelo BFC 150, Benfer). Obtiveram-se os íons Mg²⁺ e Ca²⁺ simultaneamente por extração com KCl 1 M e titulação complexométrica com EDTA (sal dissódico), usando eriocromo T preto como indicador. Em seguida, determinou-se o Ca²⁺ por complexometria com EDTA, empregando o ácido calconcarbonico como indicador. Calculou-se o valor de Mg²⁺ pela diferença.

4.2.3.4 Ponto de carga zero (PCZ)

O procedimento para a análise do ponto de carga zero (PCZ) seguiu a metodologia denominada “experimento dos 11 pontos” (Guilarduci *et al.* 2006), que consistiu em adicionar 20 mg da fração argila em 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹, sob 12 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustadas com soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹. O pH final da solução foi medido após 24 h de equilíbrio, sob agitação em

mesa agitadora com velocidade de 100 rpm. As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro modelo Simpla pH 140.

4.2.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram determinados por um espectrofotômetro da marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS50 FT-IR. Para as medidas na região próximo foi utilizado um divisor de feixe (*beam splitter*) de CaF_2 e detector de PbSe; para a região médio foi usado *beam splitter* de KBr e detector de KBr DTGS. Para cada amostra, foram registrados 100 scans com resolução de 8 cm^{-1} nas regiões espectrais $4.000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ (médio) e $11.000\text{-}4.000 \text{ cm}^{-1}$ (próximo). As amostras foram preparadas como discos prensados (1 mg de amostra para 150 mg de KBr) para a região do médio e modo de preenchimento randômico (preenchimento do porta amostra sem qualquer compactação ou nivelamento) na medida DRIFT para o próximo.

4.2.3.6 Área superficial específica (ASE_{BET}) e volume de poros (VP_{BJH})

Os dados de área superficial específica (ASE_{BET}) e de volume de poros (VP_{BJH}) foram coletados em um analisador da QUANTACHROME modelo NOVA 2200e, por adsorção de N_2 a 77 K. A partir dessas medidas, obtiveram-se as isotermas de adsorção e de dessorção, das quais se calcularam os valores de ASE pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Brunauer *et al.* 1938) e de tamanho do poro pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) (Barrett *et al.* 1951).

Pesou-se uma quantidade de amostra relativa a sua área específica esperada, levando em conta informações cedidas pelo fabricante, efetuou-se um cálculo para determinar a massa a ser pesada. Em seguida, as amostras foram avaliadas em duas condições de pré-tratamento térmico, em vácuo: Temperatura de $105 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h e $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2h.

4.2.3.7 Distribuição do tamanho de partícula (DTP)

Determinou-se a distribuição de tamanho de partículas com auxílio do equipamento Mastersizer Hydro 3000 da Malvern Panalytical. Para uma partícula esférica, homogênea, isotrópica e não magnética em meio não absorvente, previstas pela teoria de Mie, consideraram-se os índices de refração da partícula da montmorillonita (1,560) e da água

como agente dispersante (1,333), rotação 2500 rpm, volume do dispersante 700 mL, faixa de tamanho medido 0,01 a 3500 μm , realização de 3 medidas (intervalo de 12s) para obtenção de uma média e obscuração entre 9,5-10,5 %.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

4.1.1 Difratometria de raios X (DRX)

Nas oito bentonitas brasileiras estudadas e os três materiais de referência predominam a presença de esmectita do tipo montmorillonita, a partir da identificação de sua principal reflexão d_{001} entre 12-15,5 Å, caracterizados em detalhes por Paz *et al.* (2012) e Silva *et al.* (2013). Outras importantes reflexões na identificação de esmectitas são $d_{100} \sim 4,46$ Å e $d_{060} \sim 1,49$ Å, esta última reflexão é característica de esmectitas dioctaédricas (Bergaya & Lagaly 2006, Moore & Reynolds 1989, Paz *et al.* 2012).

O difratograma da amostra Formosa foi comparado com os materiais de referência, SWy-2 e SAz-1 (Figura 10). Observa-se que a Formosa e SAz-1 apresentam espaçamento de $d_{001} \sim 15$ Å diferente da SWy-2 que apresenta o d_{001} de 12 Å. De acordo com Grim (1968) e Yildiz & Kuscü (2007), os espaçamentos de d_{001} variando de 14,8-15,5 Å indicam a presença de esmectitas de Ca^{2+} e Mg^{2+} , como observado na Formosa e as demais bentonitas brasileiras estudadas, enquanto que os valores de d_{001} de 12 Å indicam a presença de esmectita de Na^+ , como na SWy-2.

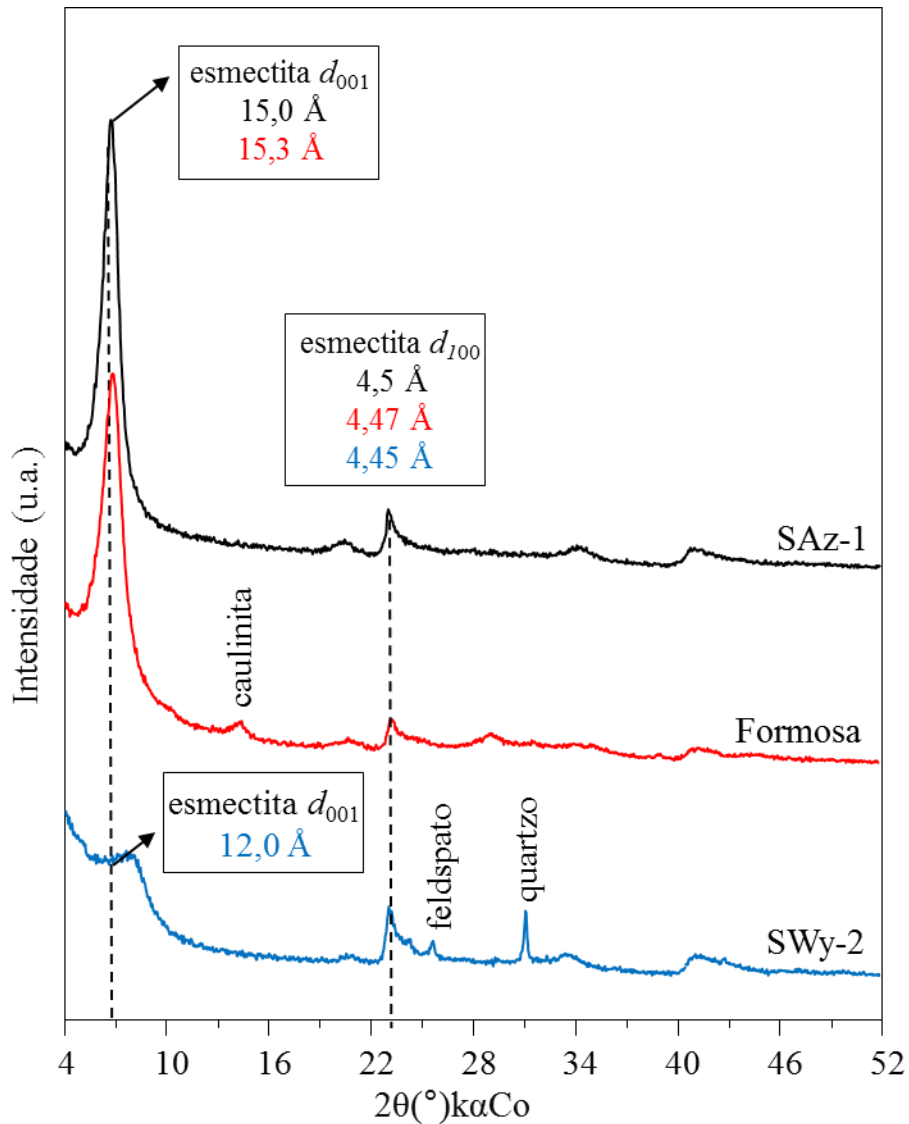


Figura 10 - Difratoformas de raios X dos materiais de referência.

Os difratogramas das frações argila (tamanho $< 2 \mu\text{m}$) das bentonitas brasileiras estão apresentados na Figura 11. Observa-se que a montmorillonita está presente em todas elas, em maior concentração na verde inferior. Além disso, foram encontrados minerais acessórios como caulinita (7,18 e 2,56 Å) e cristobalita (4,13 Å) na bentonita Bofe; anatásio (3,52 Å), quartzo (3,34 Å) e goethita (4,17 Å) na bentonita Chocolate; caulinita (7,20, 3,57 e 2,56 Å) e quartzo (3,34 Å) na bentonita Cinza; caulinita (7,14, 3,58 e 2,56 Å) na bentonita Cinza claro; quartzo (3,34 Å) e cristobalita (4,08 Å) na bentonita Sortido; quartzo (3,34 Å) e anatásio (3,52 Å) na Verde inferior; caulinita (7,17, 3,57 e 2,56 Å), quartzo (3,34 Å) e anatásio (3,52 Å) na bentonita Verde; caulinita (7,20 e 3,57 Å) na bentonita Verde superior.

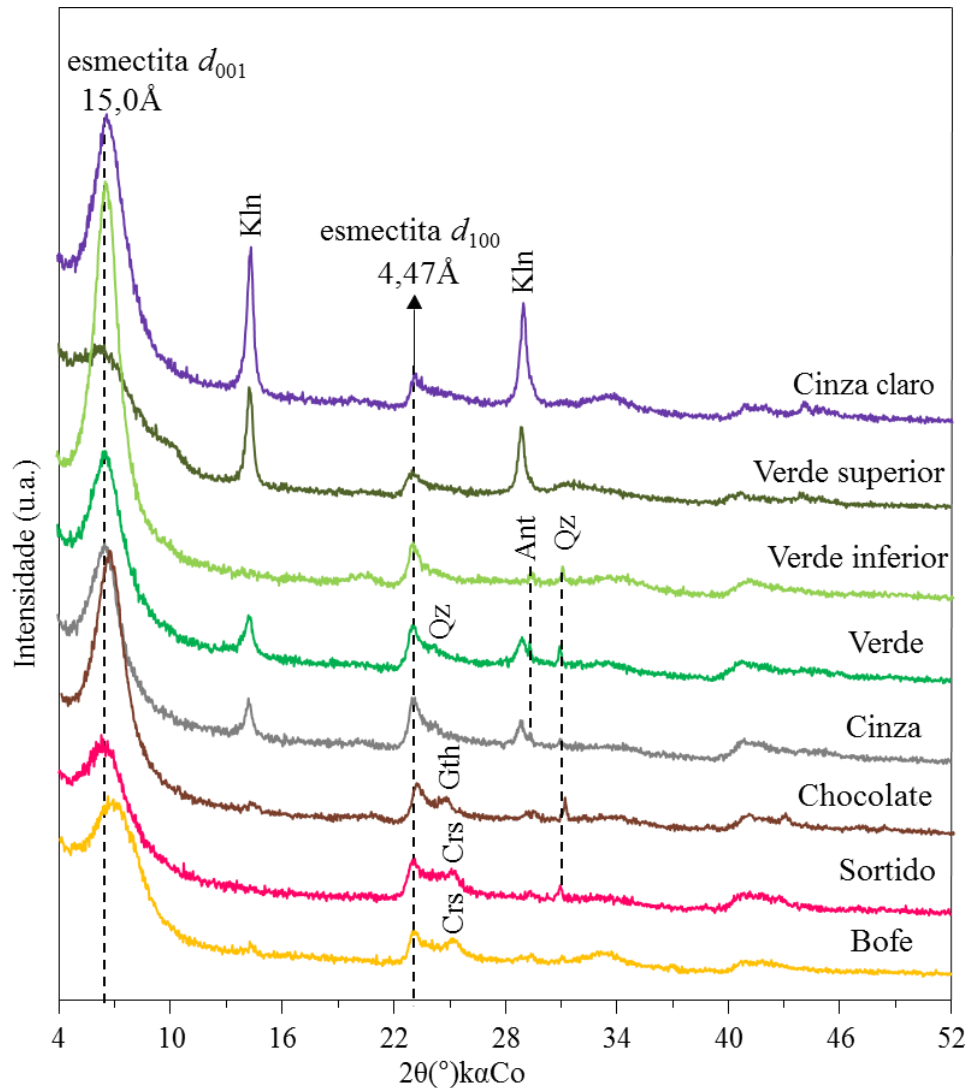


Figura 11 - Comparação dos difratogramas de raios X das bentonitas brasileiras. Lê-se, Kln: caulinita, Qz: quartzo, Ant: anatásio, Crs: Cristobalita e Gth: goethita.

