



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA MINERALÓGICA E
APLICAÇÕES POTENCIAIS DA BENTONITA ASSOCIADA A
BASALTOS INTEMPERIZADOS DA FORMAÇÃO
MOSQUITO, BACIA DO PARNAÍBA, SUL DO MARANHÃO**

Dissertação apresentada por:

SIMONE PATRÍCIA ARANHA DA PAZ

Orientador: Prof. Dr. RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA (UFPA)

Coorientador: Prof. Dr. ROBERTO DE FREITAS NEVES (UFPA)

**BELÉM
2010**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

P348 Paz, Simone Patrícia Aranha da
Caracterização química, mineralógica e aplicações potenciais da bentonita associada a basaltos intemperizados da Formação Mosquito, Bacia do Parnaíba, Sul do Maranhão / Simone Patrícia Aranha da Paz; Orientador: Rômulo Simões Angélica; Coorientador: Roberto de Freitas Neves – 2010
xix, 105 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

1. Bentonita. 2. Pilarização. 3. Adsorção. I. Universidade Federal do Pará. II. Angélica, Rômulo Simões, *orient.* III. Neves, Roberto de Freitas, *coorient.* IV. Título.

CDD 20. ed.:553.61098121



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

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA MINERALÓGICA E
APLICAÇÕES POTENCIAIS DA BENTONITA
ASSOCIADA A BASALTOS INTEMPERIZADOS DA
FORMAÇÃO MOSQUITO, BACIA DO PARNAÍBA, SUL
DO MARANHÃO**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

SIMONE PATRÍCIA ARANHA DA PAZ

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de **GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

Data de Aprovação: **01 /03 /2010**

Banca Examinadora:

Prof. RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA
(Orientador-UFPA)

Prof. ANDRÉ SAMPAIO MEXIAS (UFRGS)
(Membro)

Prof. DENIS DE JESUS LIMA GUERRA (UFMT)
(Membro)

Dedico este trabalho à minha adorável mãe *CLEONICE* por ser o meu alicerce, à minha irmã *ROSE PATRÍCIA* e sobrinha *ANNA LAÍS* por todo o amor que as tenho.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser a minha fortaleza e por ter me permitido mais uma alegria.

A minha família que tanto amo e que tiveram que me dividir com o estudo.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica pelo exemplo de profissionalismo, pelos ensinamentos indispensáveis na construção desse trabalho e na qualidade de minha formação profissional, pela confiança, estupenda orientação, grandiosa motivação e eterna amizade.

Ao meu Co-orientador Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves pelos ensinamentos valiosos que tem me dado, pela confiança e pelas contribuições importantes no desenvolvimento desse trabalho.

A Universidade Federal do Pará, pela oportunidade de me permitir subir mais um degrau dessa grande escada.

Ao Instituto de Geociências da UFPA pelo comprometimento com ensino e com a pesquisa de uma forma espetacular e pela qualidade das pessoas que ali trabalham para manterem a excelência.

Aos técnicos do Instituto de Geociências da UFPA, em especial ao Natalino, Iza, Leila e Lopes.

Ao Dr. Reiner Neumann pela disponibilidade em compartilhar conhecimento, pelos ensinamentos, atenção e pela amizade.

Ao CETEM, na pessoa de Reiner Neumann pelo acolhimento e disponibilidade para realização da separação granulométrica e análises de MEV e DTP.

Aos amigos do CETEM Aduino, Edivaldo, Antonieta e Evelyn pela gentil ajuda nas atividades que desenvolvi naquela instituição e pela amizade.

A amada amiga Maria José pelo acolhimento durante o período que estive no Rio de Janeiro, pelo enorme carinho e pela grandiosa amizade que construímos.

Ao Dr. Osmar Aguiar pelo exemplo de profissionalismo, pelo incentivo, pelos ensinamentos e pela amizade.

Ao meu cunhado Nilton Silva pelo carinho, incentivo e amizade.

As amigas Gliciene, Keyla e Kátia pelo carinho, amizade e pelos momentos históricos vividos na infância em Altamira, nossa terra natal.

Aos amigos e colegas de trabalho pelo apoio e companheirismo nos momentos que mais precisei: Paulo, Liliane, Suzianny, Kamilla, Ana Áurea, Bruno, Marcelo, Daniela, Vivian e Katucha.

Ao amigo e companheiro de trabalho Marcus Silva pela indispensável ajuda nos experimentos e pela amizade.

A amiga Cristiane Pereira por todos os momentos bons, pela amizade, carinho, companheirismo e ajuda nos momentos que precisei.

A amiga Monaliza Maia pela amizade, companheirismo, carinho, pelas trocas de conhecimento e de idéias, que sempre estiveram presentes em nossas conversas, até mesmo nas horas das refeições.

A amiga Suyanne Flávia pelas colaborações, em especial na construção do mapa de localização da área de coleta e pela amizade.

Ao amigo Dorsan pela amizade, carinho e pelas boas rizadas.

As amigas e companheiras de CTC Ana Rosa, Roseane e Marta pelo companheirismo, amizade e pelos bons momentos de trabalho juntas, que incluíram sábados e feriados.

Ao Prof. Dr. Cláudio Lamarão e a técnica Elizamar, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura-IG (UFPA), pelas análises de MEV.

Ao Instituto Evandro Chagas, nas pessoas de Bruno Carneiro, Kelson e Alan pelas análises de cobre.

Ao Dr. José Farias e Dr^a. Mariana da UFRJ pela análise de PCZ.

Ao Dr. Geraldo Magela da UFOP pela análise de Mössbauer.

Aos professores e colegas responsáveis pelo Laboratório de Catálise e Oleoquímica da UFPA pelas análises de BET.

Aos amigos Carlos Alexandre, Silmara Carvalho, Érika Milene, Rosilene Costa, Daniela Lira e Clairon Lima pela forte amizade que construímos durante a graduação, pelo carinho e pelas trocas de incentivo e motivação.

A todos os colegas da turma de mestrado 2008, pela satisfação de passarmos juntos momentos importantes e decisivos nesses dois anos de curso.

Ao Prof. Dr. Thomas Scheller pela sua genialidade, pela incansável disposição em ajudar e pelos ensinamentos.

Aos professores do PPGG (IG/UFPA) pelos conhecimentos transmitidos, que foram indispensáveis na minha formação profissional, em especial ao José Augusto pela disposição em ajudar-me sempre que precisei e ao Jean Michel Lafon pela aprovação financeira que fez na condição de Coordenador do curso, tornando possível minha ida ao CETEM (RJ).

A Cleida, secretaria do PPGG, pela dedicação ao seu trabalho e boa vontade com que trata as pessoas.

Aos amigos do curso de Licenciatura em Física da UEMA pelo carinho, amizade, pelas valiosas contribuições na minha formação docente e pelos momentos de muita alegria.

Ao CNPq pelo indispensável apoio financeiro.

Finalmente, agradeço a todos que, de alguma forma, colaboraram para a conclusão desse trabalho. Meu sincero obrigado.

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é
no dicionário.”

Albert Einstein

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	p.
Figura 3.1– Principais bacias sedimentares do Brasil.	5
Figura 3.2 – Bacia Sedimentar do Parnaíba.	7
Figura 3.3 – Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica (A) e uma folha octaédrica (B)...	16
Figura 3.4 – Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectita.	17
Figura 3.5 - Representação esquemática da estrutura da esmectita, (T) folha tetraédrica e (O) folha octaédrica.	21
Figura 3.6 - Representação esquemática do processo de pilarização.	24
Figura 4.1– Localização da área de coleta	33
Figura 4.2 – Perfil do depósito de coleta do material, as margens da Rodovia (MA 006).....	33
Figura 4.3 - Saprólito basáltico amigdaloidal.....	34
Figura 4.4 - Componentes da bentonita Formosa (matriz e amígdala).	36
Figura 4.5 - Fluxograma dos procedimentos de fracionamento.	38
Figura 4.6 – Esquema do sistema utilizado na intercalação.	43
Figura 4.7 – Sistema de adsorção em batelada.	44
Figura 5.1- Difratoograma da bentonita Formosa amostra total (BF). (M = montmorillonita, C = caulinita, F = K-feldspato, H = hematita).....	51
Figura 5.2 - Difratoogramas de BFF2 orientada: natural (NA), glicolada (GL) e aquecida (AQ)..	52
Figura 5.3 - Difratoogramas de BF, BC e BB (amostra total).....	52
Figura 5.4 - Difratoogramas de BF, BW e BA (amostra total).	53
Figura 5.5 - Difratoogramas de BCF2 orientada: natural (NA), glicolada (GL) e aquecida (AQ). 54	54
Figura 5.6 - Difratoogramas de BBF2 orientada: natural (NA), glicolada (GL) e aquecida (AQ). 54	54
Figura 5.7 - Difratoogramas de BWF2 orientada: natural (NA), glicolada (GL) e aquecida (AQ).	55
Figura 5.8 - Difratoogramas de BAF2 orientada: natural (NA), glicolada (GL) e aquecida (AQ). 55	55

Figura 5.9 – Termogramas ATD/TG da bentonita Formosa (amostra total).....	57
Figura 5.10 – Comparação dos termogramas ATD das amostras BF, BC e BB (amostra total)...	59
Figura 5.11 – Comparação dos termogramas ATD das amostras BF, BW e BA (amostra total).	60
Figura 5.12 - Termogramas TG das amostras BF, BC, BB, BW e BA (amostra total).....	60
Figura 5.13 – Comparação dos espectros IV das amostras BF, BC e BB (amostra total).....	61
Figura 5.14 – Comparação dos espectros IV das amostras BF, BW e BA (amostra total).	62
Figura 5.15 – A, B e C são micrografias de BF amostra total e D de uma montmorillonita da Espanha.....	64
Figura 5.16 – Representação esquemática da porosidade tipo fenda nos tactóides.	66
Figura 5.17 – Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras BF, BC e BB (amostra total).	67
Figura 5.18 – Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras BW e BA (amostra total).....	67
Figura 5.19 – Difratogramas das frações BFG1, BFG2, BFI, BFF1 e BFF2.....	70
Figura 5.20 – Difratograma da fração magnética (BFMAG).	71
Figura 5.21 – Termogramas ATD das frações BFG1, BFG2, BFI, BFF1 e BFF2.....	72
Figura 5.22 – Termogramas TG das frações BFG1, BFG2, BFI, BFF1 e BFF2.....	73
Figura 5.23 - Espectros IV das frações BFG1, BFG2, BFI, BFF1 e BFF2.....	74
Figura 5.24 – Espectros Mössbauer das amostras BF (amostra total), BFF1 e BFF2.....	75
Figura 5.25 – Espectros Mössbauer das amostras de referência BC e BW brutas e purificadas à 300 K	76
Figura 5.26 – Espectros Mössbauer das amostras de referência BC e BW brutas e purificadas à 77 K	76
Figura 5.27 – Micrografias de BFG1: (A) um aglomerado grande; (B) e (C) detalhe da região assinalada no aglomerado (A) e (D) um aglomerado pequeno.	77
Figura 5.28 – Micrografias de BFI: (A) um aglomerado e (B) detalhe da região assinalada mostrando um prisma típico de K-feldspato.....	78
Figura 5.29 – Micrografias de BFG2: (A) um aglomerado com veios de hematita e (B) detalhe de um aglomerado montmorillonita-hematita.	78
Figura 5.30 – Micrografias de BFF2: (A) e (B) aglomerados com lamelas típicas de montmorillonita.	79

Figura 5.31 – Classificação Granulométrica da bentonita Formosa.....	82
Figura 5.32 – Curvas de Distribuição Granulométrica de BFG1 (Método Fraunhofer).	82
Figura 5.33 – Curvas de Distribuição Granulométrica de BFG2 (Método Fraunhofer).	83
Figura 5.34 – Curvas de Distribuição Granulométrica de BFI (Método Fraunhofer).....	83
Figura 5.35 – Curvas de Distribuição Granulométrica de BFF1 (Método Mie).	84
Figura 5.36 – Curvas de Distribuição Granulométrica de BFF2 (Método Mie).	84
Figura 5.37 – Curva Potenciométrica da bentonita Formosa.	85
Figura 5.38 – Difratomogramas dos componentes da bentonita Formosa (matriz e amígdala).	87
Figura 5.39 – Termogramas ATD dos componentes da bentonita Formosa (matriz e amígdala).	88
Figura 5.40 – Termogramas TG dos componentes da bentonita Formosa (matriz e amígdala)....	88
Figura 5.41 – Espectros IV dos componentes da bentonita Formosa (matriz e amígdala).	89
Figura 5.42 – Comparação dos difratogramas das amostras BFNAT e BFPILC.....	90
Figura 5.43 – Comparação dos espectros IV das amostras BFNAT e BFPILC.....	91
Figura 5.44 – Comparação dos termogramas ATD das amostras BFNAT e BFPILC.....	92
Figura 5.45 – Comparação dos termogramas TG das amostras BFNAT e BFPILC.....	92
Figura 5.46 – Efeito do pH na adsorção de Cu^{2+}	94
Figura 5.47 – Efeito do tempo de contato na adsorção de Cu^{2+}	95
Figura 5.48 – Isotermas de adsorção de Cu^{2+} pela argila BFNAT.....	97
Figura 5.49 – Isotermas de adsorção de Cu^{2+} pela argila BFPILC.....	98

LISTA DE TABELAS

	p.
Tabela 3.1 - Nomenclatura dos argilominerais e proposta da AIPEA para a classificação dos filosilicatos não-planares.	18
Tabela 3.2 - <i>Ranking</i> das maiores reservas e produções mundiais em 2006.	22
Tabela 3.3 - Principais Estatísticas – Brasil.	23
Tabela 4.1 – Especificações das amostras.	35
Tabela 5.1- Composição química da bentonita estudada (BF) e das referências (BC, BB, BW e BA) amostra total.	48
Tabela 5.2 - Comparação dos resultados de análise química das bentonitas Chocolate (BC) e SWy-2 (BW) amostra total.	50
Tabela 5.3 - Minerais identificados nas amostras BF, BC, BB, BW e BA.	56
Tabela 5.4 – Capacidade de Troca Catiônica obtida pelo método Azul de Metileno.	65
Tabela 5.5 - Área Superficial Especifica e Volume Total de Poros.	66
Tabela 5.6 - Composição química das Frações da bentonita Formosa.	69
Tabela 5.7 - Parâmetros hiperfinos obtidos dos espectros Mössbauer coletados à temperatura de 298 K.	75
Tabela 5.8 - Capacidade de Troca Catiônica de BFF2 parcial e total (método acetato de amônio).	80
Tabela 5.9 – Classificação Granulométrica da bentonita Formosa.	81
Tabela 5.10 – Ponto de Carga Zero (PCZ).	86
Tabela 5.11 – Parâmetros cinéticos para a adsorção de Cu ²⁺ na BFNAT e BFPILC.	96
Tabela 5.12 – Dados do ajuste dos modelos Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.	98

RESUMO

No município de Formosa da Serra Negra (MA), as margens da Rodovia MA 006, encontram-se extensos afloramentos de basaltos intemperizados da Formação Mosquito, apresentando textura bastante argilosa e potencial de ser um material bentonítico. São saprólitos que apresentam, ainda, feições reliquiares dos basaltos, como a textura amigdaloidal. Neste trabalho, esse material, aqui denominado *bentonita Formosa*, foi caracterizado por FRX, DRX, ATD/TG, EIV, MEV, CTC, ASE, EM, DTP e PCZ, em amostra total e após separação granulométrica, e comparado com quatro bentonitas comerciais, conhecidas como: Chocolate, Bofe, SWy-2 e SAz-1, as duas primeiras são brasileiras e as outras duas norte americanas. Apesar das bentonitas terem apresentado uma variação química, estrutural e textural ampla, muito comum nesse tipo de material, as semelhanças encontradas foram convincentes para aumentar as expectativas de uma nova bentonita brasileira. O ponto principal da caracterização está relacionado a presença dominante de montmorillonita, e baixa concentração de outras fases minerais, principalmente de caulinita. Dessa forma, o basalto intemperizado estudado apresenta uma mineralogia importante do ponto de vista tecnológico, uma vez que, mostra-se ser composto predominantemente por esmectita-montmorillonita, o que trás grandes possibilidades de uso como bentonita. A montmorillonita presente foi pilarizada com poliidroxicátions de Al com sucesso. O espaço basal aumentou de 15,3 Å (forma natural) para 18,7 Å (forma pilarizada), enquanto a área específica passou de 55,9 m²/g (forma natural) para 180,3 m²/g (forma pilarizada), características adequadas para testes catalíticos e/ou adsorção. Com os testes de adsorção de Cu²⁺ em meio aquoso utilizando a Bentonita Formosa nas formas natural e pilarizada, esperava-se que a pilarizada adsorvesse melhor em função do aumento da área específica, o que não ocorreu. Pois, surpreendentemente, a natural apresentou melhor capacidade adsortiva desse íon metálico do que a pilarizada, nas três variáveis de processo avaliadas: pH, tempo de contato e equilíbrio de adsorção. Isso é tecnologicamente importante, pois usar o material na forma *in natura*, como por exemplo, em tratamento de efluentes, além de ser ambientalmente correto é economicamente viável por apresentar baixo custo.

Palavras-chave: Bentonita. Pilarização. Adsorção.

ABSTRACT

In the city of Formosa da Serra Negra (Maranhão state, northern Brazil), extensive outcrops of weathered basalts are found, which show enough clay contents to be a potential bentonitic material. The basalts are related to the Jurassic Mosquito Formation (Parnaíba Sedimentary Paleozoic Basin). In this work these saprolites were referred as *Formosa bentonite*, and the main purpose was to characterize their mineralogical and chemical composition for further potential applications. X-ray diffraction results show that montmorillonite is the main mineral present along with minor amounts of hematite, K-feldspar, magnetite and kaolinite. The Formosa Bentonite was compared with four reference bentonites: Chocolate and Bofe (from the famous Paraíba state deposits), SWy-2 and SAz-1 (from the Clay Mineral Society). Although these bentonites have showed a wide chemical, mineralogy and texture variation, common for such material, the similarities were convincing to increase the expectations of a new Brazilian bentonite. The present montmorillonite was successfully pillared with aluminium polyhydroxocations. Results showed that the pillarization process increased the basal spacing of the natural clay from 15.3 to 18.7 Å and the surface area from 55.9 to 180.3 m²/g, proper for catalytic and adsorption applications. Adsorption tests were also carried out for Cu²⁺ in aqueous solution using the natural and pillared Formosa Bentonite. Surprisingly, in the three evaluated process variables (pH, contact time and adsorption equilibrium) the natural bentonite exhibited a better adsorptive capacity in comparison with the pillarized one. This is of special value if one intends to use these bentonites *in natura*, for instance, for wastewater treatment. They are environmentally correct, economically viable and assure low cost.