4.1.2 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A composição química das bentonitas brasileiras e os materiais de referência SWy-2, SAZ-1 e a Formosa são mostradas na Tabela 5. Nota-se que os teores de SiO_2 e Al_2O_3 são predominantes em todas as amostras estudadas. No entanto, a verde superior apresenta o menor teor de SiO_2 , quando comparada com as demais bentonitas, isso possivelmente deve-se a ausência de quartzo ou cristobalita nessa fração. A Sortido apresentou maiores teores de SiO_2 do que as demais, embora os teores de Al_2O_3 tenham sido menores dentre todas as amostras.

Os altos teores de Fe_2O_3 observados em todas as amostras são características de argilas bentoníticas brasileiras, visto que suas cores são refletidas por esses teores, conferindo uma

tonalidade marrom-avermelhada; Por outro lado, as amostras de menores teores como a Cinza e a Cinza claro apresentaram tons acinzentados. Assim como os materiais de referência SWy-2 e SAz-1 apresentam os menores teores em comparação com as bentonitas brasileiras e exibem coloração cinza.

Nota-se que as bentonitas brasileiras apresentam menores teores de CaO e Na₂O do que os materiais de referência. A SAz-1 tem o maior teor de CaO com 2,95%, conhecida como Ca-montmorilonita, pois apresenta Ca²⁺ no interlayer, enquanto a Wyoming o maior teor é de Na₂O com 1,98%, conhecida como Na-montmorillonita apresentando o Na⁺ no interlayer.

Por outro lado, a Formosa apresentou o segundo maior teor de MgO com 3,87% é uma Mg-montmorillonita, o Mg²⁺ pode estar associado tanto na folha octaédrica quanto na intercâmara diferente das outras bentonitas brasileiras que foram descritas como policatiônicas na literatura (Amorim *et al.* 2004, Moraes *et al.* 2010).

Os teores de K₂O e TiO₂ devem está relacionados aos minerais K-feldspato anatásio, que se encontram em baixas concentrações, no entanto, só foi possível a identificação de anatásio nos difratogramas das amostras verde inferior, superior e cinza (Figura 11). Enquanto, que os baixos teores de K₂O nas demais amostras, devem-se a ausência de k-feldspato, estando esses teores relacionados à montmorillonita.

Tabela 5 - Composição química das bentonitas.

Bentonita	Constituintes %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	P. F.
Formosa	51,50	21,56	7,40	4,26	0,34	0,77	-	0,32	-	13,85
SWy-2	63,74	18,80	3,73	2,24	1,47	0,64	1,98	0,13	<0,1	7,23
SAz-1	60,76	17,24	1,44	5,88	2,95	0,16	-	0,19	<0,1	11,27
Chocolate	51,88	19,42	10,65	3,31	0,56	0,45	0,51	0,80	0,11	12,32
Bofe	63,63	14,69	6,24	1,89	0,43	0,23	0,28	0,74	<0,1	11,84
Sortido	66,88	12,63	7,38	2,09	0,34	0,16	0,43	0,66	<0,1	9,34
Verde	51,06	24,37	8,93	2,50	0,33	0,93	0,79	1,36	-	9,75
Verde inferior	55,33	19,17	8,17	3,78	0,86	0,78	0,42	0,99	-	10,49
Verde superior	49,97	20,42	11,38	2,69	0,35	1,69	0,77	0,79	<0,1	11,38
Cinza	54,25	23,75	4,13	3,04	0,76	0,31	0,34	0,76	<0,1	12,63
Cinza Claro	52,51	24,04	5,87	2,12	0,54	0,28	0,31	1,01	<0,1	13,25

Nota: P. F. perda ao fogo a 1000°C; (-) abaixo do limite de detecção.

4.1.3 Cátions trocáveis e capacidade de troca catiônica (CTC)

Os valores de cátions trocáveis e da capacidade de troca catiônica das bentonitas brasileiras estão apresentados na Tabela 6. Observa-se que a Formosa e Verde inferior apresentaram valores altos para CTC entre todas as frações argilas estudadas. Nota-se que somente os valores da Formosa, Verde inferior, Chocolate e Cinza estão dentro da faixa de CTC para argilas bentonitas, em torno de 60 a 170 meq/100g de argila (Santos 1989). As demais amostras apresentaram valores abaixo de 55 meq/100g de argila, o que sugere a interferência de outros argilominerais de baixa atividade, como caulinita e illita, além de outros não-argilominerais como quartzo, cristobalita e feldspato, e mais do que isso, a própria natureza química e estrutural da esmectita presente em cada amostra (Paz 2012).

Observa-se que a bentonita Formosa é considerada neste trabalho um material de referência, pois elucida bem a característica de uma Mg-montmorillonita pela proporção de seu cátion majoritário, apresenta o maior valor de Mg^{2+} dentre todas as argilas brasileiras estudadas, o que já havia sido detalhado por Paz (2012). Verifica-se que as demais bentonitas possuem como cátion majoritário o Mg^{2+} , seguido de Ca^{2+} , Na^+ e em menor proporção o K^+ . Assim, foi possível afirmar que se trata de policatiônicas.

Tabela 6 - Cátions trocáveis e capacidade de troca catiônica.

Bentonitas	meq/100g de argila				CTC (meq/100g de argila)
	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	K^+	
Formosa*	60,19	9,88	3,35	1,41	74,83
Chocolate	45,60	17,70	5,93	0,50	69,74
Bofe	21,40	8,60	5,20	0,19	35,38
Sortido	31,70	6,40	5,09	0,27	43,45
Verde	35,50	12,50	6,19	0,53	54,72
Verde inferior	48,00	20,00	4,06	0,42	72,48
Verde superior	25,20	9,60	4,33	0,74	39,87
Cinza	35,50	24,00	4,66	0,67	64,83
Cinza claro	27,30	17,00	3,88	0,42	48,60

Nota: (*) Paz *et al.* (2012).

4.1.4 Ponto de carga zero (PCZ)

O PCZ condiz com as cargas de superfície das partículas em suspensão. A magnitude deste parâmetro é frequentemente usada como uma medida da força das interações repulsivas entre partículas. Sabe-se que as superfícies basais no interior dos tactóides de montmorillonita tem carga superficial negativa e permanente, enquanto as superfícies das bordas dos tactóides têm uma carga superficial dependente do pH (Tombács & Szekeres 2004).

A Figura 12 mostra a relação entre o pH inicial e final das bentonitas de referência em suspensão aquosa. O PCZ foi calculado a partir da média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final. Os valores encontrados para SWy-2, Formosa e SAz-1 foram 6,39, 6,46 e 6,54, respectivamente (Tabela 7).

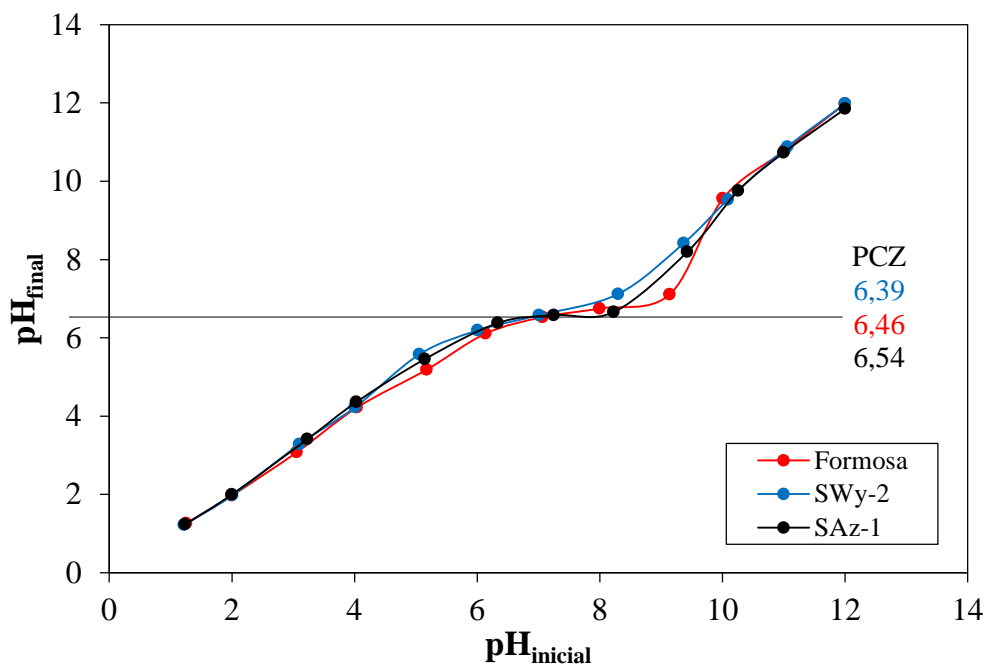


Figura 12 - Ponto de carga zero dos materiais de referência.

De acordo com Tombács & Szekeres (2004), o pH do meio aquoso tem dois tipos de papel específico, um é a alta afinidade dos íons H^+ para neutralizar as cargas negativas permanentes da DCE dominante nas faces e o outro está fornecendo espécies químicas (H^+ e OH^-) para as reações protolíticas da superfície em locais de borda, nos quais a dupla camada elétrica oculta e dependente de pH se forma.

Estudos realizados pelos mesmos autores, no qual utilizaram eletrólitos de 0,001-0,1 M de NaCl em uma montmorillonita sódica (SWy-2), o PCZ das bordas foi identificado próximo

do pH 6,4-7,2. A heterogeneidade das cargas superficiais desaparece se pH estiver acima do pH do PCZ da borda, resultando em cargas negativas.

Dados reportados por Rosalén *et al.* (2009), sobre a química de superfície de uma montmorillonita potássica, mostram que o pH da PCZ diminui de 8,1 para 7,6 quando a força iônica aumenta de 0,001 a 0,1 M. A carga superficial é positiva abaixo de pH 8 e acima deste a carga torna-se negativa.

De acordo com Duman & Tunç (2009), se todas as partículas em suspensão tiverem um grande PCZ negativo ou positivo, elas tenderão a se repelir e não haverá tendência para as partículas se unirem (Tabela 7). No entanto, se as partículas tiverem baixos valores de PCZ, não haverá força para impedir que as partículas se juntem e floculem, neste caso a fração argila da bentonita Formosa submetida a tratamento térmico de 400 °C apresentou menor PCZ 5,44 quando comparadas com a mesma sem tratamento térmico, ou seja, o PCZ mudou para pH mais baixo quando a temperatura aumentou.

Tabela 7 - Ponto de carga zero das bentonitas.

Bentonita	PCZ
SWy-2	6,39
Formosa	6,46
SAz-1	6,54
Chocolate	6,29
Bofe	6,47
Sortido	6,38
Verde	6,42
Verde inferior	6,18
Verde superior	6,21
Cinza	6,38
Cinza claro	6,22

Na Figura 13 estão apresentadas as curvas das frações argila das demais bentonitas brasileiras. O maior valor encontrado de PCZ foi da bentonita bofe, seguido da verde, sortido e cinza, enquanto que o menor foi da verde inferior.

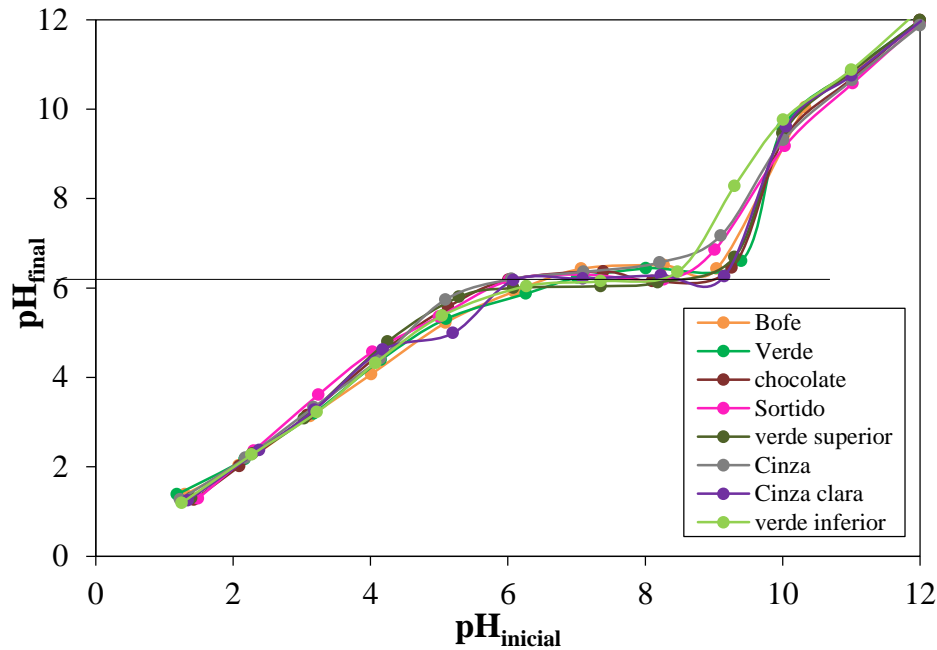


Figura 13 - Ponto de carga zero das bentonitas brasileiras.

4.2 AVALIAÇÃO DO TIPO CATIONICO

4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho na região do médio das montmorillonitas SWy-2 (Na^+), Formosa (Mg^{2+}) e SAz-1 (Ca^{2+}) secas ($105\text{ }^\circ\text{C}$) e desidratadas ($400\text{ }^\circ\text{C}$) são exibidos na Figura 14 para a comparação das influências que esses cátions têm sobre as características espectrais. Observa-se que somente a Formosa (Mg^{2+}) apresentou uma banda próxima de 3702 cm^{-1} atribuída ao estiramento da estrutura OH da caulinita, como confirmado com o resultado de DRX (Gates *et al.* 2017, Madejová 2003).

Observou-se que nos espectros de infravermelho das amostras submetidas apenas a secagem à $105\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 14 a), as vibrações moleculares da H_2O na montmorillonita foram influenciadas pelos cátions trocáveis e pela hidratação desses. Estas características de hidratação espectral da esmectita podem ser atribuídas ao OH estrutural na folha octaédrica e da água quimicamente adsorvida no *interlayer*. O caráter dessas moléculas de água na intercâmara é muito dependente do nível de umidade e dos tipos de cátions presentes (Bishop *et al.* 1994, Russel & Farmer 1964).

A banda de absorção intensa próxima de 3620 cm^{-1} está relacionada aos complexos de montmorillonita- H_2O correspondente a $\nu(\text{O-H})$ dos grupos OH estruturais e uma banda larga

próximo de 3430 cm^{-1} referente às vibrações de alongamento de OH da água quimicamente adsorvida a cátions da intercâmara ($\nu_{\text{H}_2\text{O}}$) (Bizovská *et al.* 2016, Xu *et al.* 2000).

O tamanho dos cátions trocáveis, a magnitude da carga, densidade de carga e outras propriedades dos íons afetam a banda próximo de 3430 cm^{-1} pela polarização das moléculas de água e distorção da estrutura H_2O (Bishop 1994, Farmer 1974, Madejová 2003, Pelayo *et al.* 2018, Zviagina *et al.* 2004). No entanto, a diferença de intensidade desta banda possibilitou neste estudo a diferenciação catiônica, pois a ordem decrescente atribuiu-se ao tipo de cátion majoritário presente Ca^{+2} , Mg^{+2} e Na^+ . Isso é devido as ligações de hidrogênio mais fortes entre as moléculas de água próximos aos cátions divalentes em comparação com os monovalentes (Madejová 2003).

A Figura 14 b mostra mudanças nas absorções de infravermelho dos materiais de referência após a desidratação. O aquecimento levou uma redução acentuada da intensidade das bandas de 3620 cm^{-1} e 3430 cm^{-1} causada pela remoção da água quimicamente adsorvida ligada aos cátions trocáveis no complexo montmorillonita- H_2O . No entanto o modo das bandas não foi influenciado o que explicaria que estas também se referem ao OH estrutural, pois nesta temperatura não ocorre à destruição do framework da montmorillonita, mas apenas deixando-a anidra.

A condição de hidratação dos cátions trocáveis favorece a diferenciação catiônica, pois permitem diferenciar os monovalentes dos divalentes (Figura 14 a). No entanto, na condição anidra a montmorillonita não é diferenciável, principalmente os íons divalentes, pois estes apresentam semelhanças químicas (Figura 14 b).

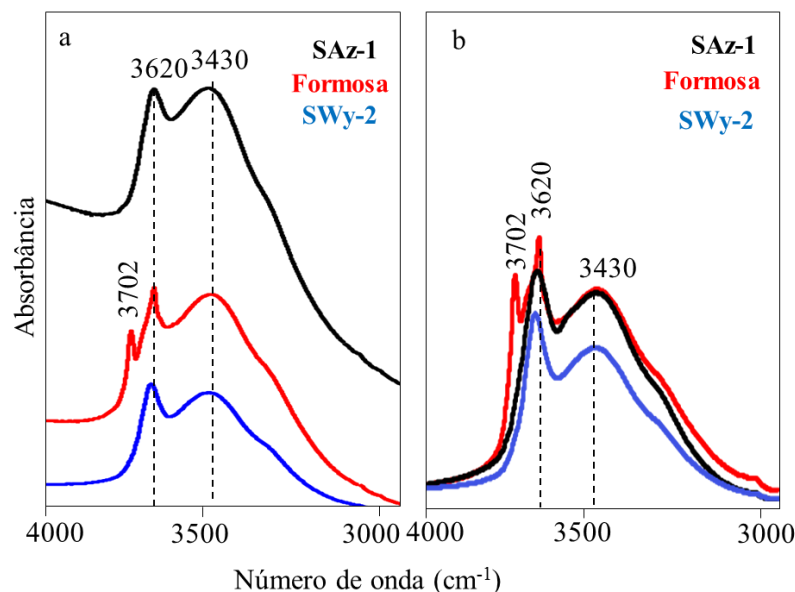


Figura 14 - Espectros vibracionais na região de infravermelho médio das bentonitas de referência: (a) secas à $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (b) desidratada à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ao comparar as bentonitas brasileiras com os materiais de referência, secas à 105 °C, foi possível notar que a região de 3620 cm^{-1} e 3430 cm^{-1} se apresentaram em ordem decrescente de intensidade: (SAz-1, Verde superior e Verde inferior), Formosa, Bofe, Chocolate, Sortido, Cinza claro, Cinza, Verde e SWy-2 (Figura 15). A bentonita Verde inferior e superior apresentaram a banda mais próxima da SAz-1, caracterizando seu caráter cálcico, como revelado pela análise de composição de cátions trocáveis. Enquanto, que a Verde se apresentou mais próxima da SWy-2, indicando seu caráter sódico, dentre as demais bentonitas brasileiras, esta apresenta a maior proporção de Na^+ na intercâmara. A Formosa apresenta banda de absorção intermediária entre a cálcica e a sódica. As demais bentonitas tem caráter mais policatiônicas.

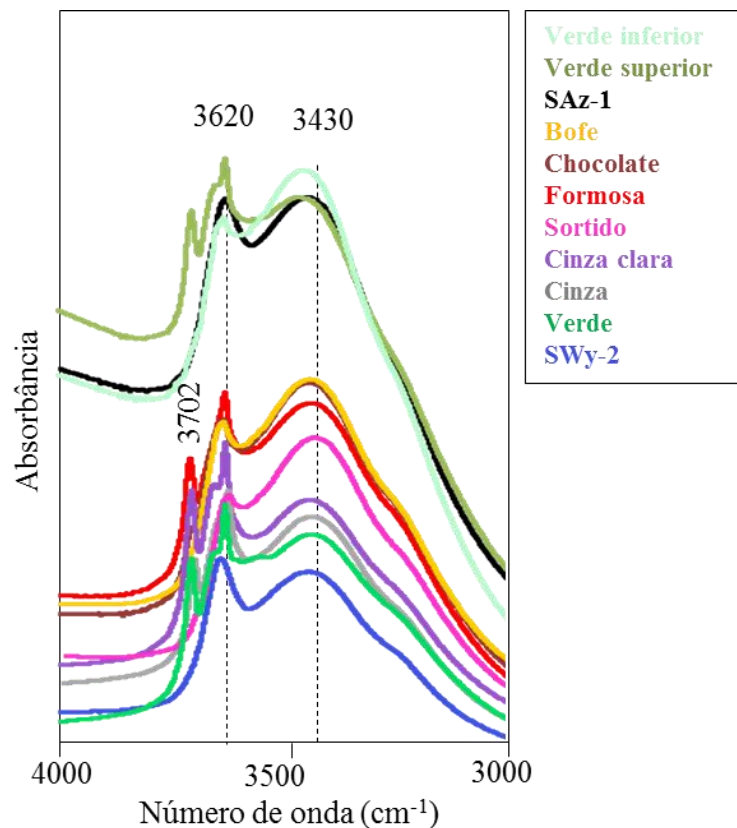


Figura 15 - Espectros vibracionais na região de infravermelho médio de todas as bentonitas secas à 105 °C.