Key words: Bentonite. Pillared clay. Adsorption.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS.....	v
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	x
LISTA DE TABELAS.....	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 CONTEXTO GEOLÓGICO DAS BACIAS PALEOZÓICAS INTRA-CRATÔNICAS DO BRASIL	4
3.1.1 Características gerais	4
3.1.2 Bacia do Parnaíba.....	5
3.1.2.1 Características gerais	5
3.1.2.2 Aspectos fisiográficos	7
3.1.2.3 Aspectos sócio-econômicos.....	11
3.1.2.4 Aspectos estratigráficos.....	12
3.1.3 Formação Mosquito.....	13
3.1.3.1 Considerações gerais	13
3.1.3.2 Modo de ocorrência, distribuição e espessura.....	13
3.1.3.3 Litologia e Mineralogia	14
3.2 OS ARGILOMINERAIS.....	15
3.2.1 Definição e classificação dos argilominerais	15
3.2.2 Bentonitas	18

3.2.3.1 Histórico e conceito	18
3.2.3.2 Gênese	19
3.2.3.3 Composição química e características	20
3.2.3.4 Oferta mundial	22
3.2.3.5 Mercado brasileiro e sua produção	22
3.3 PILARIZAÇÃO DE ARGILOMINERAIS	24
3.3.1 Conceito de pilarização	24
3.3.2 Breve histórico	25
3.3.3 Agentes Pilarizantes	25
3.3.4 Síntese de argilas pilarizadas	26
3.4 ADSORÇÃO	27
3.4.1 Tipos de adsorção	28
3.4.2 Cinética de Adsorção	28
3.4.3 Isotermas de Adsorção	29
3.4.4 Considerações sobre o Cobre	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 MATERIAIS	32
4.1.1 Origem do Material de Estudo	32
4.1.2 Origem das Amostras de Referência	34
4.1.2.1 Bentonitas do Brasil	34
4.1.2.2 Bentonitas dos Estados Unidos	35
4.1.3 Nomenclatura adotada	35
4.2 MÉTODOS	36
4.2.1 Separação dos Componentes da Bentonita Formosa	36
4.2.2 Preparação da Amostra Representativa	36

4.2.3 Fracionamento	37
4.2.4 Caracterização	37
4.2.4.1 Análise Química	37
4.2.4.2 Difração de Raios X (DRX)	38
4.2.4.3 Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)	39
4.2.4.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (EIV).....	39
4.2.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
4.2.4.6 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	40
4.2.4.7 Área Superficial Específica (ASE) e Volume Total de Poros (VTP).....	41
4.2.4.8 Ponto de Carga Zero (PCZ).....	41
4.2.4.9 Distribuição do Tamanho de Partícula (DTP)	42
4.2.4.10 Espectroscopia Mössbauer (EM).....	42
4.2.5 Processo de Pilarização da Bentonita Formosa com poliidroxidação de alumínio (íon de Keggin)	42
4.2.6 Ensaios de Adsorção de Cobre	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BENTONITA FORMOSA.....	48
5.1.1 Amostra Total Representativa	48
5.1.1.1 Caracterização química.....	48
5.1.1.2 Caracterização Mineralógica	48
5.1.1.3 Caracterização Textural	63
5.1.2 Frações Granulométricas	68
5.1.2.1 Caracterização química.....	68
5.1.2.2 Caracterização mineralógica.....	69
5.1.2.3 Caracterização Textural	77
5.1.3 Componentes (Matriz e Amígdala)	86

5.1.3.1 Caracterização Física.....	86
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA BENTONITA FORMOSA PILARIZADA COM POLIIDROXICATIONS DE Al (Íon de Keggin).....	90
5.3 TESTES DE ADSORÇÃO DE COBRE USANDO A BENTONITA FORMOSA NATURAL (BFNAT) E BENTONITA FORMOSA PILARIZADA (BFPILC)	94
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	99
REFERÊNCIAS	101

1 INTRODUÇÃO

As argilas são, dentre os bens minerais, os que mais acompanham e participam extensivamente do desenvolvimento socioeconômico do homem. Elas possuem um amplo e diversificado campo de aplicações. São utilizadas como matéria-prima principal ou como material intermediário em processos de beneficiamento de diversos produtos para vida moderna. Como exemplos, temos: indústria cerâmica, de papel, de petróleo, alimentícia e metalúrgica, no controle de poluição e até na química fina (Murray, 2000; Coelho & Santos 2007).

O uso tecnológico das argilas é tão variado e tão útil na produção de bens de consumo da sociedade pós-revolução industrial, que elas vêm participando, expressivamente, dos avanços tecnológicos alcançados nos últimos dois séculos. Tudo isso, graças às propriedades físico-químicas de seus constituintes principais, os argilominerais. São eles os responsáveis pelas propriedades peculiares e/ou específicas adequadas a tantas aplicações tecnológicas.

Existem cerca de 40 argilominerais, dos quais alguns são considerados nobres, devido a sua composição química e estrutura cristalina, o que lhes conferem propriedades ideais a certas aplicações industriais de grande importância econômica, como por exemplo, em lamas de perfuração de poços de petróleo, fabricação de aço e fármacos. Tanto que, existe uma classificação exclusiva para esse grupo de minerais, são as chamadas “argilas especiais” que se distinguem das “argilas industriais” por serem raras, ocorrerem em áreas restritas e serem utilizadas como produtos industriais modificados quimicamente (de alto valor agregado).

Dentre as argilas especiais, têm-se as esmectitas, sendo a montmorillonita a sua principal representante e principal constituinte das bentonitas, insumos de grande valor comercial.

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (Brasil, 2006), as reservas lavráveis oficiais de bentonitas no Brasil estão situadas nos estados da Paraíba (>80 %), além do Paraná, São Paulo e Piauí. Uma região ainda pouco estudada, mas que indica possíveis jazimentos de argilas especiais é aquela abrangida pela bacia sedimentar do Parnaíba, que compreende quase que a totalidade dos estados do Maranhão, Piauí e parte do Tocantins e Pará. Destas, destaca-se os depósitos de palygorskita de Guadalupe, no Piauí, utilizada como decorante de óleos vegetais, e lavrados desde os anos 70. Outras unidades litoestratigráficas da bacia (como as Formações Motuca e Pedra de Fogo, dentre outras) apresentam grande potencial para jazimentos de argilas industriais, porém sem notícia de exploração.

Nessa bacia, além das ocorrências sedimentares potencialmente econômicas desse bem mineral (argila), importantes depósitos esmectíticos podem estar associados ao intemperismo de rochas basálticas, de idade mesozóica, que ocorrem na forma de derrames, soleiras ou diques, e cortam a seqüência sedimentar paleozóica. Essas rochas estão relacionadas a duas unidades litoestratigráficas principais, que são: A Formação Mosquito, do Jurássico Médio, constituída predominantemente de basaltos com intercalações irregulares de rochas sedimentares; e a Formação Sardinha, do Cretáceo Superior, constituída predominantemente de diabásios (Góes & Feijó, 1994).

A primeira referência a ocorrência de esmectitas nesses basaltos intemperizados, na Bacia do Parnaíba, foi feita por Vargas (1985), nos arredores do Município de Porto Franco, no Estado do Maranhão, ao longo da Rodovia Belém-Brasília (BR-010), e na estrada estadual (MA-226), que liga este município a Grajaú. Não foi realizada a caracterização detalhada desses argilominerais.

Em trabalhos de mapeamento geológico e pesquisa para argilas especiais realizados pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (Rezende, 1997), na Bacia do Parnaíba, também foi ressaltada a presença de esmectitas nesses basaltos intemperizados e levantada a possibilidade dos mesmos como jazimentos econômicos.

Motivados pelos trabalhos anteriores e na busca de um melhor aproveitamento desse recurso mineral (esmectita) – ocorrente nos basaltos intemperizados da Formação Mosquito – o presente trabalho propõe um amplo estudo de caracterização química e mineralógica, além de modificações e aplicações, do que está sendo considerada uma nova ocorrência de bentonita no Brasil. Acredita-se que esse estudo seja de grande importância para o setor industrial, como também, prevendo futuros empreendimentos mineiros naquela região, ainda carente de desenvolvimento industrial, somado ao desafio de encontrar novas jazidas de bentonitas no País.

2 OBJETIVOS

Geral

Caracterizar química e mineralogicamente o basalto intemperizado argiloso ocorrente no município de Formosa da Serra Negra (MA) visando sua utilização como bentonita.

Específicos

- Determinar a melhor fração do saprólito (amostra total ou fracionada, com ou sem amígdalas) para os estudos subseqüentes de aplicação.
- Avaliar a viabilidade de emprego desse material na preparação de argila pilarizada com íon de Keggin.
- Avaliar a viabilidade da utilização desse material nas formas natural e pilarizada na adsorção de Cu^{2+} em meio aquoso.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTEXTO GEOLÓGICO DAS BACIAS PALEOZÓICAS INTRA-CRATÔNICAS DO BRASIL

3.1.1 Características gerais

O Brasil está totalmente contido na Plataforma Sul-Americana, antes denominada Plataforma Brasileira, que é uma entidade tectônica de história geológica complexa, cuja origem remonta à era Arqueana. Teve a sua consolidação completada entre o Proterozóico Superior e o início do Fanerozóico (700-450 m.a.), com o encerramento do ciclo Brasileiro (Almeida, 1967; Hasui, 1980).

O embasamento da Plataforma Sul-Americana encontra-se essencialmente estruturado sobre rochas metamórficas de fácies anfíbolito a granulito e granitóides de idade arqueana, associado às unidades proterozóicas que são representadas por faixas de dobramentos normalmente de fácies xisto-verde e coberturas sedimentares e vulcânicas, pouco ou nada metamorfizadas e diversos granitóides. Esse embasamento apresenta-se extensamente exposto em grandes escudos, separados entre si por coberturas fanerozóicas, cujos limites se estendem aos países vizinhos. Destacam-se os escudos das Guianas, Brasil Central e Atlântico (Figura 3.1).

O escudo das Guianas compreende a porção a norte da bacia do Amazonas. O escudo do Brasil-Central, ou Guaporé, estende-se pelo interior do Brasil e sul dessa bacia, enquanto o escudo Atlântico expõe-se na porção oriental atingindo a borda atlântica.

Sobre essa plataforma desenvolveram-se no Brasil, em condições estáveis de ortoplataforma, a partir do Ordoviciano-Siluriano, as coberturas sedimentares e vulcânicas que preencheram espacialmente três extensas bacias com caráter de sinéclise: Amazonas, Parnaíba e Paraná, nomes dados em função dos largos rios que fluem ao longo de seus principais eixos (Figura 3.1). Além dessas bacias, diversas outras bacias menores, inclusive bacias costeiras e outras áreas de sedimentação ocorrem expostas sobre a plataforma.



Figura 3.1– Principais bacias sedimentares do Brasil.

As bacias sedimentares do Brasil possuem camadas dispostas horizontalmente ou quase horizontalmente, fato que evidencia a ausência de movimentos tectônicos maiores, desde remotos tempos geológicos. Entretanto, durante o Mesozóico, intensa atividade vulcânica ocorreu nas principais bacias paleozóicas, na forma de derrames ou soleiras de composição basáltica, decorrentes, principalmente, do fraturamento causado pelo quebraamento do Pangea em decorrência da separação das placas sulamericana e africana. O intemperismo dessas rochas deu origem a solos avermelhados, de alta fertilidade agrícola, conhecidos genericamente com o nome de terra-roxa, encontrados principalmente nas regiões sul e sudeste do Brasil.

3.1.2 Bacia do Parnaíba

3.1.2.1 Características gerais

A bacia do Parnaíba, também conhecida por bacia do Meio-Norte ou bacia do Maranhão, localiza-se na região nordeste ocidental do território brasileiro, ocupando uma área

de aproximadamente 600.000 Km², apresentando formato poligonal alongado na direção NE-SW, compreendendo os terrenos dos estados do Maranhão, Piauí, Tocantins e, restritamente, do Ceará (Figura 3.2). É composta por uma coluna sedimentar de aproximadamente 3.500 m de espessura dividida em cinco seqüências deposicionais separadas por discordâncias e eventos orogênicos de caráter global (Vaz *et al.*, 2007).

Geologicamente, defini-se mais propriamente como uma sinéclise formada pela bacia paleozóica e Epicontinental Mesozóica, parcialmente sobrepostas, compondo um conjunto do tipo intracratônico. As bordas da bacia são bem delineadas ao leste, sul e oeste, onde se observa a sobreposição dos seus sedimentos ao embasamento Pré-Siluriano. Ao noroeste, entretanto, o seu limite com a bacia sedimentar Amazônica oculta-se sob cobertura sedimentar mesozóica (Lima *et al.*, 1978).

Ainda segundo Lima *et al.* (1978), a bacia sedimentar do Parnaíba apresenta grande extensão territorial tendo sido submetida a uma prolongada acumulação sedimentar, iniciada nos primeiros tempos paleozóicos, embora com as discontinuidades comumente verificadas em tais processos. Em uma bacia tão vasta e com tão dilatado período de deposição sedimentar, foi, como seria de se esperar, amplamente favorecida uma grande diversificação no tempo e no espaço, das condições climático-ambientais. Assim, originou-se, como conseqüência direta, uma complexa gama de tipos litológicos, abrangendo clásticos de variados parâmetros granulométricos (pséfticos, psamíticos e pelíticos) além de sedimentos químicos, representados nas diversas unidades crono-estratigráficas, identificados como paleozóicas, mesozóicas, terciárias e quartenárias, que integram a coluna sedimentar da bacia.

Em contra-partida, estruturalmente a bacia sedimentar do Parnaíba parece menos complexa. Não tendo sido os seus sedimentos submetidos a esforços tectônicos compressivos, não se produziram efeitos estruturais notáveis, resultando apenas dobramentos suaves, e falhamentos geralmente de pequenos rejeitos. O magmatismo básico, extensamente constatado, é certamente responsável pelo surgimento de estruturas dômicas, estas são, todavia, de significação estritamente local, consideradas as dimensões da bacia.

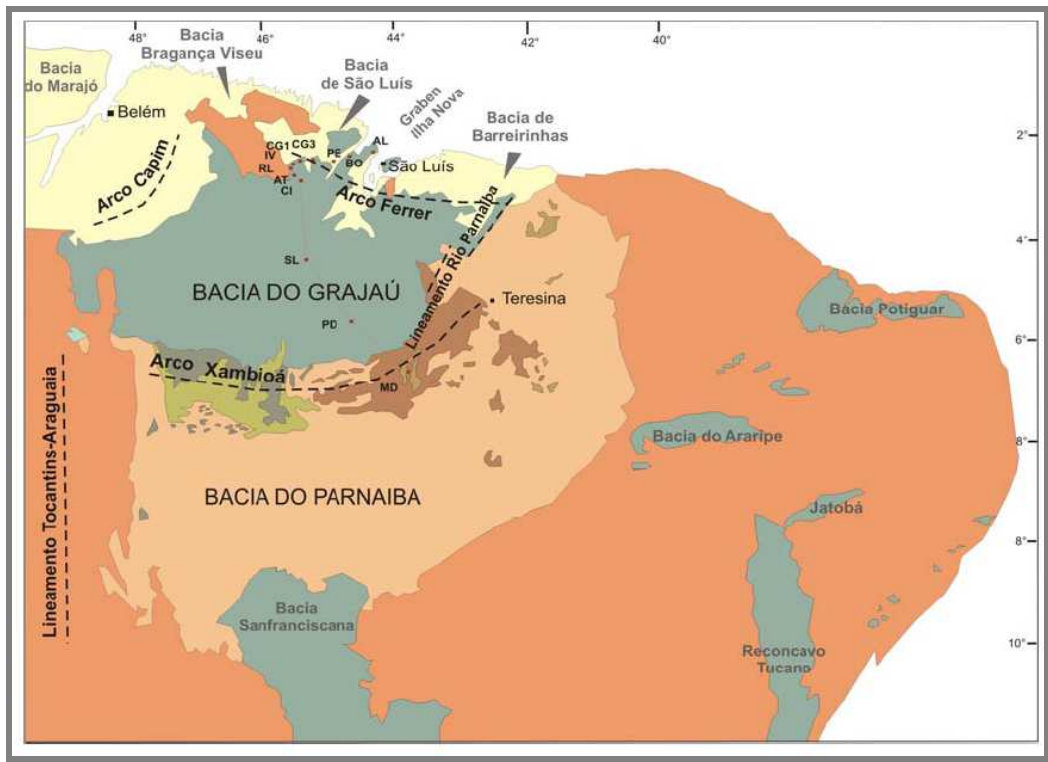


Figura 3.2 – Bacía Sedimentar do Parnaíba.

3.1.2.2 Aspectos fisiográficos

A bacia sedimentar do Parnaíba afigura-se, no panorama geográfico brasileiro, como uma vasta região transicional, na qual os aspectos referentes ao clima, relevo, vegetação e hidrografia peculiares ao Nordeste, Centro-Oeste e Amazônia, se encontram e se fusionam (Lins, 1978 e Lima *et al.*, 1978).

- Clima

Na bacia sedimentar do Parnaíba, são predominantemente reconhecidos quatro tipos climáticos: Semi-árido quente, Tropical úmido, Tropical semi-úmido e Equatorial.

O clima semi-árido quente corresponde ao tipo Bsh da classificação de Köppen, e tem como característica essencial à baixa média pluviométrica anual, geralmente inferior a 750 mm. Comporta um período chuvoso, de novembro a abril, e um período seco, nos meses restantes. A temperatura média anual fica entre 25 e 30 °C. Este tipo climático domina na parte oriental da bacia sedimentar, abrangendo as frações do estado do Ceará e toda a região leste e sudeste do Piauí.

O clima tropical úmido é identificado como o tipo AW, segundo a classificação de Köppen. Destaca-se pela intensidade média de precipitação anual em torno de 1.600 mm, uma estação chuvosa com duração aproximada de novembro a maio. A temperatura média anual de 28 °C, alcançando, todavia valores mais elevados entre agosto e setembro. Predomina no norte e centro do Piauí, na denominada baixada maranhense, na parte centro-norte do Maranhão e no litoral.

O clima tropical semi-úmido, mais seco que o tropical úmido, corresponde ao tipo Awg, de Köppen. A média pluviométrica anual situa-se por volta dos 1.200 mm, durante o período chuvoso de novembro a maio; nos meses restantes, que compõem o período de estiagem, registram-se as temperaturas mais elevadas, que podem em alguns locais chegar a 38 °C. Entretanto, a média de temperatura anual se mantém em 28 °C. Esse clima domina nas regiões mais interiorizadas do sul do Piauí e do Maranhão (médio e alto Parnaíba), e na parte do território tocantinense do trecho ao sul paralelo de Araguaína.

Nas chapadas mais elevadas assume características de climas de savana, com temperatura diurnas elevadas e noites amenas.

O clima equatorial identifica-se com o tipo Af, de Köppen. Apresenta um período de chuvas relativamente abundantes de dezembro a maio e outro mais seco de junho a novembro. A média pluviométrica anual alcança 2.500 mm em distribuição quase uniforme, embora ligeiramente mais intensa entre novembro a junho. A temperatura média anual é de 27 °C, enquanto a umidade relativa do ar oscila entre 80 e 90 %. Domina na parte ocidental do Maranhão.

- Relevo

O relevo das diversas unidades geológicas da bacia sedimentar do Parnaíba é sobretudo influenciado pela sua litologia, os fatores climáticos e estruturais são apenas secundários no seu desenvolvimento.

Sobre as formações essencialmente arenosas, a porosidade e permeabilidade dos sedimentos inibem a erosão superficial, e favorecem o desenvolvimento de um relevo caracterizado por extensos chapadões, limitados por escarpas muito entalhadas, nas quais se observam processos de recuo de nascentes. Este tipo de relevo manifesta-se mais tipicamente nas áreas dominadas pelas formações Serra Grande, Cabeças, Piauí, Sambaíba e Urucua (Lima *et al.*, 1978).

Sobre as unidades predominantemente pelíticas, os sedimentos impermeáveis são intensamente trabalhados e desgastados mais ou menos rapidamente pela ação erosiva das águas superficiais. Nestas condições, intensifica-se o ravinamento, tendendo a rede de drenagem ao tipo dendrítico denso, enquanto as saliências topográficas são gradualmente arrasadas. Como consequência, essas formações pelíticas ocorrem preferencialmente em áreas rebaixadas, apresentando habitualmente um relevo colinoso, caracterizado por formas abauladas, o qual muitas vezes evolui para planícies suavemente onduladas. Os exemplos desse tipo de relevo são as formações Areado e Codó, as áreas de predominância das fácies pelíticas incluídos nas formações Corda, Motuca, Pastos Bons e Poti, e também os derrames basálticos e soleiras de diabásio expostas ao ataque dos agentes de intemperismo.

Intercalações areníticas estão incluídas em unidades pelíticas, mesetas de pequena altura e com encostas atenuadas são modeladas, freqüentemente apresentando múltiplos patamares. Os tipos destas mesetas correspondem aos horizontes areníticos, mais permeáveis, que protegem a elevação da ação erosiva. Entretanto, com a destruição gradual dos topos protetores, as mesetas vão se transformando em morros abaulados, baixos e isolados que tendem ao aplainamento total. Esta feição morfológica é, sobretudo representada nas formações Pimenteiras e Longa, essencialmente constituídas por sedimentos pelíticos, porém encerrando horizontes areníticos subordinados.

O papel destas intercalações é outras vezes assumido por níveis silexíticos, alternados com leitões pelíticos em seqüências sedimentares bem estratificadas, como a Formação Pedra de Fogo. Um relevo tabular muito típico é então desenvolvido, passando os níveis de silexito a constituir o topo de mesetas notavelmente niveladas, dispostas em múltiplos patamares, com bordas muito escarpadas e com aspecto de paredões e “cuestas”, aparecendo vales muito entalhados, de seção retangular ou em “U”. Tais feições também são observadas na Formação Piauí, embora com níveis silexíticos subordinados predominando espessos pacotes arenosos permo-porosos.

Cobertura laterítica, proporcionando encouraçamento superficial, pode igualmente preservar elevações tabulares do arrasamento, conforme se observa nos platôs modelados sobre a Formação Itapecuru, localizados no sul do Pará e oeste do Maranhão.

- Vegetação

As associações vegetais encontradas na bacia sedimentar do Parnaíba são muito variadas e refletem particularmente as condições de umidades reinantes nas suas diferentes áreas.

Condicionado a litologia, o relevo assume também um papel destacado na particularização das unidades florísticas.

Estas unidades de vegetação, ou eco-sistemas, mostram entre si numerosos tipos de transição; com freqüência interpenetram-se, ou formam, dentro de outras, enclaves, resultantes das condições locais particulares. As principais associações florísticas reconhecidas na bacia do Parnaíba são: Caatinga, Cerrado, Floresta tropical e Floresta equatorial. As quais não são detalhadas nesse trabalho.

- Hidrografia

A bacia sedimentar do Parnaíba, do ponto de vista hidrográfico notabilizou como região de transição entre o nordeste brasileiro semi-árido, onde os cursos fluviais cumprem regime intermitente e a Amazônia, onde o clima equatorial reinante com suas precipitações pluviométricas altas e uniformes dá lugar ao surgimento de rios perenes e caudalosos.

Por outro lado, no espesso pacote sedimentar depositado na bacia em pauta, possantes camadas areníticas muitas vezes alternam-se com estratos argilosos impermeáveis, criando assim condições favoráveis à grandes acumulações hídricas subterrâneas, capazes de alimentar permanentemente as nascentes fluviais.

Os rios que drenam a bacia sedimentar estudada, conforme o seu regime hidrológico, enquadram-se em duas classes:

a) Semi-perenes: que correm durante a maior parte do ano, secando em intervalo relativamente curto e ainda assim, apenas em alguns trechos dos seus cursos. O seu comportamento hidrológico é, portanto, intermitentes, comuns no Nordeste semi-árido, com água apenas em curto período da estação chuvosa e secos na estiagem na totalidade dos seus cursos. São típicos representantes desta categoria os rios Longa, Poti, Piauí e Gurguéia, afluentes da margem oriental do Parnaíba, os quais tem seus cursos total ou parcialmente incluídos na zona semi-árida que ocupa a parte leste da bacia sedimentar estudada.

b) Perenes: abrangem todos os demais grandes rios da bacia sedimentar em pauta: Parnaíba e seus afluentes Uruçui Vermelho, Uruçui Preto e Balsas; Itapecuru, Mearim, Grajaú, Pindaré, Gurupi, Capim, Tocantins e seus respectivos tributários mais significativos.

3.1.2.3 Aspectos sócio-econômicos

A área da bacia sedimentar do Parnaíba destaca-se pelo seu baixo povoamento, a maioria da população está instalada nas zonas semi-urbanas, sendo relativamente poucos os centros urbanos importantes. Dentre os principais estão às cidades de São Luis e Teresina, capitais do Maranhão e Piauí. Seguem-se em importância, Imperatriz, Caxias e Bacabal, no Maranhão; Parnaíba, Floriano, Picos e Campo Maior, no Piauí e Araguaína, em Tocantins.

A região é servida por uma malha rodoviária que tem sido ampliada nos últimos tempos, mas que é ainda insuficiente, e constituída na sua maior parte por estradas não pavimentadas. Relativamente densa no Ceará, Piauí e parte centro-norte do Maranhão, esta malha de rodovias torna-se cada vez mais rarefeita na medida em que se estende para oeste ou sul. Trechos asfaltados comunicam os maiores centros urbanos entre si e com as principais cidades do País. Entre estas rodovias pavimentadas podem citar-se: BR-010 (Belém-Brasília) que atravessa o extremo ocidental da região estudada; BR-316 e BR-135, ligando Teresina a Belém do Pará, São Luis e região oeste de Pernambuco; BR-222 entre Teresina e Fortaleza; BR-407 entre Picos e Petrolina; BR-343 Piripiri e Parnaíba; PI-140 entre Floriano e Gilbués; CE-75 entre Viçosa do Ceará e Crateús.

Os transportes fluviais ainda não alcançaram o grau de importância compatível com as possibilidades da região, bem cortada por rios navegáveis.

A grande extensão da região tem sido fator da crescente expansão do transporte aéreo. Os aeroportos instalados em São Luis, Teresina, Parnaíba, Imperatriz e Carolina, são servidos por linhas aéreas regulares que os comunicam aos demais centros do País.

Para as cidades menores, o tráfego aéreo é operado por pequenas aeronaves (táxi aéreo), apoiando-se em numerosa rede de campos de pouso, disseminados na região.

Quanto ao transporte ferroviário, a Estrada de Ferro Carajás - EFC corta o Estado do Maranhão, ligando a Serra de Carajás, no estado do Pará, ao porto de Ponta da Madeira, em São Luís. O trecho já concluído e em operação da Ferrovia Norte-Sul conecta a EFC a Estreito, numa extensão de 215 km. Através da Companhia Ferroviária do Nordeste, São Luís liga-se a Teresina e às demais capitais do Nordeste.

O estado do Maranhão conta com dois importantes portos marítimos, Itaqui e Ponta da Madeira, este último voltado para a exportação de minério de ferro proveniente da Serra de Carajás, no Pará.

Quanto à atividade econômica, a agricultura constitui a atividade mais comum na região e responsável pela ocupação da grande maioria da população. Geralmente, é praticada por métodos rudimentares e revela baixos índices de produtividade.

No Piauí e no Maranhão, a atividade agrícola concentra-se sobretudo nos vales e nas zonas de solos mais favoráveis, formados pela decomposição de basaltos. Predomina largamente a rizicultura, complementada pelas lavouras tradicionais dos climas tropicais: feijão, arroz, mandioca, algodão, milho, mamona, banana e laranja.

A pecuária é representada pela bovinocultura extensiva; no oeste do Maranhão e no Pará, observa-se pronunciada tendência a modernização deste ramo pecuário.

O extrativismo vegetal representa um papel de destaque na economia regional, e em algumas áreas, segue de perto a atividade agrícola na geração de renda e no montante da mão de obra absorvida.

Os principais produtos do extrativismo vegetal são: cera de carnaúba, no Piauí; coco babaçu, no Piauí e sobretudo do Maranhão; madeira, nas áreas da Floresta equatorial (oeste do Maranhão), e em menor escala, registram-se a fibra de tucum e castanhas de caju, no Piauí.

É ainda muito pequena a participação da mineração na economia regional. Praticada quase sempre por processos rudimentares ou semi-industriais, limita-se a extração de poucos bens minerais.

Em toda a área da bacia sedimentar do Parnaíba, a industrialização ainda é incipiente e quase sempre vinculada ao beneficiamento e transformação primária dos produtos agrícolas ou extrativos locais, além das indústrias que direto ou indiretamente trabalham com o beneficiamento de alumínio e com metalurgia.

3.1.2.4 Aspectos estratigráficos

Segundo Vaz *et al.* (2007), a sucessão de rochas sedimentares e magmáticas da Bacia do Parnaíba pode ser disposta em cinco seqüências, descritas a seguir. As mesmas são delimitadas por discordâncias que se estendem por toda a bacia ou abrangem regiões extensas.

- *Cretácea-Terciária*: Com as Formações Codó, Grajaú, Itapecuru e Grupo Barreiras;
- *Jurássica*: Grupo Mearim, com as Formações: Mosquito, Corda, Pastos bons ;
- *Permo-Triássica*: Grupo Balsas, com as Formações Sambaíba, Motuca, Pedra de fogo e Piauí;

-*Eocarbonífera/devoniana*: Formações Poti, Longá, Cabeças, Pimenteiras e Itaim;
 - *Ordoviciano-Siluriano*: Grupo Serra Grande, com as Formações Jaícos, Tianguá e Ipu;

3.1.3 Formação Mosquito

3.1.3.1 Considerações gerais

Aguiar (1969) propôs a designação de Formação Mosquito para os derrames basálticos com intercalações de arenitos que afloram no rio Mosquito, a sul de Fortaleza dos Nogueiras, no Maranhão. Descreve cinco membros para a unidade: Basalto Inferior, Macapá, Basalto Médio, Tinguí e Basalto Superior. Os membros Macapá e Tinguí, sedimentares, são constituídos por arenitos vermelhos, com leitos de sílex e siltitos róseos com intercalações de sílex. Assinala que tais membros correspondem a fácies Macapá da Formação Corda de Campbell *et al.* (1949) e a posiciona estratigraficamente entre as Formações Sambaíba e Corda, sendo datada no Triássico.

3.1.3.2 Modo de ocorrência, distribuição e espessura

Os derrames basálticos da Formação Mosquito afloram principalmente na região centro-oeste da bacia sedimentar do Parnaíba, abrangendo a parte NW do estado de Tocantins e S-SW do estado do Maranhão, numa área aproximadamente balizada pelos meridianos 46° e 48° de longitude W e pelos paralelos 6° e 7° 30' de latitude sul. Ocorrem ainda em faixas descontínuas geralmente alinhadas nas direções preferenciais W-E e SW-NE, nas proximidades de Riachão e Fortaleza dos Nogueiras; e também em área restrita a sul de Alto Parnaíba, nas redondezas de Lizarda-TO (Lima *et al.*, 1978).

Em sua região de afloramentos predomina um relevo colinoso, com padrão de drenagem dendrítica e grande número de tributários, vegetação bastante desenvolvida, predominando árvores de médio a grande porte. Nestas áreas por vezes se observam tabuleiros alongados, com escarpas abruptas do arenito Sambaíba capeadas por basalto, onde a amplitude do relevo pode atingir até mais de 100 m.

A espessura total destes derrames é bastante variável, mesmo considerando-se a pouca acentuada discordância com a Formação Sambaíba. Na região de Imperatriz-MA, a sua

espessura é de 175 m. Já na região de Grajaú e Fortaleza dos Nogueiras, mais a leste, ela só atinge cerca de 130 m, e na Serra das Alpercatas, ainda mais a leste, situa-se em torno de 4 m, adelgaçando-se até desaparecer completamente nas proximidades de São Raimundo das Mangabeiras-MA, onde se verifica que os sedimentos da Formação Corda repousam diretamente e em discordância sobre os arenitos Sambaíba (Lima *et al.*, 1978).

3.1.3.3 Litologia e Mineralogia

A Formação Mosquito é litologicamente constituída por derrames basálticos com uma intercalação sedimentar descontínua e restrita, tendo sido observada exclusivamente nas proximidades de Fortaleza dos Nogueiras-MA, na sua parte inferior.

Os derrames, diques e soleiras de diabásio têm composição básica, com pouco quartzo e K-feldspato, muitos minerais máficos, especialmente magnetita e os plagioclásios mais cálcicos (Mesner & Wooldridge, 1964).

Petrograficamente é constituída por basalto micro-amigdaloidal a amigdaloidal, de coloração variando de cinza-escuro a marrom-avermelhada, raramente com tons esverdeados, quase sempre maciço, afanítico, algumas vezes apresentando amígdalas até centimétricas, preenchidas por calcedônia, zeólita e material criptocristalino esverdeado, com textura variando de subofítica a intersertal. Ocasionalmente pode conter cristais centimétricos de calcita.

Decompõe-se geralmente em material argiloso de coloração arroxeada a marrom-avermelhada com amígdalas preenchidas por argila branca ou esverdeada.

Quanto aos sedimentos, denominados membro Macapá, foram descritos inicialmente por Cambell (1949) como pertencentes à Formação Corda, e posteriormente posicionados por Aguiar (1969) como membro sedimentar da Formação Mosquito:

I – O contato superior dos basaltos Mosquito com os sedimentos da Formação Corda se faz através de uma discordância erosiva acentuada onde se observam seixos de basalto alterado imersos nos arenitos arroxeados e argilosos da unidade Corda.

II – Nos locais onde se observa o contato concordante e gradativo entre as formações Corda e Pastos Bons, não ocorrem os sedimentos característicos do membro Macapá.

III - Nas diversas áreas da bacia sedimentar do Parnaíba onde a Formação Corda capeia discordantemente outras formações mais antigas, também não ocorre o membro Macapá.

IV – As características mineralógicas e texturais dos sedimentos deste membro são muito diferentes daqueles da Formação Corda.

Litologicamente, o membro Macapá é constituído, na base, por um arenito róseo e esbranquiçado, fino a médio, com estratificação plano-paralela e/ou cruzada de pequeno porte, pouco pintalgado de caulim, de regular a bem selecionado, grãos subarredondados, pouco brilhosos, parcilamente silicificados.

Aguiar (1969) e Northfleet (1965) citam a ocorrência de um terceiro derrame, capeando os sedimentos da Formação Corda, no sopé da Serra Negra, próximo a fazenda Flor de Dia, município de Fortaleza dos Nogueiras, MA. Segundo estes autores, neste ponto, tal basalto superior estaria recoberto pela Formação Itapecuru, que formaria as escarpas da referida serra. Porém, verificou-se em campo que as escarpas supracitadas são constituídas por arenitos arroxeados, finos e médios, com estratificações cruzada laminar, argilosos, apresentando selecionamento regular e grãos subarredondados a arredondados, friáveis, da Formação Corda. Por sobre estes arenitos ocorrem grandes blocos de arenito esbranquiçado, fino, muito endurecido, possivelmente pertencentes a Formação Grajaú, não ocorrendo, portanto, naquela localidade os sedimentos da Formação Itaperucu. Do exposto pode-se concluir que este basalto é sobrejacente ao membro Macapá e subjacente aos arenitos e argilitos Corda.

Em vários trechos da rodovia Belém/Brasília, próximos à divisa entre os estados do Maranhão e Tocantins, pode-se observar vários níveis de derrames, intertrapeando pacotes arenosos, mostrando que o vulcanismo não foi um processo contínuo no tempo, mas episódico, através de espasmos intervalados em milhões ou dezenas de milhões de anos, a semelhança do encontrado na Bacia do Paraná.

3.2 OS ARGILOMINERAIS

3.2.1 Definição e classificação dos argilominerais

Argilominerais são, em geral, silicatos de alumínio hidratados, pertencentes à família dos filossilicatos, que constituem a fração predominantemente coloidal dos solos, sedimentos e rochas. Estes minerais possuem uma estrutura cristalina bem definida, mas apresentam freqüentemente substituições isomórficas na rede, não permitindo uma definição única de sua fórmula química. Encontram-se na natureza sob a forma de argilas, rocha mineral simples ou

agregado de vários minerais. Normalmente as argilas possuem outros constituintes, como materiais não argilosos, substâncias orgânicas e inorgânicas, cátions adsorvidos, restos de matéria orgânica e sais solúveis. Esta mistura estratificada, juntamente com as substituições isomórficas, provocam uma grande variação na composição mineralógica (Moore & Reynolds, 1989).

Linus Pauling, em 1930, propôs um modelo teórico para a estrutura cristalina dos minerais argilosos. Esse modelo postula que tetraedros de SiO_4 , unidades estruturais extremamente estáveis, encontram-se polimerizados formando folhas bidimensionais (Figura 3.3 A).

A natureza lamelar das argilas inspirou seu nome genérico: filossilicatos. Em grego, *phyllos* significa 'folha', ou lamela. As folhas são formadas pelo compartilhamento de três dos quatro oxigênios do tetraedro de SiO_4 , numa estrutura análoga à da grafita. De forma semelhante, octaedros contendo um átomo de metal (Al, Mg, ou Fe) no centro e seis átomos de oxigênio nos vértices também formam estruturas bidimensionais através do compartilhamento de átomos de oxigênio (Mott, 1988) como mostra a Figura 3.3 B.

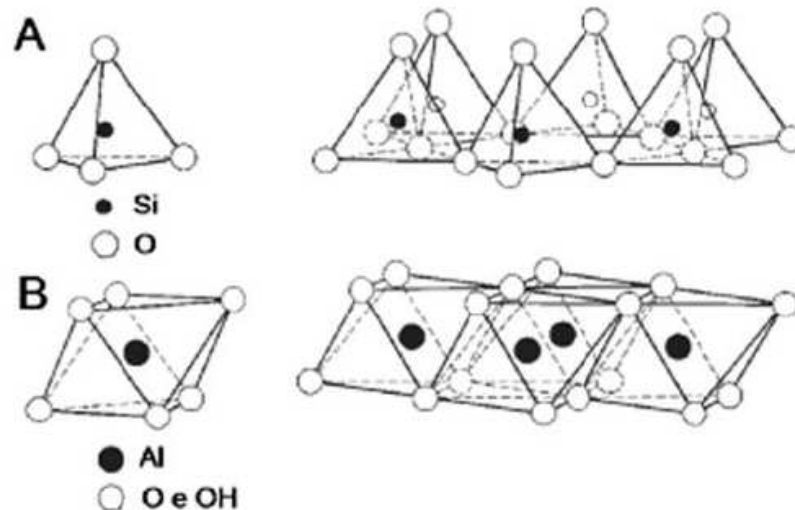


Figura 3.3 – Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica (A) e uma folha octaédrica (B).

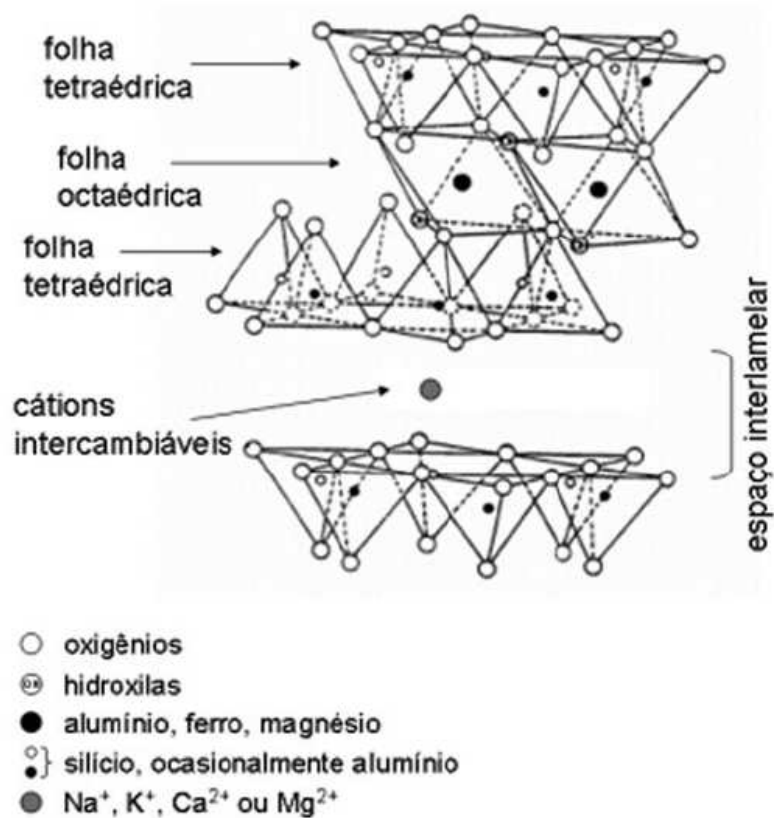


Figura 3.4 – Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectita.