Os espectros na região do infravermelho próximo para as frações argilas submetidas a secagem à 105 °C e desidratadas à 400 °C são apresentados na Figura 16. A intensa banda próxima a 7072 cm^{-1} é atribuída ao primeiro overtone dos grupos OH estruturais ($2\nu_{\text{OH}}$) e de moléculas de água ligada quimicamente aos cátions trocáveis ($2\nu_{\text{H}_2\text{O}}$) (Bizovská *et al.* 2016,

Gates *et al.* 2017, Madejová & Komadel 2001). Como observado nas análises na região do infravermelho médio, a diferenciação catiônica só foi possível com amostras hidratadas, obtendo-se um espectro, em ordem decrescente, Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ (Figura 16 a).

A Figura 16 b mostra mudanças nas absorções de infravermelho na região do próximo das bentonitas de referência após a desidratação. O aquecimento levou uma redução acentuada da intensidade 7072 cm^{-1} causada pela remoção da água quimicamente adsorvida ligada aos cátions trocáveis no espaço *interlayer*.

No entanto, a forma das bandas não foi influenciada o que explicaria que estas se referem ao OH estrutural, pois nesta temperatura não ocorre à destruição do framework da montmorillonita, mas apenas deixando-a anidra o que dificulta a diferenciação catiônica.

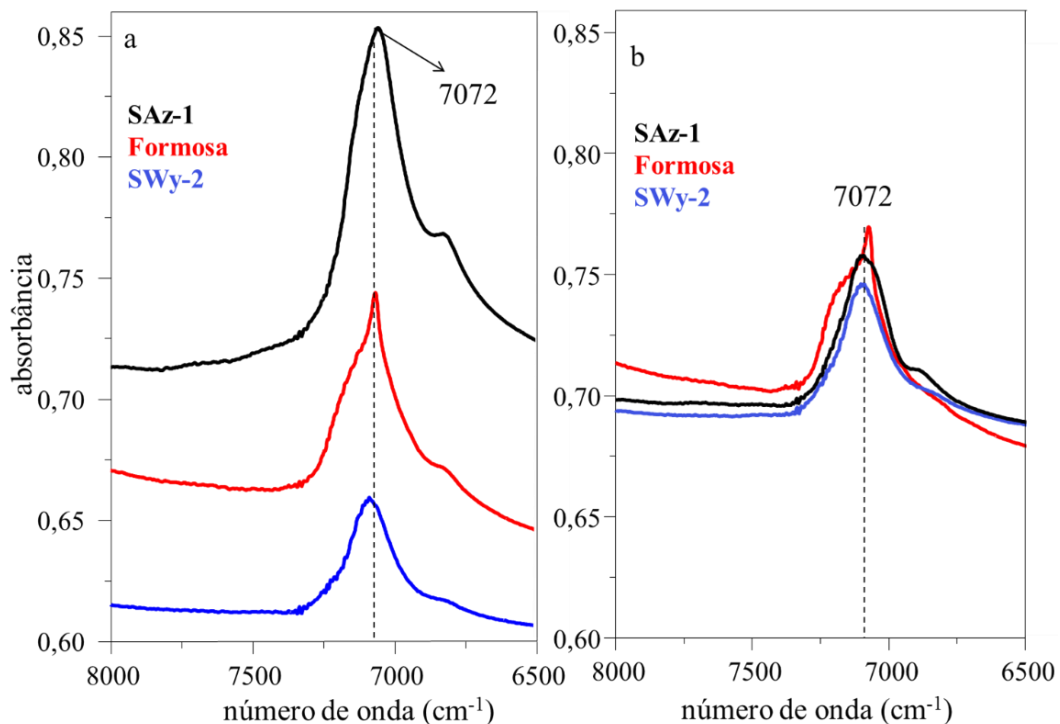


Figura 16 - Espectros vibracionais na região de infravermelho próximo das bentonitas de referência: (a) secas à 105°C e (b) desidratadas à 400 °C.

Ao comparar as bentonitas brasileiras com os materiais de referência, secas à 105 °C foi possível notar que a região de 7072 cm^{-1} se apresentou em ordem decrescente de intensidade: (SAz-1, Verde superior e Verde inferior), Cinza claro, Chocolate, Bofe, Formosa, Sortido, Cinza, Verde e SWy-2 (Figura 17). A bentonita Verde inferior e superior apresentaram a banda mais próxima da SAz-1, caracterizando seu caráter cálcico, como revelado pela análise de composição de cátions trocáveis. Enquanto, que a Verde se apresentou mais próxima da

SWy-2, indicando seu caráter sódico, dentre as demais bentonitas brasileiras, esta apresenta a maior proporção de Na^+ na intercâmara. A Formosa apresenta banda de absorção intermediária entre a cálcica e a sódica. As demais bentonitas têm caráter mais policatiônicas.

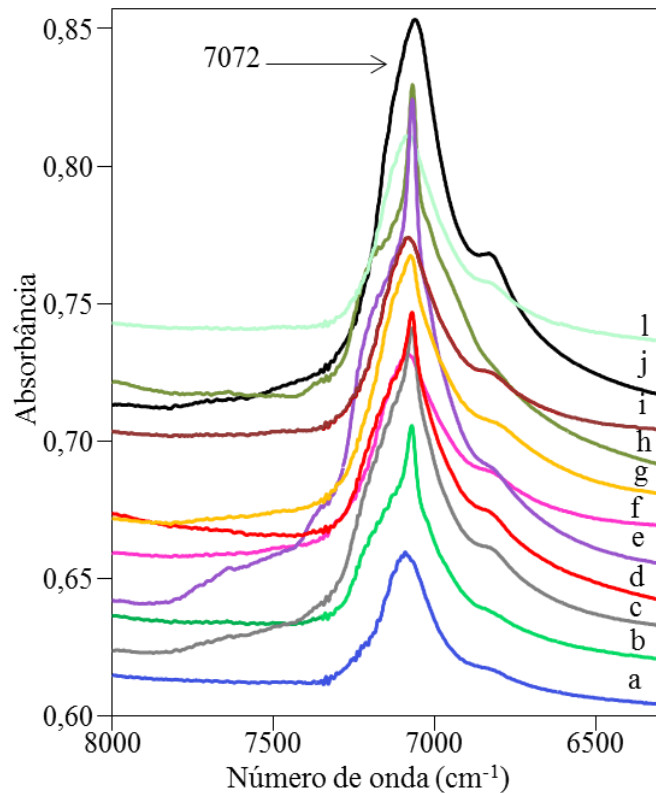


Figura 17 - Espectros vibracionais na região de infravermelho próximo das bentonitas secas. (a) SWy-2, (b) verde, (c) cinza, (d) Formosa, (e) cinza claro, (f) sortido, (g) bofe, (h) verde superior, (i) chocolate, (j) SAz-1, (l) verde inferior.

4.2.2 Área superficial específica (ASE_{BET}) e volume de poros (VP_{BJH})

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 dos materiais de referência SWy-2 (Na-bentonita), Formosa (Mg-bentonita) e SAz-1 (Ca-bentonita) submetidas a secagem a $105\text{ }^\circ\text{C}$ são mostradas na Figura 18 (fração argila). Os resultados revelaram que houve a diferenciação das montmorillonitas Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , no qual apresentaram formas de isotermas de adsorção-dessorção diferentes, tanto em termos de volumes de microporos (como pode ser deduzido pela quantidade de N_2 adsorvido em baixa P_{rel}) e mesoporos (forma da histerese), na ordem decrescente Mg^{2+} , Ca^{2+} e Na^+ .

O volume de microporos da montmorillonita de Mg^{2+} é significamente maior, o que explica as diferenças nos valores de ASE_{BET} (Tabela 8). De acordo Kaufhold *et al.* (2010) e

Paz *et al.* (2012), a diferenciação é decorrente, provavelmente, do espaço disponível entre as camadas, pois quanto maior o tamanho do cátion, maior é a área acessível para a adsorção física do N_2 , porém neste estudo o tamanho do cátion Mg^{2+} é maior que o Ca^{2+} , isso possivelmente pode ser explicado pela agregação de partículas desta argila, devido sua química de superfície.

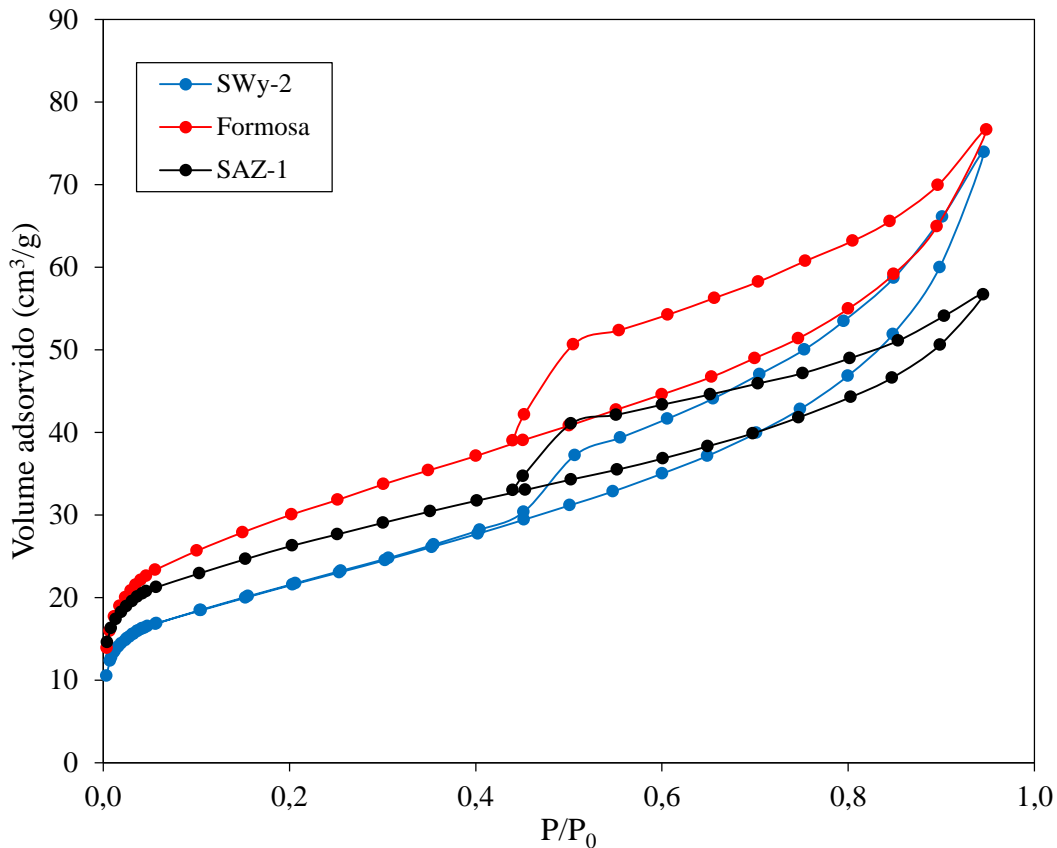


Figura 18 - Isotermas de adsorção-desorção de N_2 à 77 K para os materiais de referência secos à 105 °C (fração argila).

As isotermas dos materiais de referência submetidas a desidratação à 400 °C são mostradas na Figura 19 (fração argila). Como observado na análise de infravermelho médio (Figura 14 b), quando desidratadas não houve a diferenciação das montmorillonita Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ .

As formas de isotermas de adsorção-desorção foram semelhantes, tanto em termos de volumes de microporos, no qual pode ser explicado a partir da quantidade de N_2 adsorvido em baixa concentração da pressão relativa, assim como no volume de mesoporos.