A combinação dessas duas monocamadas básicas (folhas) dá origem às classes de argilominerais descritas a seguir. As camadas denominadas TO ou 1:1 são formadas por uma folha (ou monocamada) de tetraedros de silício (T) condensada com uma folha de octaedros (O); e as dos argilominerais 2:1, ou TOT, formados por um “sanduíche” de duas folhas de tetraedros contendo uma folha de octaedros como “recheio” (Figura 3.4).

A Tabela 3.1 mostra a classificação das argilas em grupos e subgrupos (espécies), de acordo com a classificação da AIPEA (GUGGENHEIM et al., 2006).

Tabela 3.1 - Nomenclatura dos argilominerais e proposta da AIPEA (Guggenheim et al., 2006) para a classificação dos filosilicatos não-planares.

Tipo de Layer	Interlayer	Grupos	Carácter octaédrico	Espécies
1 : 1	Sem	Caulinita Serpentina	Di: Tri:	caulinita , haloisita, nacrita, dickita lizardita , berthierina, amesita, cronstedtita
	Sem	Pirofilita Talco	Di: Tri:	pirofilita , ferripyrophyllita talco , willemseita, kerolita, pimelita
	Sem ou	Esmectita	Di: Tri:	montmorilonitas , beidellita, nontronita saponita , hectorita, sauconita
1 : 2	com cátions	Vermiculita	Di: Tri:	vermiculita dioctaédrica vermiculita trioctaédrica
	hidratados	Micas (verdadeiras)	Di: Tri:	muscovita , celadonita, paragonita biotita , flogopita, annita, lepidolita
		Micas (quebradiças)	Di: Tri:	margarita, chernykhita clintonita, kinoshitalita, bityita, anandita
		Cloritas	Di: Tri: Di-Tri:	donbassita clinocloro, chamosita, nimita Cokeita, sudoita

3.2.2 Bentonitas

3.2.3.1 Histórico e conceito

Os povos antigos aprenderam muito cedo que materiais argilosos não serviam somente para fins cerâmicos. Existem registros de vários deles, principalmente egípcios, gregos e romanos, que já mineravam argilas do tipo montmorilonita para uso nas confecções de tintas, cosméticos e desengordurantes de utensílios domésticos e de roupas (Filho, 1973).

Ainda, segundo a citação anterior, no ano de 1888, na região Rock Creed, estado de Wyoming (EUA), foi descoberta uma nova variedade de argila, que possuía a capacidade de absorver grande quantidade de água, formando uma massa volumosa semelhante a uma

gelatina. Esta curiosa propriedade fez com que a argila fosse estudada detalhadamente, e em 1897, W. C. Knight publicou um estudo sobre este material, já denominado de bentonita, pois a ocorrência localizava-se próximo ao Forte Benton na região citada.

Sua descoberta nos Estados Unidos, país de acelerado desenvolvimento industrial, certamente contribuiu para que rapidamente fossem desenvolvidas várias aplicações, além de se tornar, em pouco tempo, o maior produtor mundial deste bem mineral, posição que ocupa até hoje.

Por falta de produtos naturais iguais ao americano, outros países passaram a extrair argilas diversas cujas propriedades se assemelhassem àquelas, e que após beneficiadas, eram vendidas também sob o nome de bentonita. Isto provocou uma vulgarização deste nome e fez com que até hoje o termo bentonita não defina rigorosamente qualquer relação com o rendimento, qualidade ou origem do material (Filho, 1973).

Sendo assim, pode-se dizer que o termo bentonita é, de uma forma geral, a designação dada a uma mistura de argilas esmectíticas, geralmente impura, de grãos muito finos (menores que 0,004 mm), constituída principalmente de montmorilonita, 60% a 80%, podendo conter outros argilominerais em menor proporção (illita e caulinita) além de quartzo, feldspatos, pirita e calcita. A sua cor pode variar de azul a amarelo conforme aumenta o grau de oxidação (Elzea & Murray, 1994).

Segundo Coelho & Santos (2007), a montmorilonita pertence ao grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência.

3.2.3.2 Gênese

As rochas efusivas (vulcânicas) podem evoluir para argilas montmoriloníticas, mais por influências de agentes externos (ambiente de deposição, intemperismo e intrusões hidrotermais no corpo da rocha matriz) do que devido sua composição. Assim é possível que sejam encontradas argilas formadas a partir de rochas básicas, ultrabásicas ou ácidas (Bateman, 1957).

Existem vários depósitos importantes, provenientes da transformação de materiais clásticos depositados em bacia de sedimentação rica em soluções alcalinas, são os casos de jazimentos provenientes da alteração de cinzas vulcânicas em ambiente marinho (bentonitas de Wyoming e Mississipi) ou laguno-lacustre (bentonitas do Marrocos), que são de pouca espessura, mas de grande extensão (Millot, 1964).

Ainda, conforme Millot (1964), outros depósitos são formados por ação do intemperismo, como é o caso das argilas residuais resultantes da alteração de feldspatos nos pegmatitos ou daqueles provenientes de materiais básicos, como as argilas Nontroníticas de Sacramento, MG. As rochas que deram origem as argilas foram parcialmente lixiviadas, permanecendo parte da água no local. Para que haja essa transformação é primordial a abundância de Si, Al e Álcalis nas rochas e/ou nas águas. Também pode haver transporte das argilas por água ou vento provocando concentração de certa importância. Estes depósitos são extremamente variáveis e alguns não passam de ocorrências sem valor, enquanto outros são grandes e poderão ser exploráveis economicamente.

Certas rochas como basaltos e diabásios podem sofrer lixiviação de soluções hidrotermais resultantes de intrusões graníticas posteriores que ocorram nas proximidades, resultando na formação de argilas bentoníticas. Provavelmente, este tipo de evolução é o responsável pela formação das argilas de Boa Vista e de todas aquelas encontradas nas proximidades do município de Campina Grande-PB (Gopinath *et al.*, 1981).

3.2.3.3 Composição química e características

A composição química e a fórmula da cela unitária da montmorilonita “teórica” ou extremo da série é $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+}_{10,67}$, onde M^{+1} é um cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a cela 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. O teor do cátion trocável, expresso em miliequivalentes do cátion por 100 g de argila, é chamado CTC – capacidade de troca de cátions (Coelho & Santos, 2007).

A Figura 3.5 mostra duas camadas sucessivas 2:1 de montmorilonita, cuja distância interplanar basal é da ordem de 15,4 Å. O cátion M^{+} ocupa o espaço interplanar das camadas 2:1 e pode estar anidro ou hidratado. Conforme a dimensão do cátion anidro e o número de moléculas de água coordenadas ao cátion, pode-se ter valores diferentes da distância interplanar basal (Coelho & Santos, 2007).

As esmectitas possuem como características principais o alto poder de inchamento (afastamento das camadas), até 20 vezes seu volume inicial, alta área de superfície (até 800 m²/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g e tixotropia. Estas

características conferem à bentonita propriedades bastante específicas, que têm justificado uma vasta gama de aplicações nos mais diversos segmentos (Luckham & Rossi, 1999).

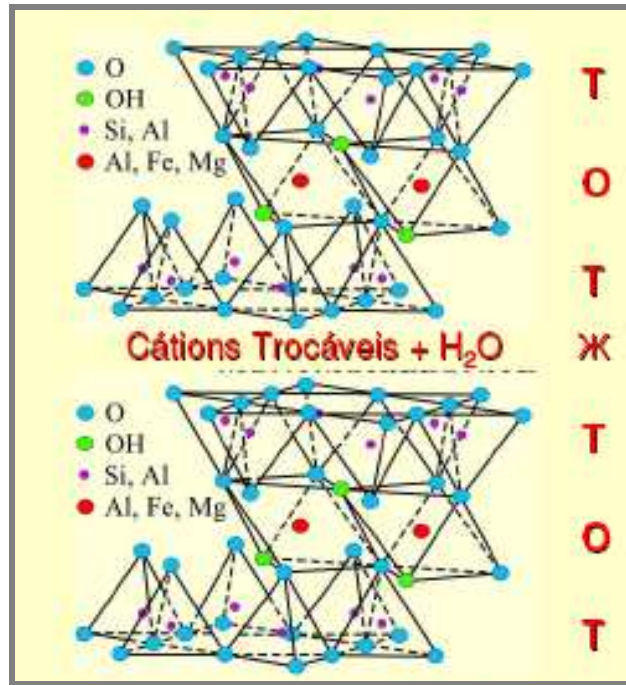


Figura 3.5 - Representação esquemática da estrutura da esmectita, (T) folha tetraédrica e (O) folha octaédrica.

A capacidade de inchamento das bentonitas depende de muitos fatores, tais como: natureza do cátion intercamada, carga lamelar, natureza dos sítios geradores de carga, interstratificação e presença de contaminantes (sais solúveis, substâncias orgânicas, etc.). De uma forma geral, o fator mais importante costuma ser a natureza do cátion intercalada. Se o íon sódio, que se hidrata muito facilmente, estiver presente em quantidades apreciáveis, a esmectita apresenta alta capacidade de inchamento, enquanto que se outros íons, como cálcio ou o potássio, forem predominantes, sua hidratação pouco intensa não permite uma grande separação das camadas (Darley & Gray, 1988).

As propriedades das bentonitas podem variar bastante, fazendo com que nem todas apresentem interesse comercial. Além disso, muitas bentonitas podem apresentar propriedades adequadas a um uso específico e inadequado para outros. A bentonita de Wyoming, por exemplo, é excelente para uso em fluidos de perfuração e fundição, mas é inadequada para descoramento de óleos ou fabricação de catalisadores. Por sua vez, algumas bentonitas do Mississippi são boas para uso em descoramento de óleos e fundição, mas não podem ser usadas em perfuração de poços. A causa destas diferenças de propriedades recai, em geral, sobre a composição da esmectita e a natureza de seus cátions trocáveis (Grim, 1968).

3.2.3.4 Oferta mundial

Em 2006 houve um acréscimo discreto (+0,85 %) na produção mundial de bentonita em relação ao ano anterior. Observa-se na Tabela 3.2 que apenas Alemanha, Estados Unidos e Turquia apresentaram retração entre os principais produtores mundiais. A abundância das reservas mundiais de bentonita torna impraticável a estimativa desse recurso. No Brasil, as reservas (medida + indicada) de bentonita perfazem, aproximadamente, 41,5 milhões de toneladas, das quais 81,5 % são relativas às reservas medidas. O Município de Quatro Barras no Estado do Paraná representa 40,3 % das reservas nacionais de argila bentonítica, seguido pelos Municípios de Boa Vista e Campina Grande, no Estado da Paraíba, com 31,4 % e em São Paulo, os Municípios de Taubaté, Tremembé e Jacareí, com 28,3 % (Brasil, 2006).

Tabela 3.2 - *Ranking* das maiores reservas e produções mundiais em 2006.

Discriminação	Reservas (10 ³ t)	Produção (t)		
		2005 ^(r)	2006 ^(p)	Δ%
Países	2006^(p)			
Brasil ⁽¹⁾	44.200	221.300	235.481	6,41
Alemanha ⁽²⁾	As reservas mundiais de bentonita são abundantes.	410.000	400.000	-2,44
Comunidade dos Estados Independentes (CEI) ⁽³⁾		750.000	800.000	6,67
Estados Unidos ⁽²⁾		4.710.000	4.620.000	-1,91
Espanha		150.000	150.000	0
Grécia ⁽³⁾		950.000	950.000	0
Itália		500.000	500.000	0
México		426.000	450.000	5,63
República Tcheca ⁽³⁾		200.000	200.000	0
Turquia		925.000	900.000	-2,70
Outros		2.450.000	2.610.000	6,53
TOTAL			11.700.000	11.800.000

Fontes: DNPM/DIDEM e *Mineral Commodity Summaries 2006 – United States Geological Survey* (USGS).
 Notas: (1) dado para reservas inclui as medidas e as indicadas e o dado para produção compreende apenas a bentonita beneficiada; (2) dado de produção substituído pelas vendas apuradas do produto; (3) dado de produção abarca apenas a bentonita bruta; (t) toneladas; (p) preliminar; (r) revisado; (...) não disponível; (Δ%) variação percentual em relação ao ano anterior.

3.2.3.5 Mercado brasileiro e sua produção

A produção de argila bentonítica bruta (*in natura*) em 2005 registrou acréscimo de 8.1 % em relação ao mesmo período do exercício anterior, totalizando 463.000 t. A Paraíba é o principal estado produtor de bentonita, com 91.4 % da produção nacional, seguido por São Paulo com 8.6 %. No decorrer do período, as empresas nacionais comercializaram no mercado doméstico, aproximadamente, 283.000 t de bentonita bruta gerando uma receita de,

aproximadamente, R\$ 4.0 milhões. Na Tabela 3.3 é possível observar a situação do mercado brasileiro de bentonita no período de 2004 a 2006 (Brasil, 2006).

Em 2007, a produção estimada de bentonita bruta no Brasil atingiu 329.647 t. O estado da Paraíba produziu 88,5 % de toda a bentonita bruta brasileira, seguido por São Paulo com 7,3 %, Bahia com 3,9 %, e Paraná, com apenas 0,2 %. Oficialmente, 14 empresas exploram argilas bentonitas no país. No ano de 2007 houve uma diminuição de 21 % na produção de bentonita bruta no Brasil em relação a 2006, resultado da paralisação da lavra, por razões técnicas e econômicas, de 2 empresas localizadas em Boa Vista/PB (Brasil, 2008).

Os dados preliminares relativos ao consumo estimado de bentonita bruta no Brasil, no ano de 2007, indicaram a seguinte distribuição de aplicações: extração de petróleo/gás (54 %) e pelotização (46 %). As finalidades industriais para a bentonita beneficiada (moída e seca) distribuíram-se entre graxas e lubrificantes com 78,7 %, fertilizantes com 11,1 %, óleos comestíveis com 7,7 % e fundição com 2,4 %. Os usos industriais da bentonita ativada (sódica) distribuíram-se entre pelotização de minério de ferro com 63 %, fundição com 19,7 %, ração animal com 11,6 %, extração de petróleo e gás com 5,5 % e outros produtos químicos com 0,2 %.

Tabela 3.3 - Principais Estatísticas – Brasil.

Discriminação			2004 ^(r)	2005 ^(r)	2006 ^(p)
Produção	Bruta (R.O.M.)	t	432.224	459.679	419.214
	Comercializada Bruta	t	217.912	286.190	156.464
	Beneficiada	t	227.126	221.300	235.481
	Comercializada Beneficiada	t	225.807	214.543	217.553
Importação	Bens Primários NCM's 25081000 e 25082000	t	115.508	170.018	139.647
		10 ³ US\$-FOB	10.642	13.363	12.656
	Semimanufaturados NCM 38029030	t	895	873	2.529
		10 ³ US\$-FOB	234	248	710
Manufaturados NCM 38029020	t	1.061	1.649	2.190	
	10 ³ US\$-FOB	1.225	1.244	2.675	
Exportação	Bens Primários NCM's 25081000 e 25082000	t	3.420	4.320	5.537
		10 ³ US\$-FOB	1.332	1.593	2.446
	Manufaturados NCM 38029020	t	177	54	24
		10 ³ US\$-FOB	28	89	8
Consumo Aparente⁽¹⁾	Bruta	t	330.000	451.888	290.574
	Beneficiada	t	227.586	217.011	222.248
Preços Médios⁽²⁾	<i>In natura</i>	R\$/t	9.68	14.09	15.65
	Moída Seca	R\$/t	209.58	240.71	237.43
	Ativada	R\$/t	288.42	348.77	369.85

Fontes: DNPM/DIDEM. SECEX-MDIC. Notas: (1) Produção comercializada + Importação – Exportação. (2) Preço médio nominal informado pelas empresas; (p) Preliminar; (r) Revisado; (R.O.M.) – *Run of Mine*; (NCM) Nomenclatura Comum do MERCOSUL.

3.3 PILARIZAÇÃO DE ARGILOMINERAIS

3.3.1 Conceito de pilarização

O termo “pilarização” é sempre associado com a formação e preparação de materiais microporosos cataliticamente ativos, tanto que argilas pilarizadas (PILC) são publicadas em revistas consagradas de catálise e materiais porosos.

Argilas pilarizadas são materiais que possuem porosidade permanente, obtida através da introdução de compostos químicos que funcionam como pilares de dimensão molecular entre as lamelas da argila, mantendo-as afastadas e dando origem aos microporos. Os compostos químicos que funcionam como suportes ou pilares moleculares entre as lamelas da argila são denominados agentes pilarizantes. A simples introdução do agente pilarizante por troca iônica, como mostrado na Figura 3.6, dá origem às argilas intercaladas. O processo de calcinação que se segue elimina a água presente entre as lamelas produzindo a microporosidade característica das argilas pilarizadas (LUNA e SCHUCHARDT, 1998).

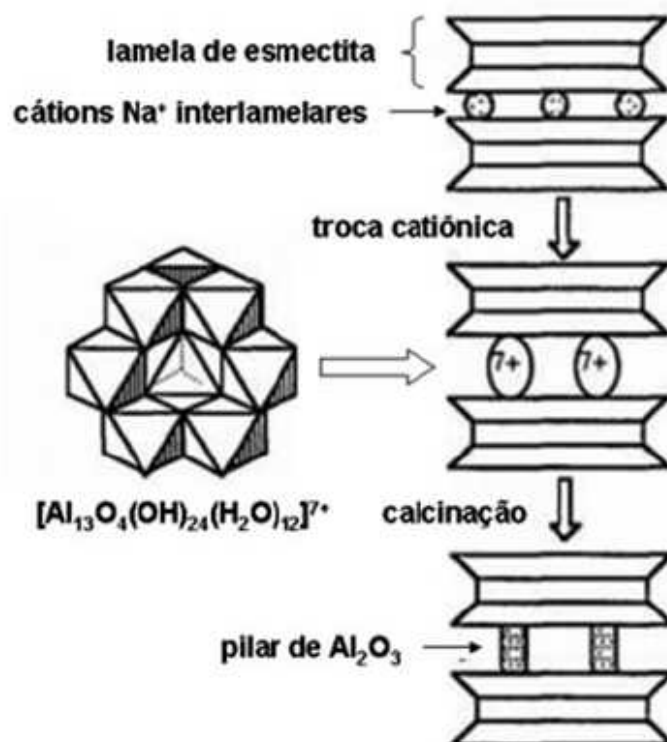


Figura 3.6 - Representação esquemática do processo de pilarização.

O objetivo do processo de pilarização é conferir microporosidade ao sistema, criando materiais contendo poros de dimensões complementares aos das zeólitas, ou seja, maiores que

7 e menores que 20 Å. Isso pode ser obtido simplesmente combinando-se uma esmectita com carga negativa baixa com um agente pilarizante catiônico de alta carga. Dessa forma, se os agentes pilarizantes estiverem distribuídos de maneira homogênea sobre a superfície das lamelas, um sistema de canais bidimensionais será criado. Também é necessário que a lamela de argila seja rígida e não se curve; que a adsorção de agentes pilarizantes na superfície externa seja desprezível, e que todas as lamelas de argila estejam pilarizadas.

O processo de pilarização de argilas é um método bastante usado em catálise heterogênea. É necessário que o material de partida seja uma esmectita que possui propriedades de inchamento e troca iônica, essenciais para esse processo. Elas possuem, geralmente, altas áreas superficiais (50 a 200 m².g⁻¹), grandes volumes de poro e tamanhos de poro ajustáveis, além de fornecerem acidez superficial forte e pilares de óxidos metálicos cataliticamente ativos. As argilas pilarizadas são catalisadores hidrotermicamente menos estáveis que as zeólitas, mas podem possuir poros maiores, favorecendo reações de moléculas mais volumosas (TEIXEIRA-NETO, 2009).