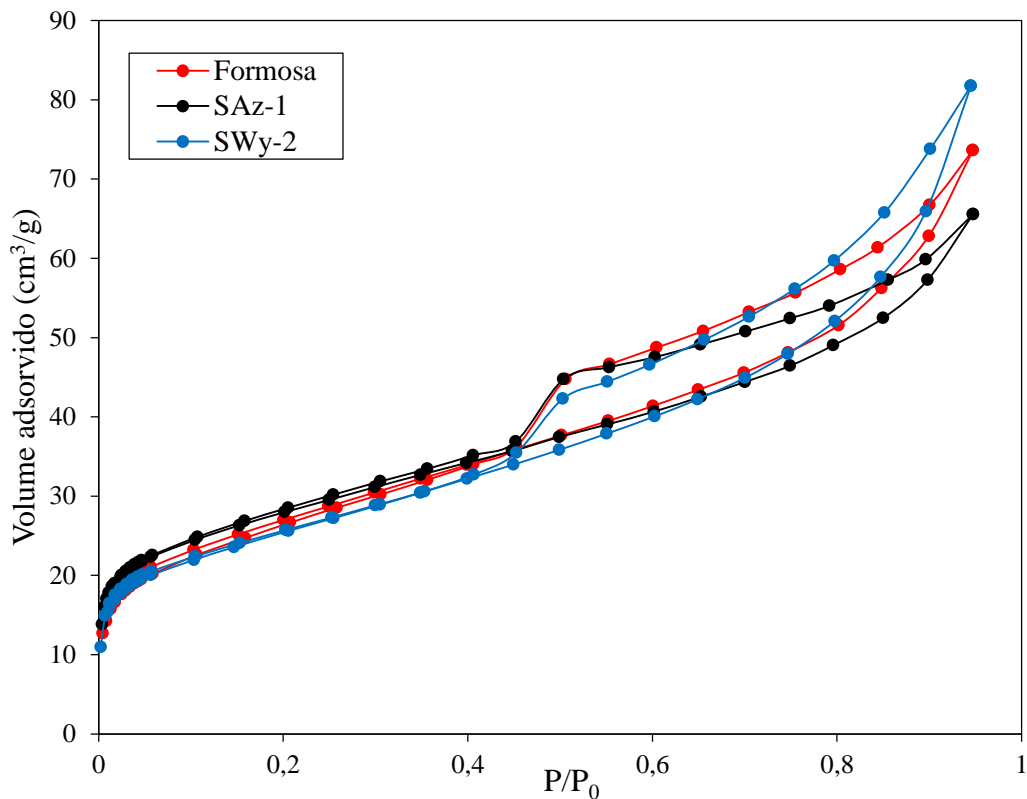


Figura 19 - Isotermas de adsorção-desorção de N_2 à 77 K para os materiais de referência desidratados à 400 °C (fração argila).

Ao comparar as montmorillonitas brasileiras com os materiais de referência, secas à 105 °C foi possível notar que as isotermas se apresentaram em ordem decrescente: (Sortido, Verde superior, Verde inferior, Bofe, Chocolate, Formosa, Cinza, SAz-1, Cinza claro, Verde e SWy-2) (Figura 20). As amostras Sortido, Verde superior, Verde inferior, Bofe, Chocolate e Cinza apresentaram isotermas com padrões próximos dos tipos magnesiana e cálcica, com exceção da bentonita Verde e Cinza clara que se apresentou mais próxima do padrão sódica. Observou-se que todas as amostras apresentaram formas de isotermas de adsorção-desorção do tipo IV, característicos de sólidos constituídos majoritariamente por mesoporosos, podendo conter alguns microporos e macroporos. Nota-se uma alça de histerese do tipo H3, a qual esta associada a aglomerados de partículas formando poros do tipo fenda (IUPAC 2015, Neaman *et al.* 2003, Paz *et al.* 2012).

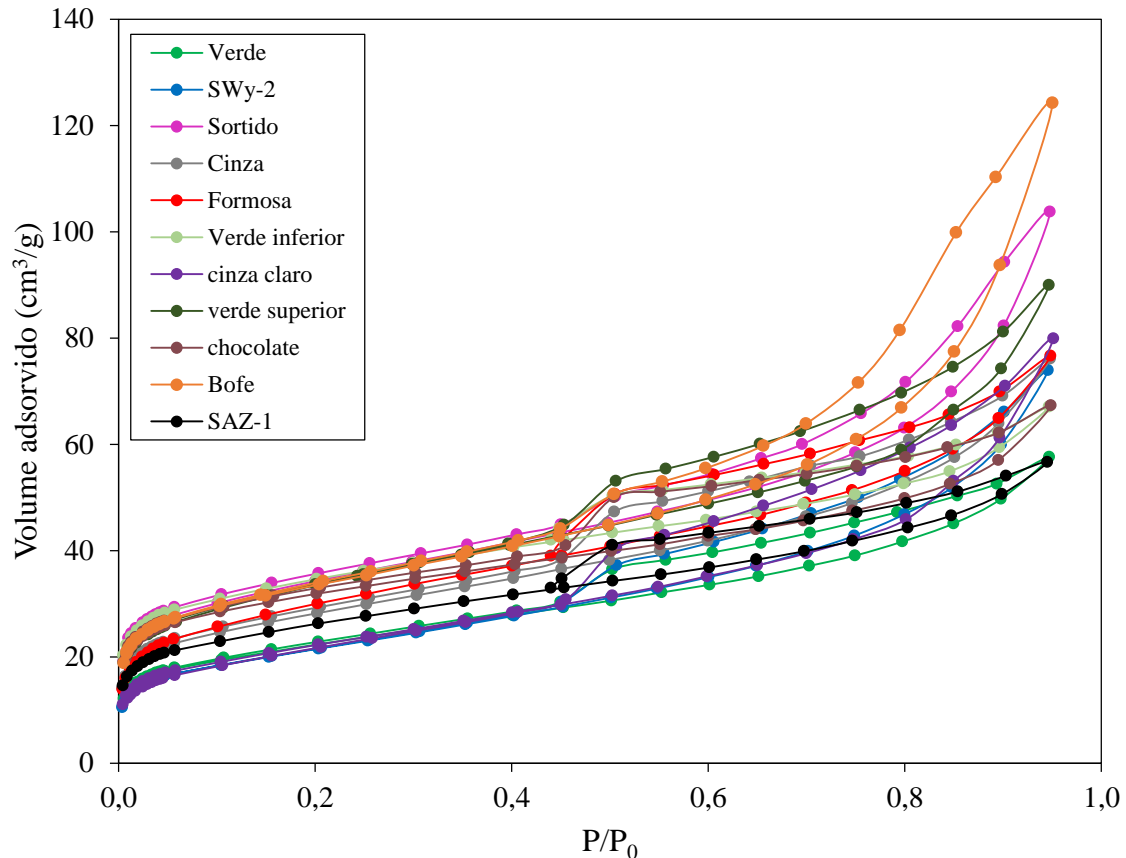


Figura 20 - Isotermas de adsorção-desorção de N_2 à 77 K para todas as bentonitas secas à 105 °C (fração argila).

A Tabela 8 apresenta os valores de área superficial específica (ASE) e volume de poros (VP) dos materiais de referência. Observou-se que as amostras secas à 105 °C ocorreu à diferenciação catiônica da montmorillonita tipo Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , obtendo-se uma ASE, em ordem decrescente, Mg^{2+} , Ca^{2+} e Na^+ . Quando estas frações foram submetidas a desidratação completa a 400 °C ocorreu um aumento na ASE e VP da SWy-2 e SAz-1 em relação à Formosa.

Tabela 8 - Área superficial específica e volume de poro dos materiais de referência.

Bentonitas	Tratamento	ASE ($m^2 g^{-1}$)	VP ($cm^3 g^{-1}$)
SWy-2	105 °C-24h	75,74	0,10
SAz-1		89,33	0,05
Formosa		104,37	0,09
SWy-2	400 °C-2h	89,52	0,11
SAz-1		93,60	0,06
Formosa		96,16	0,10

A Tabela 9 apresenta os dados de área superficial específica (ASE) e volume de poros (VP), bem como os valores reportados por Paz *et al.* (2012). As amostras secas à 105 °C

apresentaram menores valores de ASE e VP, enquanto que aquelas desidratadas à 400 °C exibiram valores maiores, com exceção da Formosa, Verde superior e Verde inferior. Isso se deve a presença de água solvatando os cátions, a qual não é esvaziada à 105 °C. Por outro lado, na amostra desidratada o espaço hora preenchido por água passa a ser preenchido por gás N₂, por isso os maiores valores de ASE e VP. No entanto, observou-se que para a diferenciação catiônica o mais indicado seria as amostras submetidas a secagem à 105 °C (Dogan *et al.* 2007, Neaman *et al.* 2003, Paz *et al.* 2012, Rutherford *et al.* 1997).

Tabela 9 - Área Superficial Específica e Volume de Poro de todas as bentonitas.

Bentonitas	Tratamento	ASE (m ² g ⁻¹)	VP (cm ³ g ⁻¹)	ASE* (m ² g ⁻¹)	VP* (cm ³ g ⁻¹)
SWy-2		75,74	0,10	23,3	0,04
Verde		77,35	0,07	-	-
Cinza claro		78,18	0,12	-	-
SAz-1		89,33	0,05	74,8	0,09
Cinza		96,95	0,09	-	-
Formosa	105 °C-24h	104,37	0,09	55,9	0,06
Chocolate		105,97	0,07	101,4	0,09
Bofe		114,11	0,17	115,6	0,19
Verde inferior		115,22	0,06	-	-
Verde superior		115,52	0,11	-	-
Sortido		116,66	0,13	-	-
Verde		80,78	0,07	-	-
Cinza claro		89,10	0,11	-	-
SWy-2		89,52	0,11	-	-
SAz-1		93,60	0,06	-	-
Formosa		96,16	0,10	-	-
Verde superior	400 °C-2h	108,02	0,08	-	-
Verde inferior		111,97	0,07	-	-
Cinza		111,97	0,09	-	-
Chocolate		124,80	0,07	-	-
Sortido		128,44	0,14	-	-
Bofe		133,04	0,17	-	-

Nota: (*) Paz *et al.* (2012).

4.2.2 Distribuição do tamanho de partícula (DTP)

A Figura 21 mostra as curvas de distribuição de tamanho de partícula (DTP) da SWy-2 (Na-montmorillonita), Formosa (Mg-montmorillonita) e SAz-1 (Ca-montmorillonita) (fração argila) sem tratamento térmico. Os resultados revelaram que o tipo cálcico e magnésiana apresentaram padrões semelhantes, diferenciando-se apenas o tipo sódico. De acordo com Kaufhold & Dohrmann (2008), quando dispersos em água, os tactóides de montmorillonita de

Na^+ consistem em apenas 1-2 camadas de TOT, enquanto que as montmorilonitas de Ca^{2+} dispersos consistem em 6 a 10 camadas de TOT por tactóide (Kaufhold & Dohrmann 2008).

Observou-se ainda na Figura 21 que a hidratação dos cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} foi um fator que mascarou o real tamanho de partícula da montmorillonita. Isso ocorreu, possivelmente, porque os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} apresentam a mesma valência, energia de hidratação e a possibilidade de duas camadas de água, enquanto o Na^+ permite somente uma camada de água (Murray 2006). Sabe-se que em suspensão as propriedades e o tamanho médio de partícula da esmectita vai depender fortemente do tipo e tamanho do cátion adsorvido (Banin & Lahav 1968).

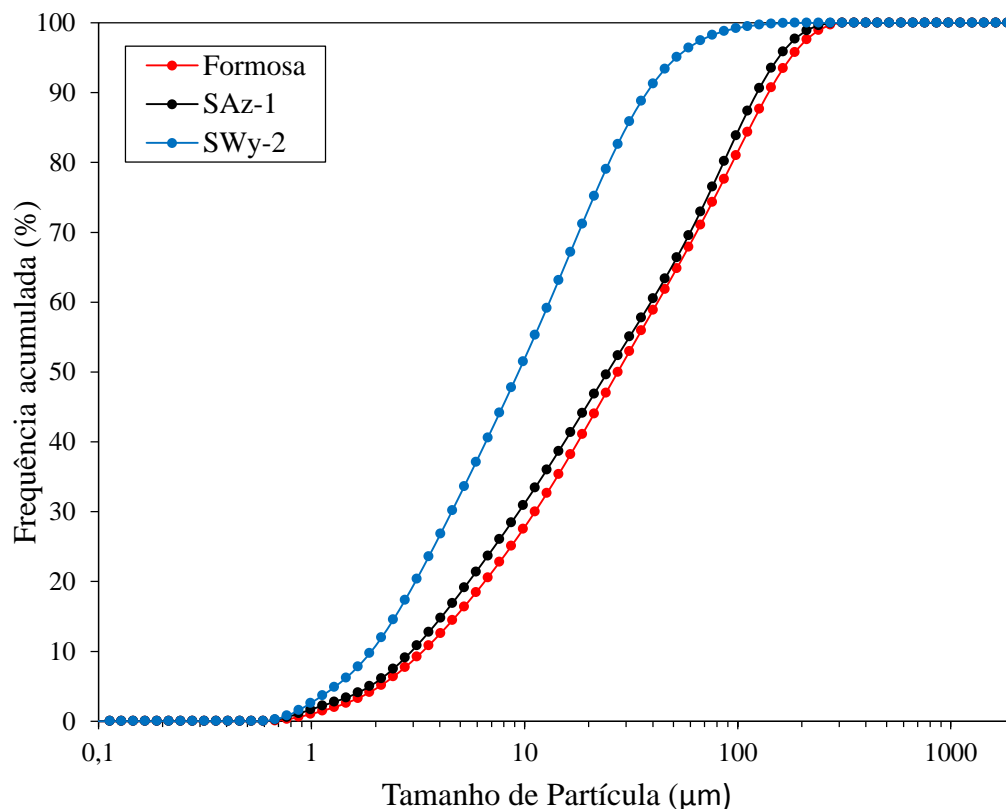


Figura 21 - Curvas de distribuição de tamanho de partícula para os materiais de referência (fração argila).

De acordo com Mering (1946), à medida que a montmorillonita é aquecida a sua capacidade de hidratação desaparece e a desidratação do mineral deixa de ser reversível acima de 300 °C e uma vez desidratado o tamanho do tactóide fica definido pelo cátion majoritário presente que também influencia no tamanho do agregado de tactóide, assim como no *cluster* desses agregados (Touret *et al.* 1990). Desta maneira, foi realizada a desidratação à 400 °C por 2 h da fração argila dos materiais de referência baseado na temperatura final de

desidratação e inicial de desidroxilação da Formosa sem destruir a estrutura da montmorillonita apenas deixa-la anidra.

As curvas de DTP dos materiais de referência desidratados estão apresentadas na Figura 22. Observou-se que ocorreu a diferenciação catiônica da montmorillonita, porém a tipo cálcica apresentou tamanho intermediário quando comparada com a magnesiânica, obtendo-se uma DTP, em ordem decrescente, Mg^{2+} , Ca^{2+} e Na^{+} , assim como maior D_{10} , D_{50} e D_{90} , 5,03 μm , 38,0 μm e 170 μm , respectivamente. Isso ocorreu, possivelmente, porque quando em suspensão a fração argila Formosa submetida a tratamento térmico muda o seu comportamento coloidal, devido à alteração da sua carga de superfície, pois como visto anteriormente apresentou <PCZ quando comparada com a amostra sem tratamento térmico, conseqüentemente isso afeta a estabilidade da suspensão fazendo com que ocorra a agregação ou floculação das suas partículas e também um aumento no seu tamanho.

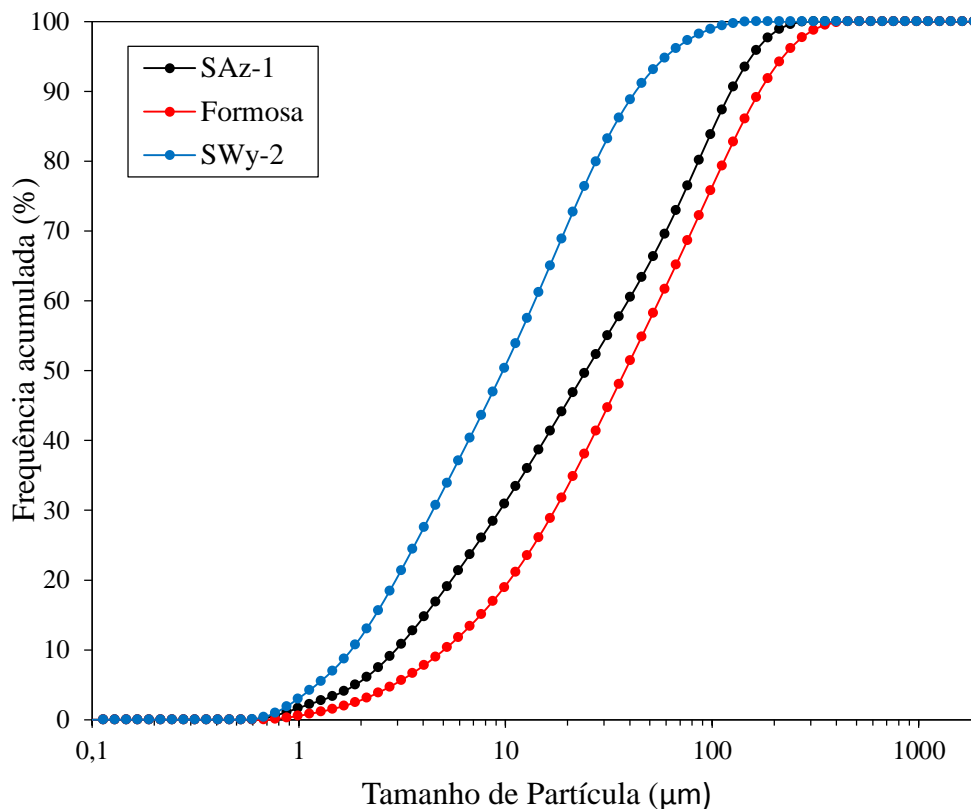


Figura 22 - Curvas de distribuição de tamanho de partícula para os materiais de referência submetidos a tratamento térmico à 400 °C (fração argila).

A comparação final das curvas DTP das bentonitas brasileiras com os materiais de referência desidratadas são mostradas na Figura 23. Foi possível observar que as curvas DTP

para estas amostras apresentaram-se entre os tipos sódicos e cálcicos. A bentonita Verde, Sortida e a Cinza mostraram-se mais próxima ao padrão sódico, e a Verde superior, Verde inferior, Chocolate, Cinza Claro e Bofe apresentam padrão ligeiramente cálcico.

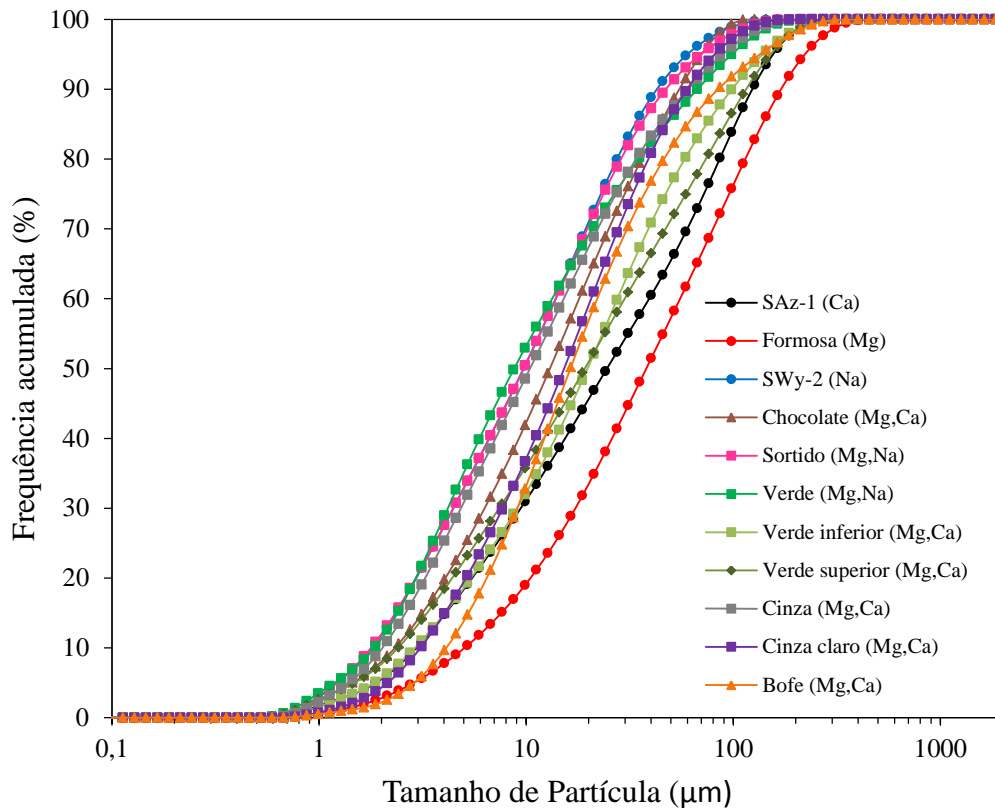


Figura 23 - Curvas de distribuição de tamanho de partícula para todas as bentonitas submetidas a tratamento térmico à 400 °C (fração argila).

A Tabela 10 apresenta os valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} para todas as bentonitas estudadas. Nota-se que os valores de D_{50} , que representa o diâmetro mediano, da SWy-2 (Na-montmorillonita) é 9,37 μm é o menor dentre as bentonitas de referência o que significa que o sódio influencia para tamanho menores; a SAz-1 (Ca-montmorillonita) 24,5 μm tamanho intermediário, enquanto a Formosa (Mg-montmorillonita) o maior tamanho. A bentonita Sortido apresentou tamanho 8,75 μm e a bentonita Verde 9,69 μm mais próximas da SWy-2, caracterizando caráter sódico, enquanto que a Verde inferior 19,8 μm e Verde superior 19,2 μm , mais próxima da SAz-1.

Tabela 10 - Frequência do diâmetro da partícula para as bentonitas desidratadas.