3.3.2 Breve histórico

Em 1955, Barrer & MacLeod sintetizaram a primeira argila pilarizada, criando uma nova classe de materiais porosos que poderiam vir a ser usados como catalisadores heterogêneos. Com a crise mundial de petróleo iniciada em 1973, intensificou-se o interesse por materiais potencialmente aplicáveis no craqueamento de petróleo que apresentassem poros maiores do que os das zeólitas então conhecidas. Houve, então, um grande esforço no sentido de sintetizar argilas pilarizadas termicamente resistentes. No início da década de 90, o foco de atenção passou a ser as recém-descobertas peneiras moleculares mesoporosas (Kresge *et al.*, 1992). No entanto, o interesse pela síntese de argilas pilarizadas e seu uso em catálise continua existindo (LUNA e SCHUCHARDT. 1998)

3.3.3 Agentes Pilarizantes

Os pioneiros na pilarização de argilas utilizaram aminas, de primárias a quaternárias, como agentes pilarizantes (Barrer & McLeod. 1955). No entanto, moléculas orgânicas não se mostraram resistentes às altas temperaturas necessárias nos processos catalíticos. Triquelatos de metais de transição, como M(o-fenantrolina) ou M(2.2'-bipiridina) (M= metal de

transição) foram usados como agentes pilarizantes, mas sofrem do mesmo problema de estabilidade térmica limitada (Warburton, 1988). Complexos organometálicos, clusters metálicos, cátions de fluorohidroxialumínio, cloreto de zirconila e óxidos de metais também mereceram atenção. Óxidos como SiO_2 ou Al_2O_3 podem ser intercalados diretamente na forma de sóis. No entanto, a maior parte dos trabalhos encontrados na literatura trata da introdução de polioxocátions, principalmente de alumínio, zircônio, ferro, cromo e titânio como agentes pilarizantes (GUERRA et al., 2006a, 2006b, 2007). Essas espécies catiônicas, além de serem relativamente estáveis termicamente e hidrotermicamente, também podem atuar como centros cataliticamente ativos.

3.3.4 Síntese de argilas pilarizadas

O processo de preparação de uma argila pilarizada está resumido nos seguintes passos: inchamento da esmectita com água; troca dos cátions interlamelares por complexos metálicos oligoméricos ou poliméricos parcialmente hidratados; secagem e calcinação para transformação dos precursores polioxocátions em pilares de óxido metálico. Nessa última etapa, os pilares óxidos se ligam covalentemente às folhas tetraédricas da argila, mantendo-as separadas permanentemente (TEIXEIRA-NETO, 2009).

Os polioxocátions (agentes pilarizantes), são comumente constituídos por complexos de metais como alumínio, cromo, ferro, titânio e zircônio. Os pilares podem ser constituídos por uma única espécie de óxido metálico ou por combinação de dois ou mais óxidos. Um diagrama que esquematiza um dos tipos mais comuns de pilarização de argilas do tipo esmectita, com pilares de alumina, pode ser visto na Figura 3.6. O agente pilarizante usado é um cluster de alumínio (íon de Keggin) que, após o processo de calcinação, é transformado em óxido de alumínio, com a liberação de H^+ e água.

A acidez das argilas pilarizadas é um fator muito importante a ser considerado para a sua aplicação catalítica e, portanto, tanto a escolha da argila de partida quanto a do tipo de pilar a ser preparado devem ser levados em conta a depender do tipo de reação em que o catalisador será usado.

3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, em suas superfícies, substâncias existentes em soluções ou gases (Gomide, 1988).

Para um melhor entendimento do fenômeno de adsorção faz-se necessário adotarmos a seguinte nomenclatura: adsorvente, o sólido onde ocorre a adsorção; adsorbato, o(s) componente(s) adsorvido(s) pelo sólido; e adsortivo, que representa(m) a(s) espécie(s) que compõe(m) a fase do fluido que podem ser adsorvidas (Sing, 1984).

Vários fatores internos e externos ao adsorvente interferem diretamente no processo de adsorção. Dentre eles, citam-se (Ruthven, 1984):

- Área superficial do adsorvente: uma área superficial específica grande é preferível por aumentar a capacidade de adsorção, mas a criação de uma área superficial interna grande em volume limitado inevitavelmente provoca o aparecimento de grande número de poros de tamanho pequeno em superfície de adsorção. O tamanho do microporo determina a capacidade das moléculas de soluto de acessá-lo, de tal modo que a distribuição de tamanho do poro é outra propriedade importante para a caracterização de adsorvidade de adsorventes;

- Temperatura: normalmente, as etapas de adsorção são exotérmicas. Assim sendo, o aumento da temperatura diminui o grau de adsorção. As alterações na entalpia de adsorção são, em geral, da ordem dos calores de condensação, e assim, variações reduzidas de temperatura não alteram significativamente o processo de adsorção;

- pH: o pH da solução onde se encontra o soluto pode influenciar o grau de adsorção, visto que íons hidrogênio e hidróxido podem ser fortemente adsorvidos, e a adsorção de outros íons é grandemente influenciada pelo pH. Uma vez que a adsorção ocorre devido às forças intermoleculares, a presença de íons na solução exerce influência direta na adsorção;

- Múltiplos solutos: diferentes solutos presentes na solução podem aumentar mutuamente a adsorção, agir relativamente independentes ou interferir um com o outro;

- Natureza do adsorvente e do soluto: as características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato influenciam grandemente na taxa e na capacidade de adsorção, pois sua solubilidade será de grande relevância, assim como o número de compostos a serem adsorvidos;

- Polaridade: a polaridade superficial corresponde a afinidade com substâncias polares tais como a água. Adsorventes polares são chamados hidrofílicos, enquanto os não-polares são hidrofóbicos. Adsorventes como o carvão são tipicamente não polares.

A regeneração (dessorção) é uma etapa muito importante no processo global. Em primeiro lugar, permite a recuperação de adsorbatos em processos de separação onde eles são valiosos; em segundo, permite recuperar o adsorvente para ser reutilizado.

3.4.1 Tipos de adsorção

Há dois tipos de adsorção: adsorção física ou fisiossorção e adsorção química ou quimiossorção.

a) Adsorção física: ocorre entre a superfície sólida e as moléculas do adsorbato, onde as interações são devido às forças de van der Waals entre moléculas: são, portanto, forças relativamente fracas e o processo pode ser revertido mais facilmente. O calor de adsorção é geralmente baixo (entre 2 e 6 kcal/mol). As moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície e não se limita apenas a uma camada. O equilíbrio é alcançado em menor tempo que na adsorção química (Ciola, 1981).

b) Adsorção química: o adsorbato é fixado mais fortemente à superfície do adsorvente e admite-se que há combinação das espécies a serem adsorvidas com a superfície do sólido através de interações fortes (ligações iônicas ou covalentes polar). O calor de adsorção é mais alto que na adsorção física (geralmente acima de 20 kcal/mol). As moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície e dirigem-se para os centros ativos. Geralmente, envolvem apenas a primeira camada. A adsorção química pode ser ativada ou não-ativada (Ciola, 1981). É dita ativada quando a taxa de adsorção varia com a temperatura segundo equação semelhante à de Arrhenius e não-ativada quando a taxa de ativação é muito pequena e a adsorção ocorre rapidamente (Peruch, 1997).

3.4.2 Cinética de Adsorção

O estudo da velocidade de adsorção de metais em soluções aquosas através de sólidos porosos é de extrema importância quando se deseja avaliar a eficiência de adsorventes para serem utilizados em tratamento de água e efluentes. O mecanismo de adsorção de metais em sólidos porosos pode envolver as seguintes etapas:

- 1 – Difusão dos íons da fase líquida para a superfície externa do adsorvente.
- 2 – Adsorção dos íons metálicos na superfície externa.

3 – Migração dos íons no poro.

4 – Interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis.

A velocidade de adsorção pode ser controlada por uma ou mais das etapas descritas (Ciola, 1981). Vários estudos encontrados citados na literatura descrevem o comportamento da difusão do adsorbato no processo de adsorção que ocorre em duas etapas: 1^a difusão rápida que ocorre na camada limite, a qual é de grande importância na adsorção de gases e vapores sobre os sólidos. 2^a difusão dos solutos dentro dos poros e capilares da estrutura dos adsorventes, que ocorre em velocidade menor que a primeira devido a resistência interna à difusão. Em soluções aquosas esta etapa geralmente domina o processo de transferência de massa (McCabe *et al.*, 1993).

É reportado por diversos autores que, em geral, a cinética de adsorção é rápida inicialmente, em virtude da adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma lenta etapa de adsorção na superfície interna do adsorvente. Se o adsorvente tem baixa microporosidade, não acessível às moléculas de soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorventes com grande volume de microporos.

3.4.3 Isotermas de Adsorção

Enquanto o processo de adsorção acontece, ocorre uma distribuição de soluto, entre as duas fases, que pode ser medida em função da concentração e natureza do soluto, natureza da solução, entre outros. A isoterma de adsorção é a maneira pela qual se expressa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de peso do adsorvente (q_e), como função da concentração de soluto remanescente na solução no equilíbrio (C_e). Normalmente, a quantidade de material adsorvido por unidade de peso de adsorvente aumenta com o aumento da concentração, embora não diretamente (Ruthven, 1984).

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração da fase fluida e a concentração das partículas do adsorvente a uma dada temperatura. Para gases, a concentração é usualmente dada em porcentagem molar ou como uma pressão parcial. Para líquidos, a concentração é freqüentemente expressa em unidades de massa, tal como partes por milhão. A concentração do adsorbato no sólido é dada como massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente original. A isoterma linear passa através da origem e a quantidade adsorvida é proporcional a concentração no fluido. As isotermas que são convexas para cima são chamadas favoráveis porque uma carga de sólido relativamente alta pode ser obtida em

baixa concentração no fluido. Por exemplo, na isoterma de Langmuir, $q_e = bKCe/(1+KCe)$, onde C_e é a concentração no fluido e b e K são constantes, é do tipo favorável, quando $KC \gg 1$ a isoterma é fortemente favorável, e quando $KC \ll 1$ a isoterma é quase linear. Assim, a isoterma de Langmuir, que tem uma simples base teórica não mostra um bom ajuste para muitos sistemas de adsorção física. A equação de Freundlich, $q_e = KCe^{1/n}$, onde $n < 1$, é um melhor ajuste, principalmente, para adsorção de líquidos (McCabe *et al*, 1985).

Em processos industriais que utilizam fase líquida, o sistema opera com o adsorvente saturado ou muito próximo da capacidade de saturação do adsorvente (Ruthven, 1984). As funções mais utilizadas para descrever os dados experimentais de uma isoterma são: Langmuir e Freundlich (aplicável à adsorção química e física).

3.4.4 Considerações sobre o Cobre

O cobre existe na natureza na forma mono e bivalente. Na crosta terrestre, sua abundância crustal é de cerca de 0.007 %. Na natureza ele ocorre às vezes de forma pura, mas geralmente como mineral (por exemplo, a calcopirita, $CuFeS_2$). Os solos contêm em média 2 a 100 mg de cobre por kg de matéria seca. Em áreas agrícolas de cultivo de lúpulo e uva, o teor de cobre no solo é consideravelmente maior (até 580 mg/kg), devido ao uso prolongado de agentes de proteção de plantas contendo cobre (Maruyama, 1975).

Do total de cobre produzido, 50 % é utilizado na indústria eletrolítica, e 40 % para a produção de ligas contendo cobre. Óxido de cobre é adicionado à tintas de pinturas para cascos de navios (cores “anti-fouling”) (Batalha & Parlatore, 1977). O cobre chega às águas de superfície principalmente através de efluentes industriais.

Na água do mar, encontram-se, em média, concentrações de cobre entre 1 e 5 $\mu\text{g/L}$. O cobre, como todos os metais, acumula-se no sedimento e pode ser resolubilizado através da formação de complexos. É altamente tóxico para os peixes. A toxicidade aumenta na presença de cádmio, zinco ou mercúrio. O sulfato de cobre têm efeito algicida a partir de 0.1 mg/L (Parey, 1999).

O cobre é um elemento-traço essencial para todos os seres vivos. No homem, ele participa na formação de hemácias e de leucócitos e é componente de muitas enzimas. Em caso de deficiência de cobre, foram observadas freqüentemente anemias e distúrbios de crescimento. Por outro lado, um excesso de cobre pode provocar reações ao homem e ao animal. No homem, envenenamentos por cobre são raros (doenças de Wilson), já que a

ingestão oral provoca vômitos. A inalação de vapores de cobre pode provocar a febre metálica. Após exposição de uma hora, 5 mg/L de nitrato de cobre têm efeito letal sobre trutas arco-íris. O sulfato de cobre provoca efeitos nocivos em cianobactérias a partir de 1 µg/L (Parey, 1999).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As análises de Difração de Raios X (DRX), Análises Termogravimétrica e Termogravimétrica (ATD/TG), Espectroscopia na Região do Infravermelho (EIV), Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e algumas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas nos Laboratórios pertencentes ao Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (IG/UFPA); as análises de Área Superficial Específica (ASE) e Volume Total de Poros (VTP) no Laboratório de Catálise e Oleoquímica pertencente ao Instituto de Ciências Exatas e Naturais (ICEN/UFPA); Pontencial de Carga Zero (PCZ) no Laboratório de Química de Interface da Universidade do Rio de Janeiro (UFRJ); Espectroscopia Mössbauer (EM), na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) e as análises de Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP) e algumas de MEV no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), assim como a classificação granulométrica.

Os experimentos de pilarização e adsorção foram desenvolvidos no Laboratório de Análises Química do IG/UFPA e as medidas de concentração de Cu^{2+} dos testes de adsorção foram realizadas no Laboratório de Físico-Química do SEMA (Seção de Meio Ambiente) pertencente ao Instituto Evandro Chagas.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Origem do Material de Estudo

O material utilizado, no desenvolvimento deste trabalho, é proveniente de um afloramento de basalto intemperizado da Formação Mosquito, (Coordenadas 06°25'12'' S 46°10'52'' W), situado as margens da Rodovia (MA 006), município de Formosa da Serra Negra, sul do Maranhão (Figura 4.1).

A amostragem foi realizada pelo orientador desta dissertação, durante trabalhos de campo da disciplina Estágio de Campo I, do curso de graduação em Geologia da UFPA (II semestre de 2007). Trata-se de saprólito de basalto amigdaloidal, com mais de dois metros de espessura, intercalado com níveis de arenitos associados a esta unidade ou a Formação Corda (Figura 4.2).

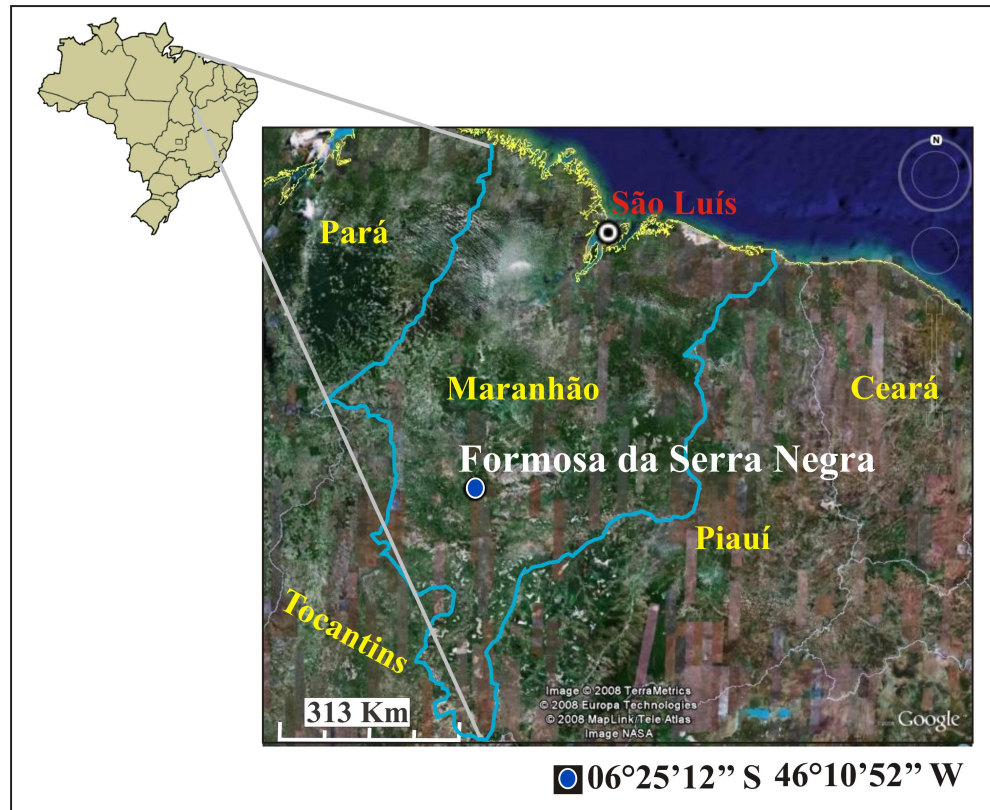


Figura 4.1– Localização da área de coleta (Fonte: Google Earth).



Figura 4.2 – Perfil do depósito de coleta do material, as margens da Rodovia (MA 006).

Na descrição de campo, o material recebeu as seguintes características: coloração marrom avermelhada, maciço, afanítico, com textura argilosa (presença de argilominerais), destacando uma possível predominância de esmectita, e ainda, amígdalas preenchidas por

minerais esbranquiçados, interpretados como sendo, originalmente, zeólitas, e que agora encontram-se caulinizados (Figura 4.3).



Figura 4.3 - Saprólito basáltico amigdaloidal.

Já com os primeiros levantamentos de campo e primeiras análises laboratoriais (por difração de raios X), constatou-se que esse material apresenta mineralogia, a base de esmectitas, e magnitude importante do ponto de vista tecnológico, o que levou-se a denominá-lo de **bentonita Formosa**, nome que faz menção ao seu lugar de ocorrência e a uma esmectita com potencial de aproveitamento econômico.

4.1.2 Origem das Amostras de Referência

Quatro amostras de bentonitas comerciais, duas brasileiras e duas norte americanas foram utilizadas como padrões de referência no estudo de caracterização tecnológica da bentonita Formosa, descritas a seguir.

4.1.2.1 Bentonitas do Brasil

As amostras Chocolate e Bofe são provenientes do município de Boa Vista, estado da Paraíba, e foram adquiridas na forma *in natura* de uma mineradora que as exploram. Ambas

pertencem ao mesmo jazimento, Mina Bravo, e suas denominações fazem menção as cores por elas apresentadas.

4.1.2.2 Bentonitas dos Estados Unidos

As amostras SWy-2 e SAz-1 são padrões internacionais de bentonitas, e foram adquiridas do Banco de Padrões da CMS (Clay Minerals Society). A SWy-2 é proveniente do estado de Wyoming, sendo uma das poucas no mundo classificada como argila especial, por ser uma montmorillonita naturalmente sódica. A SAz-1 é uma bentonita cálcica proveniente da mina Cheto, estado do Arizona.

Tais denominações referem-se ao local de ocorrência. Toda a caracterização química e mineralógica destas e de outras argilas do Banco de Padrões da CMS está publicada em um número especial da revista *Clays and Clay Minerals*, vol. 49, No 5, de 2001.

4.1.3 Nomenclatura adotada

Os nomes das amostras, a origem, cor e os códigos adotados neste trabalho estão indicados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Especificações das amostras.

Nome da amostra	Origem	Código	Cor
bentonita Formosa	Maranhão-BR	BF	Marrom avermelhado
bentonita Chocolate	Paraíba-BR	BC	Marrom
bentonita Bofe	Paraíba-BR	BB	Bege
bentonita SW _y -2	Wyoming-EUA	BW	Cinza
bentonita SA _z -1	Arizona-EUA	BA	Cinza

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Separação dos Componentes da bentonita Formosa

A bentonita Formosa apresenta dois componentes principais, macroscopicamente identificáveis, são eles: a matriz, de cor marrom avermelhada, que compreende a maior parte da rocha e as amígdalas, de cor predominantemente branca, esporadicamente verde escura, espalhadas aleatoriamente por toda a matriz (Figura 4.4).