Bentonita	D₁₀ (µm)	D₅₀ (µm)	D₉₀ (µm)
Verde	1,85	8,75	67,1
SWy-2	1,91	9,37	37,6
Sortido	1,78	9,69	47,2
Cinza	2,02	10,4	60,4
Chocolate	2,32	13,0	54,9
Cinza claro	3,08	15,2	59,8
Bofe	4,11	16,3	84,5
Verde superior	2,40	19,2	115,0
Verde inferior	2,90	19,8	98,4
SAz-1	2,94	24,5	124,0
Formosa	5,03	38,0	170,0

5 CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho, pode-se concluir que:

- A diferenciação catiônica das variedades de bentonitas pode ser obtida pela intensidade das bandas de absorção de infravermelho. As vibrações de estiramento de H-O-H foram atribuídas ao grupo OH estrutural $\sim 3620 \text{ cm}^{-1}$ e ao OH da água quimicamente adsorvida $\sim 3430 \text{ cm}^{-1}$. A banda intensa $\sim 7072 \text{ cm}^{-1}$ se refere ao primeiro overtone dos grupos OH estruturais e de moléculas de água ligada quimicamente aos cátions trocáveis.

- A análise de infravermelho na região do próximo e médio permitiu a diferenciação catiônica das montmorillonitas tipo Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ e as tendências das policatiônicas, sendo este último de acordo com a maior concentração dos cátions trocáveis, ou seja, mais em direção a uma cálcica, magnésiana ou sódica. O tratamento térmico à $105 \text{ }^\circ\text{C}$ (secagem) foi o mais eficiente nesta diferenciação, enquanto que à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (desidratação) foi possível apenas diferenciar a montmorillonita Na^+ .

- As bentonitas submetidas a secagem à $105 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram intensas bandas de absorção de infravermelho. Isso deve-se às moléculas de água na montmorillonita tanto na região do próximo quanto na região do médio, que são influenciados pelos cátions trocáveis, hidratação dos cátions, tamanho e carga do íon (monovalentes e divalentes). Por outro lado, as amostras submetidas à desidratação à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ houve uma redução na intensidade, devido à diminuição do teor de água na intercâmara, no entanto a forma desta banda não teve diferença significativa, o que infere que esta temperatura não destruiu a estrutura da montmorillonita.

- As propriedades texturais da bentonita são influenciadas pelo tipo de cátion na intercâmara. Os valores da área superficial específica por N_2 da montmorillonita Ca^{2+} e Mg^{2+} são maiores em comparação com a Na^+ tanto nas amostras submetidas a secagem quanto as desidratadas. No entanto, houve um aumento na ASE após a desidratação à $400 \text{ }^\circ\text{C}$, com exceção da Formosa, Verde superior e inferior. O que se pode inferir que ao ser submetido a tratamento térmico à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ tornou-se a porosidade das camadas/ou tactóides acessível para que ocorresse a adsorção física das moléculas de N_2 . No entanto, assim como na análise de infravermelho a diferenciação catiônica mais indicada seria das amostras submetidas a secagem à $105 \text{ }^\circ\text{C}$, pois a condição de hidratação dos cátions favorece a diferenciação.

- Os resultados de ASE para as amostras submetidas a tratamento térmico à $105 \text{ }^\circ\text{C}$ (secagem) apresentaram-se em ordem decrescente para Mg^{2+} , Ca^{2+} e Na^+ . A montmorillonita

Mg^{2+} apresentou o maior valor quando comparada com Ca^{2+} e Na^+ , isso possivelmente pode ser explicado pela agregação de partículas desta argila, devido sua química de superfície.

- A análise de distribuição de tamanho de partícula permitiu a diferenciação catiônica da fração argila dos materiais de referência tipo Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ e as tendências das policatiônicas. Diferente das outras análises o tratamento térmico à 400 °C (desidratação) foi o mais eficiente nesta diferenciação, enquanto que à 105 °C (secagem) foi possível apenas diferenciar a montmorillonita Na^+ , neste caso por se tratar de suspensão o tratamento de desidratação prévio é o mais apropriado, pois nesta análise a hidratação dos cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} foi um fator que “mascarou” o real tamanho de partícula da montmorillonita.

- Assim como na ASE, na análise de DTP, as amostras apresentaram em ordem decrescente Mg^{2+} , Ca^{2+} e Na^+ . Esse aumento do tamanho de partícula da montmorillonita magnésiana pode ser devido a alteração da sua carga de superfície quando submetida a tratamento térmico à 400 °C, pois como visto anteriormente apresentou menor ponto de carga zero, conseqüentemente isso afeta a estabilidade da suspensão fazendo com que ocorra a agregação ou floculação das suas partículas.

- A utilização das diferentes técnicas mostraram-se úteis na caracterização dos tipos catiônicos das bentonitas, dentre elas, a espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa (DRIFT) na região do próximo foi considerada uma medida de grande contribuição científica e tecnológica, pois possibilitou a diferenciação catiônica de uma forma simples e de baixo custo de análise.

REFERÊNCIAS

- Afolabi R.O., Orodu O.D., Efeovbokhan V.E. 2017. Properties and application of Nigerian bentonite clay deposits for drilling mud formulation: recent advances and future prospects. *Applied Clay Science*, **143**:39-49.
- Allen T. 1996. *Particle size measurement*. 5th ed. Chapman e Hall. v. 1
- Allen T. 1997. *Particle size measurement*. 5th ed. Chapman e Hall. v. 2
- Amorim L.V., Gomes C.M., Lira H.L., França K.B., Ferreira H.C. 2004. Bentonites from Boa Vista, Brazil: physical, mineralogical and rheological properties. *Materials Research*, **7** (4):583-593.
- Appel C., Lena Q.MA, Rhue R.D., Kennelley E. 2003. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, **113**:77-93.
- Avena M.J., Cabrol R., Pauli C.P. 1990. Study of some physicochemical properties of pillared montmorillonites: acid-base potentiometric titrations and electrophoretic measurements. *Clays and Clay Minerals*, **38** (4):356-362.
- Baltar C.A.M & Luz A.B. 2003. *Insumos minerais para perfuração de poços de petróleo*. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 91p.
- Banin A. & Lahav N. 1968a. Particle size and optical properties of montmorillonite in suspension. *Israel Journal of Chemistry*, **6**:235-250.
- Bergaya F. & Lagaly G. 2006. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In: Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (ed.). *Handbook of clay science: developments in clay science*. v. 1, p. 1-18.
- Bergmann K. & O'Konski C.T. 1963. A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite. *The Journal of Physical Chemistry*, **67**:2169-2177.
- Bishop J.L., Pieters C.M., Edwards J.O. 1994. Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **42** (6):702-716.
- Bishop J., Madejová J., Komadel P., Froschl H. 2002. The influence of structural Fe, Al and Mg on the infrared OH bands in spectra of dioctahedral smectites. *Clay Minerals*, **37**:607-616.
- Bizovská V., Pálková H., Madejová J. 2016. Near-infrared study of water adsorption on homo-ionic forms of montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **64** (5):571-585.
- Borchardt G. 1989. Smectites. In: Dixon J. B. & Weed S. B. (ed.). *Minerals in soil environments*. Madison, Wisconsin, EUA, Soil Science Society of America, v. 1, p. 675-727.

Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G. 2006. Structures and mineralogy of clay minerals. In: Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (ed.). *Handbook of clay science: developments in clay science*, v. 1, p. 19-86.

Brindley G.W. 1984. Order-disorder in clay mineral structures, Chapter 2. In: Brindley G.W. & Brown G. (ed.). *Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification*. London: Mineralogical Society, p.125-195.

Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, **60** (2):309-319.

Chen Q., Zhu R., Ma L., Zhou Q., Zhu J., He H. 2017. Influence of interlayer species on the thermal characteristics of montmorillonite. *Applied Clay Science*, **135**:129-135.

Choo K.Y. & Bai K. 2016. The effect of the mineralogical composition of various bentonites on CEC values determined by three different analytical methods. *Applied Clay Science*, **126**:153-159.

Chryssikos G.D. 2017. Modern infrared and raman instrumentation and sampling. In: Gates W.P., Kloprogge J.T., Madejová J., Bergaya F. (ed.). *Infrared and raman spectroscopies of clay minerals*. Developments in Clay Science, v. 8, p. 34-63.

Coelho A.C.V. & Santos P.S. 2007. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. *Química Nova*, **30**: 1282-1294.

Dabrowski A. 2001. Adsorption: from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, **93**:135-224.

Dana J.D. 1986. *Manual de mineralogia*. Rio de Janeiro: LTC, 642 p.

Deitz V.R. 1944. *Bibliography of solid adsorbents*. National bureau of standards, Washington, DC.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. 2016. *Sumário Mineral*. Brasília, DF, v. 36, 30-31 p.

Dogan M., Dogan U.A., Yesilyurt F.I., Dogan A., Buckner I., Wurster D.E. 2007. Baseline studies of the clay minerals society special clays: specific surface area by Brunauer, Emmett, Teller (BET) method. *Clays and Clay Minerals*, **55** (5): 534-541.

Dohrmann R. 2006. Cation exchange capacity methodology II: a modified silver-thiourea method. *Applied Clay Science*, **34**:38-46.

Dohrmann R. & Kaufhold S. 2009. Three new, quick CEC methods for determining the amounts of exchangeable calcium cations in calcareous clays. *Clays and Clay Minerals*, **57**:338-352.

Duman O. & Tunç S. 2009. Electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite in some electrolyte solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, **117**:331-338.

Eisenhour D.D. & Brown R.K., 2009. Bentonite and its impact on modern life. *Elements*, **5**:83-88.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1998. *Manual de métodos de análises de solo*, Rio de Janeiro, 212 p.

Gates W.P. 2005. Infrared spectroscopy and the chemistry of dioctahedral smectites. *in*: Klopogge J.T. (ed.). *The application of vibrational spectroscopy to clay minerals and layered double hydroxides*. Clay Minerals Society, Aurora, Colorado, USA, v. 13, p. 126-168.

Gates W.P., Petit S., Madejová J. 2017. Applications of NIR/MIR to determine site occupancy in smectites. *In*: Gates W.P., Klopogge J.T., Madejová J., Bergaya F. (ed.). *Infrared and raman spectroscopies of clay minerals*. Developments in Clay Science, v. 8, p. 200-221.

Gregg S.J. & Sing K.S.W. 1982. *Adsorption, surface área and porosity*. Academic Press, London, 2nd ed, 303 p.

Grim R.E. 1968. *Clay Mineralogy*. New York, EUA, McGraw-Hill Book, 565 p.

Guggenheim S. & Martin R.T. 1996. Reply to the comment by D. M. Moore on: Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clay and Clay Minerals*, **44** (5):713-715.

Guggenheim S. & Koster Van Groos A.F. 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: thermal analysis. *Clays and Clay Minerals*. **49**: 433-443.

Guggenheim S., Adams J.M., Bain D.C., Bergaya F., Brigatti M F., Drits V.A., Formoso M.L.L., Galán E., Kogure T. and Stanjek H. 2006. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the association internationale pour l'etude des argiles (AIPEA) nomenclature committee. *Clay Minerals*, **41**:863-877

Guggenheim S. & Martin R.T. 1995. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clay and Clay Minerals*, **43** (2):255-256.

Guilarduci V.V.S., Mesquita J.P., Martelli P.B., Gorgulho H.F. 2006. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, **29** (6):1226-1232.

Gungor N. 2000. Effect of the adsorption of surfactants on the rheology of Na-bentonite slurries. *Journal of Applied Polymer Science*, **75**:107-110.

Gupta S.S. & Bhattacharyya K.G. 2012. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**:6698-6723.

Guven N. 2009. Bentonites - clays for molecular engineering. *Elements*, **5**:89-92.

Harvey C.C. & Murray H.H. 2006. Clays an overview. *In*: Kogel J.E., Trivedi N.C., Barker J.M., Krukawski S.T. (ed.). *Industrial minerals e rocks: commodities, markets and uses*. Society for mining, metallurgy an exploration, Littleton, Colorado, USA, p. 335-342.

Henderson D. & Boda D. 2009. Insights from theory and simulation on the electrical double layer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**:3822-3830.

Hildebrand H. 1999. Refractive index considerations in light scattering particle size measurements in advances in process control measurements for the ceramic industry. *In: Jillavenkatesa A. & Onoda G. (ed.). American ceramic society*. Weterville, OH, 379 p.

Holler F.J., Skoog D., Crouch S.R. 2009. *Princípios de análise instrumental*. 6 ed. Bookman, 1056 p.

IUPAC. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity, Recommendations 1984. Prepared for publication by: Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. *Pure and Applied Chemistry*, **57** (4):603-619.

IUPAC. 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. Prepared for publication by: Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. *Pure and Applied Chemistry*, Estados Unidos, **87** (9-10):1051-1069.

Jillavenkatesa A., Dapkunas S.J., Lum L-S. H. 2001. *Particle size characterization*. NIST-National institute of standards and technology, recommended practice guide. 164 p.

Kahr G. & Madsen F.T. 1995. Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. *Applied Clay Science*, **9**:327-336.

Karaborni S., Smit B., Heidug W., Urai J., Van Oort E. 1996. The swelling of clays: molecular simulations of the hydration of montmorillonite. *Science*, **271**:1102-1104.

Kaufhold S. & Dohrmann R. 2008. Detachment of colloidal particles from bentonites in water. *Applied Clay Science*, **39**:50-59.

Kaufhold S., Dohrmann R., Klinkenberg M., Siegesmund S., Ufer K. 2010. N₂-BET specific surface area of bentonites. *Journal of Colloid and Interface Science*, **349**:275-282.

Keller J.U. & Staudt R. 2005. *Gas adsorption equilibria experimental methods and adsorptive isotherms*. New York, Springer, 436 p.

Khan M.N. & Sarwar A. 2007. Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. *Surface Review and Letters*, **14** (3):461-469.

Langmuir I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. solids. *Journal of the American Chemical Society*, **38**:2221-2295.

Langmuir I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, **40**:1361-1403.

Lee S.S., Fenter P., Park, C., Sturchio N.C., Nagy K.L. 2010. Hydrated cation speciation at the muscovite (001)-water interface. *Langmuir*, **26**:16647-16651.

- Leroy P., Revil A., Coelho D. 2006. Diffusion of ionic species in bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **296**:248-255.
- Leroy P., Tournassat C., Bernard O., Devau N., Azaroual M. 2015. The electrophoretic mobility of montmorillonite. Zeta potential and surface conductivity effects. *Journal of Colloid and Interface Science*, **451**: 21-39.
- Luz A.B. & Oliveira C.H. 2008. *Rochas & minerais industriais*, 2^a ed., CETEM, MCT, Rio de Janeiro, 239 p.
- Madejová J. & Komadel P. 2001. Baseline studies of the clay minerals society source Clays: infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, **49**(5):410-432.
- Madejová J., Bujdák J., Petit S., Komadel P. 2000. Effects of chemical composition and temperature of heating on the infrared spectra of Li- saturated dioctahedral smectites. (II) Near- infrared region. *Clay Minerals*, **35**:753-761.
- Madejová J. 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, **31** (1):1-10.
- Mehlich A. 1948. Determination of cation- and anion-exchange properties of soils. *Soil Science*, **66**:429-445.
- Meier L.P. & Kahr G. 1999. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clay and Clay Minerals*, **47**:386-388.
- Mering J. 1946. On the hydration of montmorillonite. *Transactions of the Faraday Society*, **42B**, 205.
- Monson P. A. 2012. Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory. *Microporous Mesoporous Materials*, **160**:47-66.
- Moore D.M. & Reynolds R.C. 1989. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, Oxford university press, New York, 392 p.
- Moraes D.S., Angélica R.S., Costa C.E.F., Rocha Filho G.N., Zamian J.R. 2010. Mineralogy and chemistry of a new bentonite occurrence in the eastern Amazon region, northern Brazil. *Applied Clay Science*, **48**:475-480.
- Murray H. H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, **17**:207-221.
- Murray H. H. 2006. Bentonite applications. In: Murray H. H. (ed.). *Applied clay mineralogy: developments in clay science*. v. 2, p. 111-130.
- Murray H. H. 2006. Structure and composition of the clay minerals and their physical and chemical. In: Murray H. H. (ed.). *Applied clay mineralogy: developments in clay science*. v. 2, p. 7-31.

- Neaman A., Pelletier M., Villieras F. 2003. The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite. *Applied Clay Science*, **22**:153-168.
- Pansu M. & Gautheyrou J. 2006. *Handbook of soil analysis: mineralogical, organic and inorganic methods*. Springer, 1016 p.
- Paz S.P.A., Angélica R.S., Neves R.F. 2012. Mg-bentonite in the parnaíba paleozoic basin, northern brazil. *Clays and Clay Minerals*, **60** (3):265-277.
- Paz S.P.A., Angélica R.S., Neves R.F., Neumann R., Costa G.M. 2011. Ocorrência de uma nova bentonita brasileira nos basaltos intemperizados da formação Mosquito, bacia do Parnaíba, sul do Maranhão. *Cerâmica*, **57**:444-452.
- Paz S.P.A., Angélica R.S., Silva R.A.M. 2013. Interlayer species characterization of smectites by laser light diffraction technique: an indirect evaluation. *In: 50th Anniversary Annual Meeting of the Clay Minerals Society, Urbana-champaign, USA. Abstract*. p. 192.
- Pelayol M., Marco J.F., Fernández A.M., Vergara L., Melón A.M., Pérez del Villar L. 2018. Infrared and mössbauer spectroscopy of Fe-rich smectites from Morrón de Mateo bentonite deposit (Spain). *Clay Minerals*, **53**:17-28.
- Petit S., Decarreau A., Gates W., Andrieux P., Grauby O. 2015. Hydrothermal synthesis of dioctahedral smectites: The Al-Fe³⁺ chemical series. Part II: crystal-chemistry. *Applied Clay Science*, **104**:96-105.
- Petit. 2006. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *In: Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (ed.). Handbook of clay science: developments in clay science*. v. 1, p. 909-918.
- Plesh P.H. & Robertson R.H.S. 1994. Adsorption on to Ionogenic Surfaces. *Nature*, **161**:1020-1021.
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. 1999. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press, 467 p.
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W., Llewellyn P., Maurin G. 2014. *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*. Academic Press, 646 p.
- Rozalén M., Brady V.P., Huertas J. 2009. Surface chemistry of K-montmorillonite: ionic strength, temperature dependence and dissolution kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science*, **333**:474-484.
- Russell J.D. & Farmer V.C. 1964. Infra-red spectroscopic study of the dehydration of montmorillonite and saponite. *Clay Minerals Bulletin*, **5**: 443-464.
- Rutherford D.W., Chiou C.Y., Eberl D.D. 1997. Effects of exchanged cation on the microporosity of montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **45** (4):534-543.

- Ruthven D.M. 1984. *Principles of adsorption and adsorption process*. USA, John Wiley & Sons, 464 p.
- Salles F., Douillard J.M., Denoyel R., Bildstein O., Jullien M., Beurroies I., Damme H.V. 2009. Hydration sequence of swelling clays: evolutions of specific surface area and hydration energy. *Journal of Colloid and Interface Science*, **333**: 510-522.
- Santos P.S. 1989. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, v.1.
- Santos P.S. 1992. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, v.2.
- Schoonheydt R.A. & Johnston C.T. 2006. Surface and interface chemistry of clay minerals. In: Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (ed.). *Handbook of clay science: developments in clay science*. v. 1, p. 87-113.
- Schramm L.L. & Kwak J.C.T. 1982. Influence of exchangeable cation composition on the size and shape of montmorillonite particles in dilute suspension. *Clays and Clay Minerals*, **30** (1):40-48.
- Shah L.A. 2018. Effect of Na₂CO₃ activation and sedimentation on surface area, particle size, and pore size distribution of Pakistani Ca-bentonite. *Arabian Journal of Geosciences*, **11**: 399.
- Shaw D.J. 1996. *Introduction to colloid & surface chemistry*. Oxford, 4th ed. Butterworth-Heinemann, 320 p.
- Silva R.A.M., Paz S.P.A., Angélica R.S. 2013. Particle size distribution as a tool in the characterization of cationic types of bentonites. In: 15^o International Clay Conference, Rio de Janeiro. *Resumo*. p. 843.
- Sposito G., Skipper N.T., Sutton R., Park S.H., Soper A.K., Greathouse. J.A. 1999. Surface geochemistry of the clay minerals. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96** (7):3358-3364.
- Sposito G. 1984. *The surface chemistry of soils*. 1 ed. New York, Oxford university press, 234 p.
- Sposito G. 1989. *The chemistry of soils*. 2 ed. New York, Oxford university press, 342 p.
- Sun Z., Park Y., Zheng S., Ayoko G.A., Frost R.L. 2013. XRD, TEM, and thermal analysis of arizona Ca-montmorillonites modified with didodecyldimethylammonium bromide. *Journal of Colloid and Interface Science*, **408**:75-81.
- Tombács E. & Szekeres M. 2004. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science*, **27**:75-94.
- Touret O., Pons C.H., Tessier D., Tardy Y. 1990. Study on distribution of water in saturated Mg²⁺ clays with high water-content. *Clay Minerals*, **25**:217-233.
- Tournassat C., Bizi M., Braibant G., Crouzet C. 2011. Influence of montmorillonite tactoid size on Na-Ca cation exchange reactions. *Journal of Colloid and Interface*, **364** (2):443-454.

Utracki, L.A. 2004. *Clay containing polymeric nanocomposites*. Shawbury, UK, rapra technology limited, v. 1, 456 p.

Van Olphen H. 1977. *An introduction to clay colloid chemistry: for clay technologists, geologists and soil scientists*, 2 ed. New York, Wiley-Interscience, 318 p.

Velde B.B. & Meunier A. 2008. *The origin of clay minerals in soils and weathered rocks*, Springer, 1st ed. 420 p.

Whalley W.R. & Mullins C.E. 1991. Effect of saturating cation on tactoid size distribution in bentonite suspensions. *Clay Minerals*, **26**:11-17.

Xu W., Johnston C.T., Parker P., Agnew S.F. 2000. Infrared study of water sorption on Na-, Li-, Ca-, and Mg-exchanged (SWy-1 and SAz-1) montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **48** (1):120-131.

Zviagina B.B., McCarty D.K., Środon J., Drits V.A., 2004. Interpretation of infrared spectra of dioctahedral smectites in the region of OH-stretching vibrations. *Clays and Clay Minerals*, **52** (4):399-410.