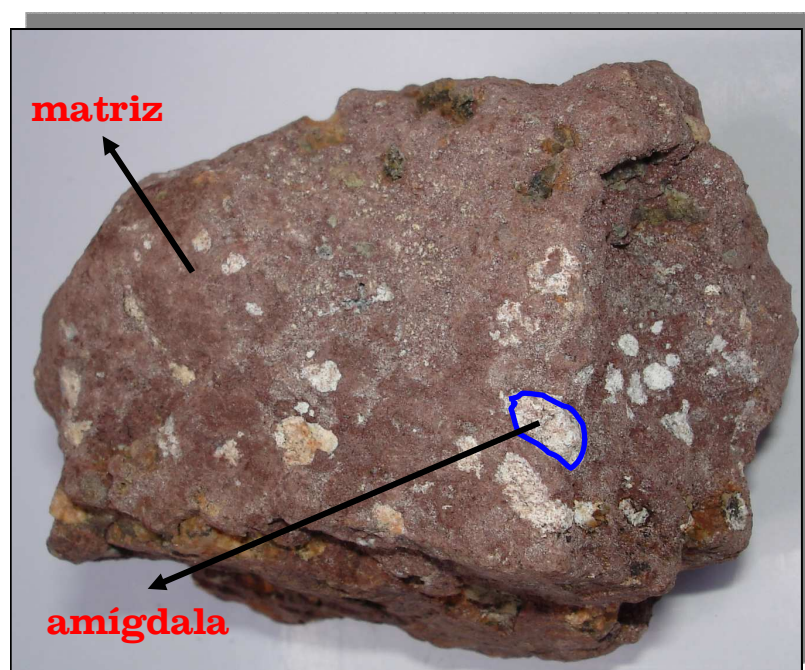


Figura 4.4 - Componentes da bentonita Formosa (matriz e amígdala).

Os componentes foram separados pelo método de catação, sendo algumas vezes necessário o uso de lupa na separação das amígdalas.

4.2.2 Preparação da Amostra Representativa

Uma quantidade de 4 kg de bentonita Formosa foi britada em britador de mandíbulas RETSCH, modelo BB2. Em seguida, moída em moinho orbital (Shatter Box) HGHERZOG, modelo HSM100, e classificada abaixo de 0,15 mm (100 mesh) em peneiramento manual. O material retido nesta peneira foi novamente submetido ao moinho até que a totalidade da amostra passasse por esta. O quarteamento foi realizado segundo método de pilha alongada,

garantindo homogeneização e obtenção de alíquotas de 1Kg. Em seguida, uma das alíquotas de 1 Kg foi quarteada, segundo o método de pilha cônica, obtendo-se alíquotas de 250 g.

As amostras de referência foram moídas em almofariz e também foram classificadas em peneiras de 100 mesh.

4.2.3 Fracionamento

O fracionamento da bentonita Formosa foi feito a partir de 500 g da amostra representativa, que foi dispersa em 1 L de água deionizada em banho de ultra-som por 30 min. Após a dispersão, realizou-se o fracionamento em cinco faixas granulométricas: grossa1 ($\emptyset > 75 \mu\text{m}$), grossa2 ($\emptyset > 20 \mu\text{m}$), intermediária ($5 < \emptyset < 20 \mu\text{m}$), fina1 ($\emptyset < 5 \mu\text{m}$) e fina2 ($\emptyset < 2 \mu\text{m}$), com o emprego de classificação em peneiramento a úmido (75 e 20 μm) e sedimentação gravitacional por 24 e 96 h (5, 2 e intermediário 5-20 μm). As frações obtidas foram denominadas: BFG1 (grossa1), BFG2 (grossa2), BFI (intermediária), BFF1 (fina1) e BFF2 (fina2). Estes procedimentos e as análises realizadas em cada amostra gerada estão dispostos no fluxograma da Figura 4.5.

4.2.4 Caracterização

4.2.4.1 Análise Química

Foram utilizadas técnicas gravimétricas para determinação de perda de massa: a 110 °C, determinação de umidade, e a 1100 °C, determinação de perda ao fogo (amostra previamente seca). Foi utilizada a Fluorescência de raios X (FRX) para a determinação dos teores de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, K₂O, Na₂O, TiO₂, MnO e P₂O₅.

As análises foram realizadas em Espectrômetro Axios-Minerals, da PANalytical, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) com máximo nível de potência 2,4 KW e amostra no modo de pastilha fundida (1 g de amostra para 8 g de metaborato de lítio), utilizando o programa IQ+, também da PANalytical.

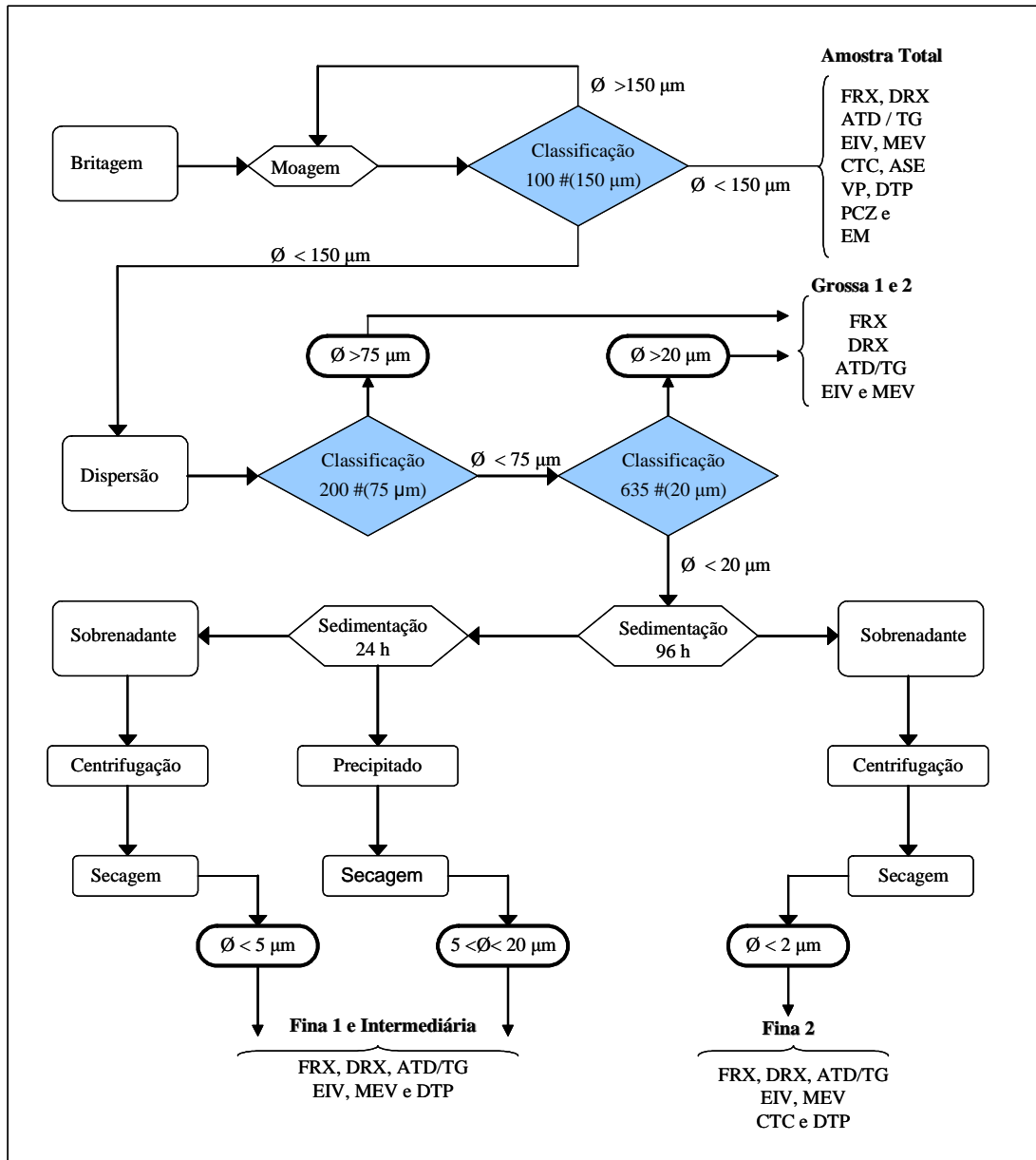


Figura 4.5 - Fluxograma dos procedimentos de fracionamento.

4.2.4.2 Difração de Raios X (DRX)

As análises foram realizadas em difratômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (θ/θ), tubos de raios X cerâmico e anodo de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00 com foco fino longo (2200 W- 60 kV), filtro $K\beta$ de níquel. As condições instrumentais utilizadas foram:

- Método do pó total

Varredura de 2 a 52° em 2 θ , voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, tamanho do passo 0,02° em 2 θ e tempo/passo de 60 s, fenda divergente de 1/8° e anti-espalhamento de 1/4°; máscara de 10 mm; amostra em movimentação circular com frequência de 1 rotação/s.

- Método de orientação em lâmina de vidro

Varredura de 3 a 35° em 2 θ ; voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA; tamanho do passo de 0,02° em 2 θ e tempo/passo de 10s; fenda divergente de 1/8° e anti-espalhamento de 1/4°; máscara de 10 mm; amostra em Spinner parado.

4.2.4.3 Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

As medidas foram feitas em um equipamento modelo PL Thermal Science com analisador térmico simultâneo STA1000/1500, da Stanton Redcroft Ltda, com forno cilíndrico vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, utilizando uma faixa de temperatura entre a ambiente e 1100 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min e alumina calcinada como referência.

4.2.4.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (EIV)

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR 1760X, região espectral de 4000-400 cm⁻¹ a 100 scans com resolução de 4 cm⁻¹ e amostra preparada em pastilha com KBr (1 mg de amostra para 200 mg de KBr).

4.2.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas por um MEV modelo LEO-1430, sendo as condições de análises para as imagens de elétrons secundários: corrente do feixe de elétrons = 90 μ A, voltagem de aceleração constante = 20 kv, distância de trabalho = 10 mm.

4.2.4.6 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Foi usado o método do azul de metileno para determinar as CTCs das bentonitas BF, BC, BB, BW e BA (amostra total) e o método do acetato de amônio para determinar as CTCs parciais e total da fração argila da bentonita Formosa (BFF2).

- Método Azul de Metileno (Hang & Brindley, 1970)

1) Preparação da Solução de Azul de Metileno

Pesou-se 3,700 g de azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3SCl$ – Cloreto de tetrametilitionina) e o dissolveu em 1 L de água deionizada. Como algumas partículas de azul de metileno são muito difíceis de serem dissolvidas, a solução foi filtrada.

2) Determinação da Concentração de Azul de Metileno

Juntou-se 50 mL a 0,1 N de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em 100 mL de solução (0,37 g/100 mL) de azul de metileno. Essa mistura foi aquecida até 75 °C durante 5 minutos, depois de esfriar ela foi filtrada em cadinho de Gooch previamente tarado.

O precipitado foi lavado com solução 0,1 N de dicromato de potássio, depois em solução 0,02 N de dicromato de potássio e, finalmente, com alguns mL de água destilada. Esse material foi seco a 105 °C, esfriado em dessecador e depois pesado. Cada grama do precipitado equivale a 0,8151 g de azul de metileno anidro.

$$\text{Concentração}_{\text{azul de metileno}} = (\text{peso do precipitado} \times 0,8151 \times 100) / (100 \times 319,90)$$

3) Determinação da Capacidade de Troca Catiônica

Colocou-se em um erlenmeyer de 500 mL ~ 0,5 g de amostra seca, com granulometria inferior à 325 mesh. Adicionou-se 300 mL de água deionizada e ajustou-se o pH para 3,5 com adição de HCl (0,1 M). Essa suspensão foi agitada em um agitador magnético por 5 min e a partir daí ela foi titulada com solução de azul de metileno contida em uma bureta.

A solução de azul de metileno é adicionada de 1 em 1 mL, sendo que após cada adição, a suspensão volta a ser agitada por mais 5min. Com o auxílio de uma baqueta de vidro,

pinga-se uma gota da suspensão em um papel de filtro Whatman nº 50, prosseguindo até que uma leve coloração esverdeada apareça ao redor do círculo.

Quando aparecer esse anel esverdeado, agita-se por mais 5 min e pinga-se uma nova gota no papel de filtro. Se o anel esverdeado persistir está alcançado o ponto de viragem.

$$CTC = (\text{Volume}_{\text{azul de metileno}} \times \text{Concentração}_{\text{azul de metileno}} \times 100) / (\text{Massa da amostra})$$

unidade expressa em: meq/ g de argila

- Método Acetato de Amônio (Salerno & Mendioroz, 2002)

Durante 5 dias, 1 g de BFF2 foi mantida em 100 mL de solução de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (1 M), realizando trocas diárias desta solução para propiciar a troca dos cátions interlamelares por cátion amônio. A cada 24 h a amostra era centrifugada (5000 rpm por 7 min) e os sobrenadantes acumulados em um mesmo recipiente, de onde foi retirado a amostra para análise dos cátions (Na, K, Ca e Mg) por ICP-OES (VARIAN/Vista – MPX) . As concentrações foram expressas em meq/g de argila.

4.2.4.7 Área Superficial Específica (ASE) e Volume Total de Poros (VTP)

A área superficial específica e o volume total de poros foram obtidos a partir de medidas de adsorção de N_2 à 77 K usando analisador QUANTACHROME/Nova – 1200. Através dessas medidas foram obtidas as isotermas de adsorção – dessorção, a partir das quais foram calculados os valores de ASE pelo método BET (Brunauer – Emmett – Teller) e VTP pelo método BJH (Barrett – Joyner – Halenda).

Antes das medidas de adsorção, as amostras passaram por pré-tratamento térmico de 250 °C por 2 h.

4.2.4.8 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Foi utilizado o equipamento MATEC-ESA 8000, que utiliza a técnica ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude) para as medidas de potencial zeta versus pH.

4.2.4.9 Distribuição do Tamanho de Partícula (DTP)

As DTPs foram obtidas por medidas de espalhamento de luz em equipamento MASTERSIZE-2000 MALVERN. Os parâmetros utilizados foram: modelo de partícula esférica, rotação 1700 rpm, volume dispersante 700 mL, índice de refração do dispersante (água) = 1.330, faixa de tamanho medido 0.1 a 1000 μm , tempo de agitação 20 min, obscuração de 13 %, realização de 5 medidas (intervalo de 5 s) para obtenção de uma média.

Para as frações finas, usou-se a teoria de Mie, onde considerou-se o índice de refração da partícula o da montmorillonita (1.560).

Já para as frações grossas, usou-se a teoria de Fraunhofer, que é mais adequada para tamanhos de partículas grandes. Nessa o índice de refração da partícula foi desconsiderado.

Avaliou-se ainda as mesmas amostras nas condições descritas acima com acréscimo do dispersante hexametáfosfato de sódio na concentração de 0,05 %.

4.2.4.10 Espectroscopia Mössbauer (EM)

Os espectros Mössbauer foram obtidos a temperatura ambiente em um espectrômetro operando com aceleração constante e um sinal de referência triangular.

4.2.5 Processo de Pilarização da bentonita Formosa com poliidroxicátion de alumínio (íon de Keggin)

O método de pilarização adotado neste trabalho foi o *ex situ*, que consiste basicamente em três etapas: preparação da solução pilarizante, tratamento da argila (em suspensão diluída) com a solução pilarizante (intercalação) e calcinação do material sólido obtido.

- Preparação da solução pilarizante

A solução pilarizante foi preparada pela adição lenta de NaOH (0,2 M) a uma solução $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,2 M) até uma razão final de OH/Al igual a 2, sob agitação magnética contínua durante 2 h à temperatura ambiente. A solução resultante foi exposta a ondas de ultrassom por 15 min e envelhecida durante 24 h a temperatura ambiente.

- Intercalação e pilarização da bentonita Formosa

A solução pilarizante foi misturada à suspensão de argila a 1 % (m/v) em quantidade equivalente a relação de 15 meq Al/ g de bentonita Formosa, durante 10 min a uma temperatura de 100 °C, sob agitação mecânica contínua e aquecimento em um sistema controlado de acordo com o mostrado na Figura 4.6.

Depois da intercalação, resfriou-se o reator colocando-o em contato com um fluxo de água a 25 °C. Em seguida, a mistura foi centrifugada e lavada sucessivas vezes por agitação/centrifugação até condutividade próxima da água destilada. O produto sólido obtido foi seco a 60 °C por 24 h e calcinado a 400 °C por 2 h.

Os métodos utilizados para a caracterização da bentonita Formosa Pilarizada (BFPILC) foram DRX, EIV, ATD/TG , ASE e VTP.

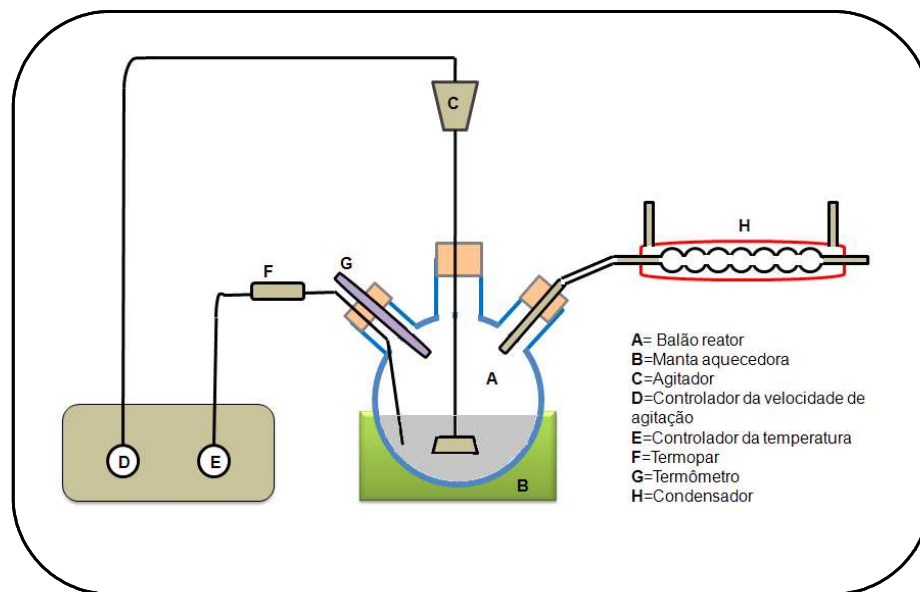


Figura 4.6 – Esquema do sistema utilizado na intercalação.

4.2.6 Ensaios de Adsorção de Cobre

- Estudo de adsorção

A capacidade de adsorção de Cu^{2+} pela bentonita Formosa Natural (BFNAT) e Pilarizada (BFPILC) foi investigada utilizando o método de batelada, em que quantidades de 0,10 g desses adsorventes foram misturadas a 25 mL de concentrações diferentes de cobre no

efluente sintético (preparado a partir de CuSO_4 anidro PA) variando de 10 a 160 mg/L em erlemeyers de 125 mL, sob agitação magnética e temperatura de 25 °C (Figura 4.7).



Figura 4.7 – Sistema de adsorção em batelada.

A quantificação foi feita por ICP-OES da marca VARIAN, modelo Vista-MPX, utilizando o sobrenadante de cada ponto. A quantidade de Cu^{2+} adsorvido no equilíbrio foi determinada pela Equação 4.1. E o ajuste matemático dos dados experimentais foi realizado através do software origin 7.0.

$$q_e = [(C_0 - C_e) \cdot V] / m \quad (4.1)$$

onde:

q_e = Quantidade de Cu^{2+} removido no equilíbrio (mg)

C_0 = Concentração inicial de Cu^{2+} na solução (mg/L)

C_e = Concentração de Cu^{2+} remanescente na solução, no equilíbrio (mg/L)

V = Volume da solução (L)

m = Massa do sólido adsorvente (g)

Os modelos utilizados na análise das isotermas construídas por cada ponto foram:

Equação de Langmuir (Langmuir, 1918)

Se a adsorção de Cu^{2+} seguir o modelo de Langmuir, o processo de adsorção pode ser expresso como:

$$q_e = (q_{\text{máx}} \cdot C_e) / (K_L + C_e) \quad (4.2)$$

onde :

q_e = Quantidade de Cu^{2+} removido no equilíbrio (mg)

C_e = Concentração de Cu^{2+} remanescente na solução, no equilíbrio (mg/L)

$q_{\text{máx}}$ = máxima capacidade de adsorção (mg/g)

K_L = constante de equilíbrio da adsorção (adimensional)

A equação de Langmuir obedece à lei de Henry a baixas concentrações

Equação de Freundlich (Freundlich, 1906)

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4.3)$$

onde:

q_e = Quantidade de Cu^{2+} removido no equilíbrio (mg)

C_e = Concentração de Cu^{2+} remanescente na solução, no equilíbrio (mg/L)

As constantes K_F e n são indicativas da extensão da adsorção e do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração, respectivamente.

Equação de Redlich-Peterson (Redlich & Peterson, 1959)

$$q_e = (K_{RP} \cdot C_e) / (1 + a_{RP} C_e^\beta) \quad (4.4)$$

onde:

q_e = Quantidade de Cu^{2+} removido no equilíbrio (mg)

C_e = Concentração de Cu^{2+} remanescente na solução, no equilíbrio (mg/L)

K_{RP} e a_{RP} são constantes de Redlich-Peterson, com as respectivas unidades: L/g e (mg/L) e β é o expoente adimensional de Redlich-Peterson, cujo valor deve ser menor ou igual a 1. Essa equação reduz-se a uma isoterma linear no caso de baixa cobertura superficial ($\beta = 0$), e a isoterma de Langmuir quando $\beta = 1$.

- Estudo Cinético de adsorção

O experimento cinético foi realizado a partir de uma concentração inicial de 25 mg/L, temperatura de 25 °C, pH 4,0 e tempos variando de 10, 20, 40, 60, 120 min.

A fim de investigar o mecanismo de adsorção, transporte de massa e processos de reações química, três modelos cinéticos foram usados para ajustar os dados experimentais: Pseudo-1ª ordem, Pseudo-2ª ordem e Equação de Avrami.

Equação de Pseudo– 1ª ordem (Largegren, 1898)

$$q_t = q_e [1 - \exp(-K_p \cdot t)] \quad (4.5)$$

onde:

q_t = quantidade de adsorbato adsorvido no tempo t (mg/g)

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g)

K_p = constante de velocidade (min^{-1})

t = tempo de contato (min)

Equação de Pseudo– 2ª ordem (Ho & McKay, 1999)

$$q_t = (K_s \cdot q_e^2 \cdot t) / (1 + q_e \cdot K_s \cdot t) \quad (4.6)$$

onde:

q_t = quantidade de adsorbato adsorvido no tempo t (mg/g)

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g)

K_s = constante de velocidade (min^{-1})

t = tempo de contato (min)

Uma proposta cinética de ordem fracionaria é dada pela:

Equação de Avrami (Lopes *et al.*, 2003)

$$q_t = q_e \{ 1 - \exp[-(K_{AV} \cdot t)^n] \} \quad (4.7)$$

onde:

q_t = quantidade de adsorbato adsorvido no tempo t (mg/g)

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g)

K_{AV} = constante cinética de Avrami (min^{-1})

t = tempo de contato (min)

n = uma ordem de reação fracionária

- Determinação do melhor pH

Antes dos estudos de adsorção e cinética de adsorção, foi feita uma investigação prévia para se verificar o pH que melhor adsorveria o Cu^{2+} . Os pHs dos efluentes sintéticos foram ajustados para 2,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0 e 9,0 pela adição de solução 0,01 mol/L de HCl e NaOH, tempo de contato de uma hora, concentração inicial de 25 mg/L e temperatura de 25 °C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BENTONITA FORMOSA

5.1.1 Amostra Total Representativa

5.1.1.1 Caracterização química

A composição química da bentonita Formosa (BF), assim como das amostras de referência (BC, BB, BW e BA), obtidas por FRX, estão apresentadas na Tabela 5.1. Nota-se que SiO_2 e Al_2O_3 são os componentes principais em todas elas, sendo que, BF apresenta teor de Al maior que BC, BB e BA, embora apresente o menor teor de Si dentre todas.

Tabela 5.1- Composição química da bentonita estudada (BF) e das referências (BC, BB, BW e BA) amostra total.

Constituintes (%)	Bentonitas				
	BF	BC	BB	BW	BA
SiO₂	48,13	56,76	64,07	63,77	60,12
Al₂O₃	17,40	15,37	14,63	18,53	16,77
Fe₂O₃	14,08	10,19	6,87	3,89	1,45
MgO	3,63	2,76	1,91	2,46	5,95
CaO	0,27	0,53	0,44	1,50	2,68
K₂O	1,59	0,29	0,19	0,48	0,17
Na₂O	-	0,86	0,61	1,66	-
MnO	0,17	-	-	-	0,08
TiO₂	1,49	0,70	0,70	0,15	0,25
P₂O₅	0,05	0,19	0,03	0,08	0,03
P.F.	13,08	12,12	10,53	7,36	12,41
Total	99,89	99,80	100	99,90	99,93

- Abaixo do Limite de Detecção

Observa-se que BF possui alto teor de Fe_2O_3 , 14,08 %, que é uma característica das argilas esmectíticas do Brasil, como BC (10,19 %) e BB (6,87 %). O teor de ferro determina a coloração da bentonita, e assim quanto mais ferro mais avermelhado é o material, por isso, BF é marrom-avermelhado, BC marrom e BB bege; diferentes das americanas que possuem baixos teores de ferro e por isso são cinzas.

As bentonitas brasileiras, BF, BB e BC, apresentam menores teores de cálcio que as americanas, BW e BA, e menores teores de sódio que BW, que é a bentonita sódica mais importante do mundo, por sua raridade.

Quanto ao teor de Mg, BF apresenta uma percentagem mais próxima das americanas do que as outras brasileiras. E ainda, BF apresenta maiores teores de K, Ti e Mn, dentre as argilas em comparação. E BC o maior teor de P, estando este elemento em baixa concentração nas demais. Os valores de perda ao fogo apresentados pelas bentonitas analisadas estão próximos entre si, com exceção de BW que apresenta o menor valor.

De modo geral, a composição química das bentonitas costumam variar, devido às inúmeras substituições isomórficas nas esmectitas e por conta das impurezas associadas (minerais acessórios presentes). Sendo assim, uma melhor interpretação química pode ser feita em conjunto com os resultados mineralógicos, o que acontecerá no próximo item (5.1.1.2).

Resultados da composição química das referências BC e BW, analisados neste trabalho e por outros da literatura, são comparados na Tabela 5.2. Observa-se que os valores de Fe, Mg, Ca e Na, encontrados pelos trabalhos citados não mostram diferenças expressivas, para nenhuma das bentonitas analisadas, chegando no máximo a 1 % de diferença no teor de Mg, entre BW^b e BW^d .

Já nos teores de Si e Al, os valores de BC^a e BC^b estão próximos, enquanto BC^c está diferente. Quanto a amostra BW, os três valores de Si estão próximos, enquanto para o Al, somente BW^b está diferente.

Dessa forma, pode-se dizer que: as pequenas diferenças observadas nas composições, comparadas para BC e BW, devem-se, principalmente, a diferença na própria amostragem, já que foram realizadas em tempos (lotes) diferentes, e aos distintos métodos de análise adotados por cada um, que podem apresentar pequenas variações dependendo da precisão, mas que no geral não comprometem a avaliação.

Tabela 5.2 - Comparação dos resultados de análise química das bentonitas Chocolate (BC) e SWy-2 (BW) amostra total.

Constituintes (%)	Bentonitas					
	BC ^a	BC ^b	BC ^c	BW ^a	BW ^b	BW ^d
SiO ₂	56,76	54,3	51,93	63,77	65,3	62,9
Al ₂ O ₃	15,37	15,8	19,65	18,53	15,9	19,6
Fe ₂ O ₃	10,19	10,4	10,35	3,89	3,5	3,35
MgO	2,76	2,8	2,79	2,46	2,1	3,05
CaO	0,53	0,63	0,5	1,50	1,2	1,68
K ₂ O	0,29	0,42	1,84	0,48	0,45	-
Na ₂ O	0,86	0,75	0,79	1,66	1,8	1,53
MnO	-	0,01	-	-	0,05	-
TiO ₂	0,70	0,8	-	0,15	0,14	-
P ₂ O ₅	0,19	-	-	0,08	-	-
P.F.	12,12	12,68	11,59	7,36	9,8	-
Total	99,80	98,59	99,44	99,90	100,24	92,11

(^a) presente trabalho; (^b) Aranha (2007); (^c) Amorim (2006) e (^d) Frost *et al.* (2007)

(-) Abaixo do Limite de Detecção

5.1.1.2 Caracterização Mineralógica

a) Difração de Raios X (DRX)

Na bentonita Formosa (amostra total), foi identificado pela difratometria de raios X, a presença predominante de esmectita-montmorillonita (15,3; 4,47 e 1,49 Å) e traços de caulinita (7,2; 2,56 e 2,34 Å), K-feldspato (4,20; 3,26 e 3,23 Å) e hematita (2,70; 2,51 e 1,84 Å) (Figura 5.1). Com a análise da fração argila (BFF2) no intervalo de 60 a 64° em 2θ, identificou-se à posição 1,495 Å do plano 060, impressão digital da montmorillonita, também na Figura 5.1. Com os difratogramas da amostra BFF2 no modo orientada natural, seguido de tratamento com etilenoglicol e depois aquecida a 550 °C por 2 h (Figura 5.2), foi confirmada a presença predominante do argilomineral montmorillonita, pela característica expansiva, d_{001} indo de 15,3 para 17,3 Å quando glicolada, e colapsando para 9,9 Å quando aquecida. Foi possível identificar ainda, na fração BFF2, traços de illita (10 e 5 Å).

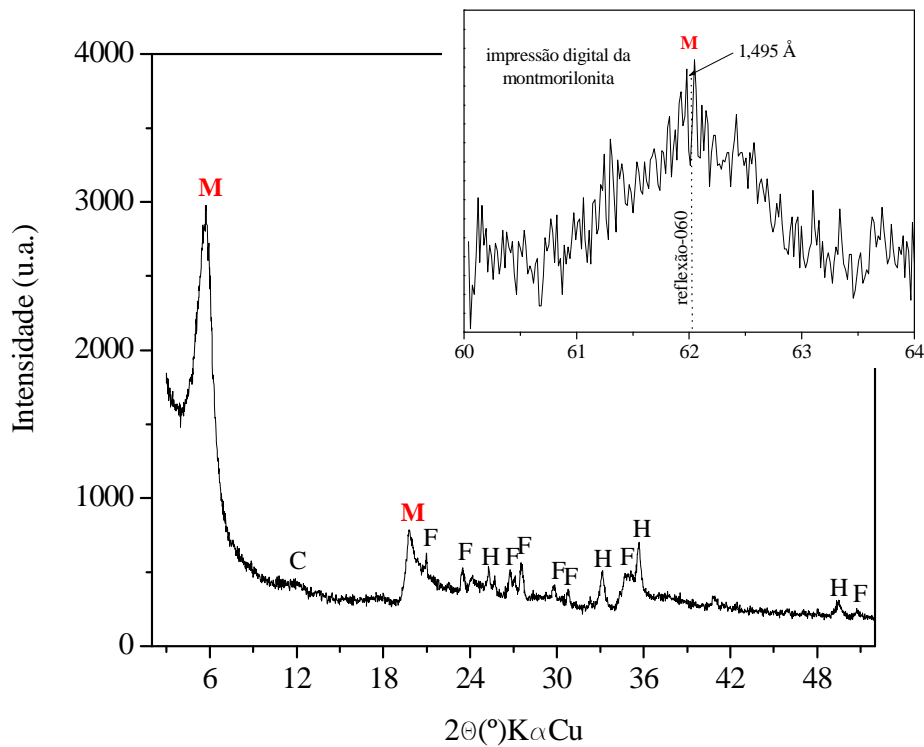


Figura 5.1- Difratoograma da bentonita Formosa amostra total (BF). (M = montmorillonita, C = caulinita, F = K-feldspato, H = hematita).

Na Figura 5.3, o difratograma da amostra BF é comparado com os das bentonitas brasileiras, BC e BB. Observa-se semelhanças entre eles, principalmente com respeito aos planos principais da esmectita, (001) e (100); caulinita ocorre em BF e BB e não foi identificado em BC, enquanto quartzo aparece em BB e BC e não é identificado em BF. Outras impurezas como K-feldspato e hematita só aparecem em BF; cristobalita só em BB e goethita só em BC.

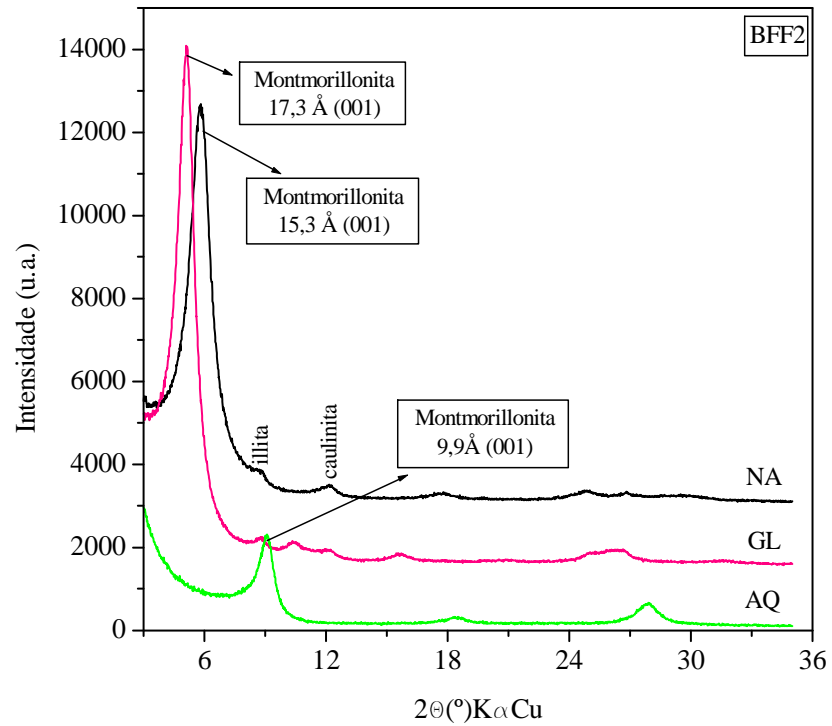


Figura 5.2 - Difratomogramas de BFF2 orientada: natural (NA), glicolada (GL) e aquecida (AQ).

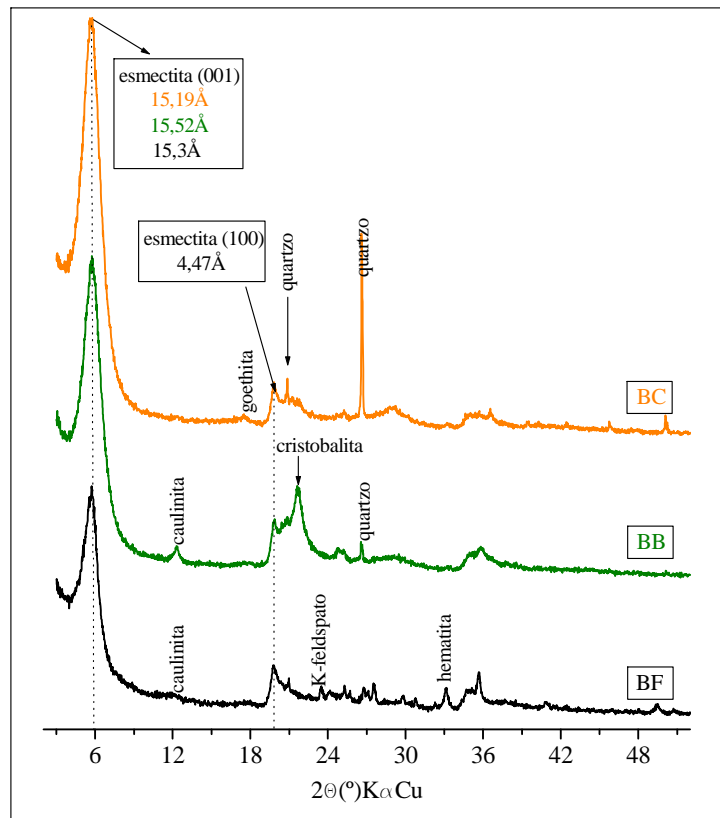


Figura 5.3 - Difratomogramas de BF, BC e BB (amostra total).

Na Figura 5.4, o difratograma de BF é comparado com os das bentonitas americanas, BW e BA. Observa-se que há uma diferença marcante com respeito ao plano (001) da BW, único que aparece em 12 Å, já o plano (100) coincide em todas as amostras estudadas. Nessa comparação, o quartzo só não é identificado em BF e feldspato só não aparece em BA; hematita só é detectada em BF e calcita só em BW.

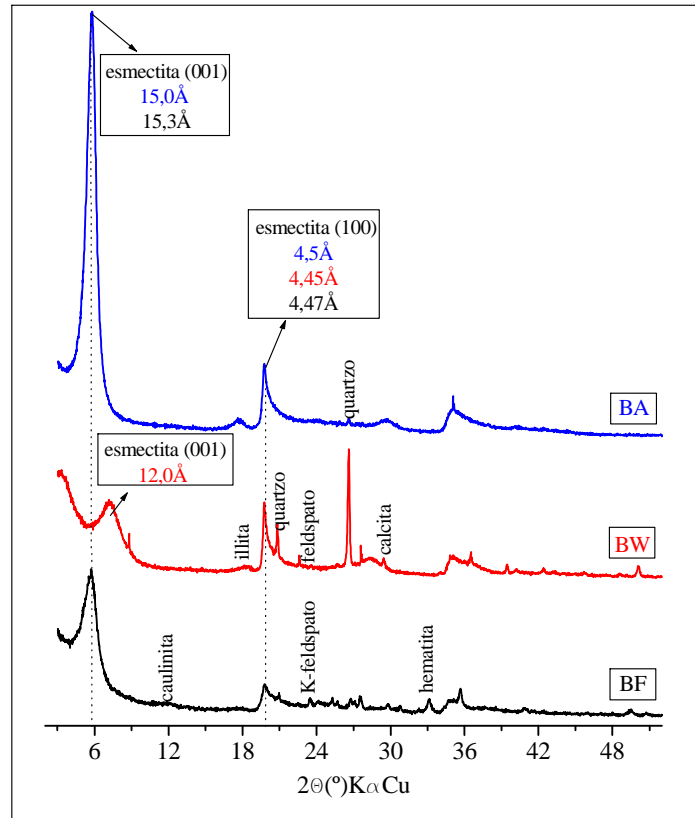


Figura 5.4 - Difratogramas de BF, BW e BA (amostra total).

Nas Figuras de 5.5 a 5.8 estão apresentados os difratogramas da fração argila ($\varnothing < 2 \mu\text{m}$) das amostras de referência, no modo orientada: natural, glicolada e aquecida. Nota-se que o típico comportamento esmectítico – expansão quando glicolada e colapso quando aquecida – foi estabelecido em todas elas, tal como foi BF (Figura 5.2).

Na Tabela 5.3 estão indicadas todas as fases cristalinas identificadas em cada amostra analisada, incluindo aquelas identificadas na fração argila e na fração magnética (item 5.1.2).

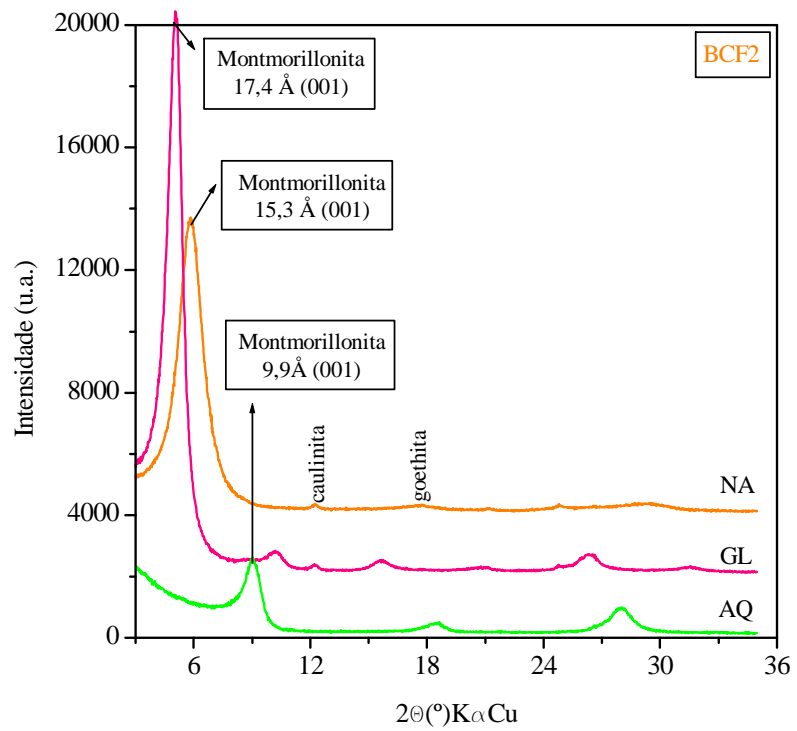


Figura 5.5 - Difratoogramas de BCF2 orientada: natural (NA), glicolada (GL) e aquecida (AQ).

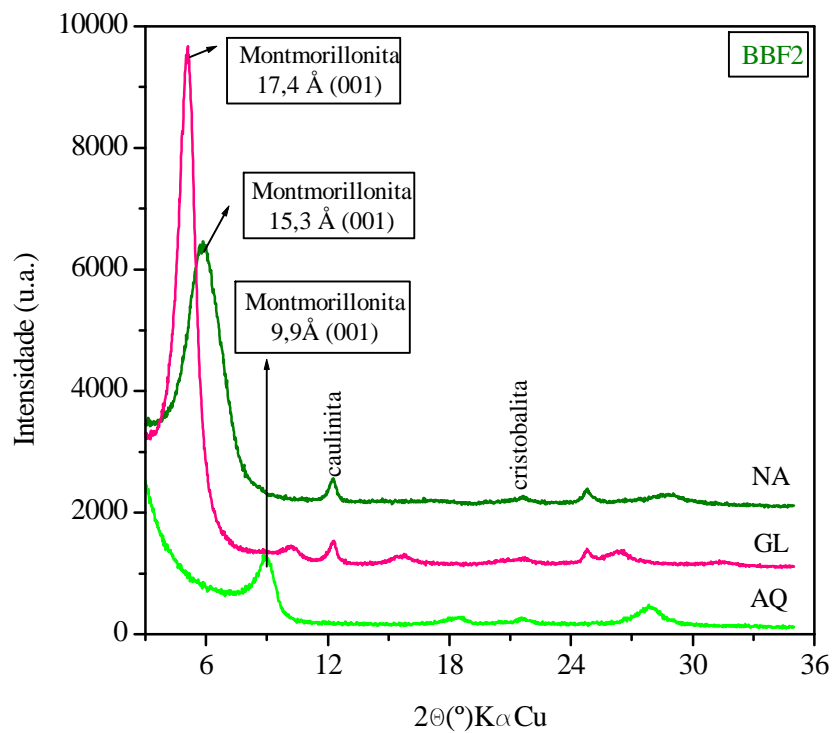


Figura 5.6 - Difratoogramas de BBF2 orientada: natural (NA), glicolada (GL) e aquecida (AQ).

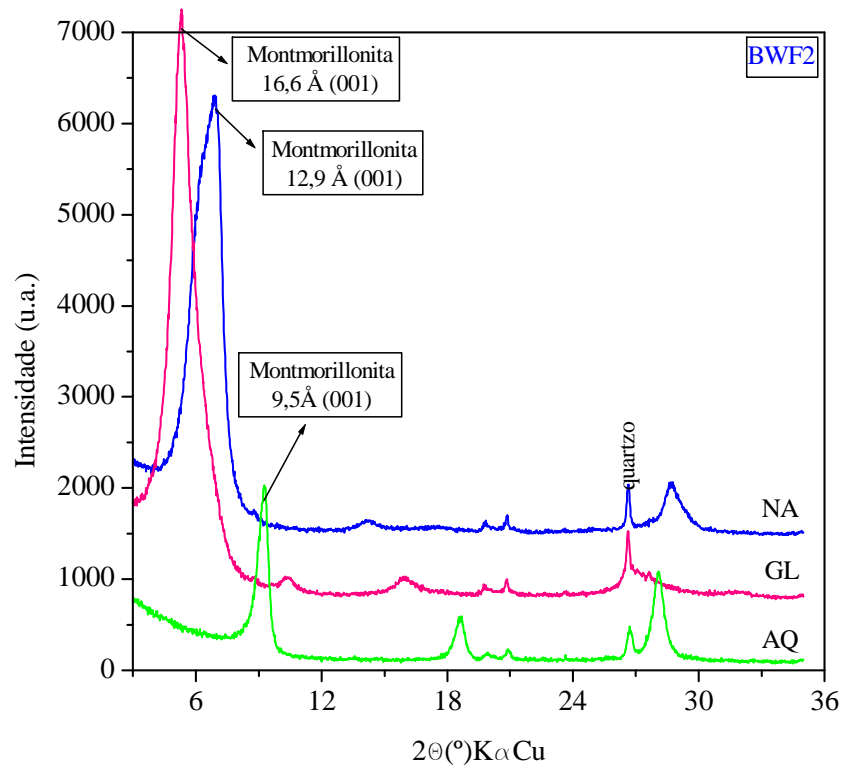


Figura 5.7 - Difractogramas de BWF2 orientada: natural (NA), glicolada (GL) e aquecida (AQ).

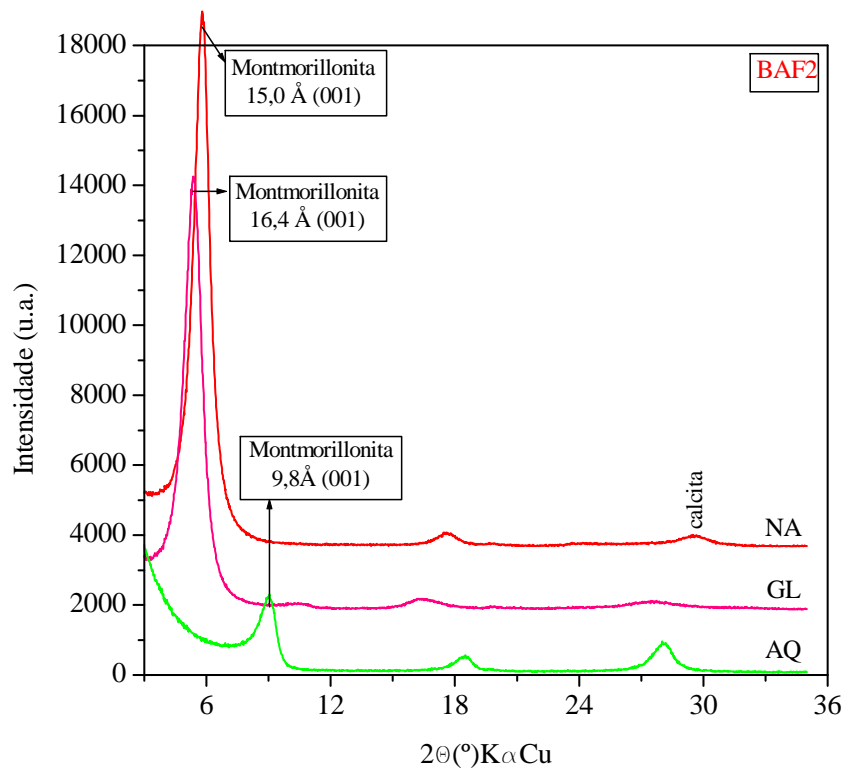


Figura 5.8 - Difractogramas de BAF2 orientada: natural (NA), glicolada (GL) e aquecida (AQ)

Tabela 5.3 - Minerais identificados nas amostras BF, BC, BB, BW e BA.

Minerais	Bentonitas				
	BF	BC	BB	BW	BA
esmectita	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
caulinita	x	x	x	-	-
quartzo	-	x	x	x	x
crystalobalita	-	-	x	-	-
hematita	x	-	-	-	-
goethita	x	x	-	-	-
illita	x	-	-	-	-
calcita	-	-	-	x	-
feldspato	x	-	-	x	-
magnetita	x	-	-	-	-
anatásio	x	-	-	-	-

(xxx)- dominante; (x)- presente e (-) ausente

A partir dos resultados obtidos por DRX, Figuras de 5.1 a 5.8 e Tabela 5.3, e pela análise química, pode-se fazer as seguintes correlações:

- BF apresenta menor teor de Si, quando comparada com as referências, porém não apresenta quartzo e/ou cristobalita, o que pode justificar os maiores teores em BC, BB, BW e BA.

- BF apresenta teor de Al maior que BC, BB e BA, e menor que BW, o que leva a supor menor substituição isomórfica na folha octaédrica e/ou maior substituição isomórfica de Al por Si na folha tetraédrica, e talvez por isso menor teor de Si, já que feldspato colabora igualmente com Si e Al, assim como a caulinita, que também está presente em BB, nem por isso aumenta seu valor de Al.

- hematita aparece em concentração maior em BF do que goethita em BC, o que pode justificar o valor mais elevado de Fe em BF.

- Valores de d_{001} de 14,89 a 15,5 Å indicam a presença de Ca-Mg-esmectita (Yildiz & Kuscu, 2007), como é o caso das amostras BF, BC, BB e BA, enquanto $d_{001} \sim 12,5$ Å indica Na-esmectita, como é o caso de BW.

- Sabe-se que Ca é o cátion trocável predominante em BA, por isso ela é denominada cálcica, enquanto o Na é o predominante em BW, e por isso é considerada sódica. Sendo assim, o valor elevado de Ca em BW deve-se também a presença de calcita e plagioclásio.

- O elevado teor de K em BF deve-se a presença de illita e, principalmente, K-feldspato.

- os maiores teores de Mn e Ti em BF, podem ser oriundos da magnetita e anatásio, que por estarem em baixas concentrações não aparecem no difratograma da amostra total, somente identificados na fração magnética, que será apresentado no item 5.1.2.2.

b) Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

As curvas termodiferencial e termogravimétrica da bentonita Formosa estão apresentadas na Figura 5.9, e mostram similaridades as bentonitas de referência (Figuras 5.10, 5.11 e 5.12).

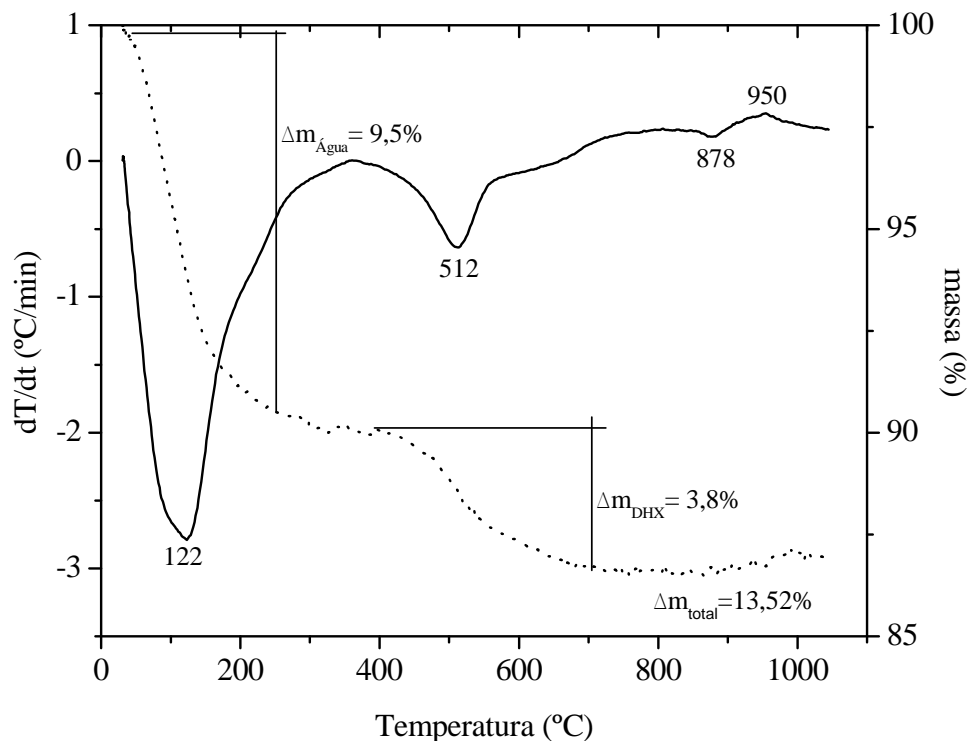


Figura 5.9 – Termogramas ATD/TG da bentonita Formosa (amostra total).

A curva termodiferencial apresenta picos endotérmicos característicos de água adsorvida e hidroxilas estruturais de esmectita, e ainda, pico duplo endo-exotérmico de destruição do retículo cristalino seguido de recristalização em alta temperatura. A curva termogravimétrica apresenta os declives relacionados a perda de água higroscópica e grupos hidroxilas. Assim, a perda de massa endotérmica em 122 °C corresponde a perda de umidade, enquanto a perda de massa endotérmica próxima a 220 °C corresponde a perda de água coordenada aos cátions trocáveis nas intercamadas, principalmente cálcio e magnésio (Santos, 1989 e Amorim *et al.*, 2006), e/ou corresponde a desidroxilação de goethita (Todor, 1976), que pode estar presente em tão baixa concentração que não foi identificada no DRX.

A perda de massa endotérmica em 512 °C corresponde a desidroxilação de esmectita rica em ferro octaédrico, pois substituição de Al por Fe na folha octaédrica desloca a desidroxilação para temperaturas mais baixas, uma vez que, a energia de ligação Fe-OH é menor do que a ligação Al-OH (Aranha, 2007). A nontronita, que tem todos seus sítios octaédricos ocupados por Fe, apresenta temperatura de desidroxilação próxima de 550 °C, diferente de uma montmorillonita com pouca substituição, que apresenta desidroxilação próxima de 700 °C. Mesmo BF apresentando teor de Fe₂O₃ de 14,08 % (Tabela 5.1), ainda assim apresenta ferro inferior ao encontrado na literatura para nontronita, de 20 a 30 % (Van der marel & Beutelspacher, 1976 e Köster *et al.*, 1999).

Na região entre 800 e 1000 °C, o pico duplo endo-exotérmico, corresponde: o primeiro (endotérmico) a destruição total do retículo cristalino da esmectita, e o segundo (exotérmico) a formação de quartzo- α ou β de mullita, de acordo com a natureza da esmectita (Santos, 1989). Segundo Aranha (2007), tal transformação exotérmica próxima de 930 °C, corresponde a recristalização em tridimita, não só do produto de decomposição da esmectita, mas também de minerais acessórios.

Ainda na Figura 5.9, pode-se observar que a perda de massa correspondente a desidroxilação ($\Delta m_{\text{DHX}} = 3,8 \%$), está próxima ao valor teórico de OH estrutural (5 %) de uma montmorillonita sem substituição isomórfica (Todor, 1976).

Comparando a bentonita Formosa com as outras bentonitas brasileiras, BC e BB (Figura 5.10), nota-se um comportamento térmico muito semelhante. BC pode conter mais ferro octaédrico que as argilas BF e BB, pois apresenta a menor temperatura de desidroxilação dentre as três em comparação (região da Figura 5.10), embora BF tenha um teor de Fe₂O₃ maior (14,08 %) do que BC (10,19 %) e BB (6,87 %). Isso mostra que boa parte de seu ferro está nos minerais acessórios, principalmente hematita como mostra o DRX, e não tanto na estrutura da esmectita.

Com base nos dados da região b, ainda na Figura 5.10, pode-se dizer que a argila BB apresenta maiores energias de ligação do que BC e BF, uma vez que, apresenta temperatura de decomposição mais alta (900 °C). Já quando se observa a temperatura de recristalização, BF requer mais energia, e por isso apresenta a temperatura mais alta (950 °C), BB mais baixa (934 °C) e chocolate mais baixa ainda (925 °C).

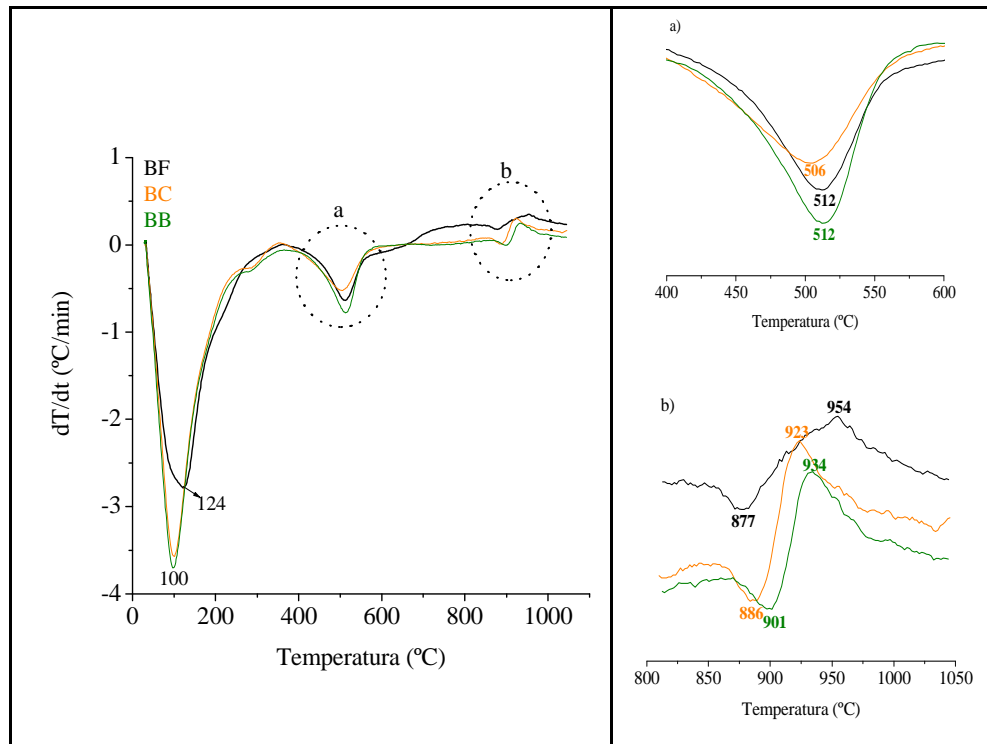


Figura 5.10 – Comparação dos termogramas ATD das amostras BF, BC e BB (amostra total).

Comparando BF com as bentonitas americanas, BW e BA (Figura 5.11), nota-se que diferente das bentonitas brasileiras, BF apresenta a menor temperatura de desidroxilação (512 °C) e BW a maior (700 °C), sendo essa temperatura a padrão de esmectita com baixa substituição isomórfica de Al por Fe.

Analisando a região (b), nota-se que BF e BA apresentam a mesma temperatura de decomposição e BW a maior, mostrando que essa tem ligações mais fortes que aquelas. No entanto, BA requer mais energia para formar nova (s) fase (s) cristalina (s), do que BF e BW, que requerem quase a mesma quantidade, e por isso temperaturas semelhantes de recristalização.

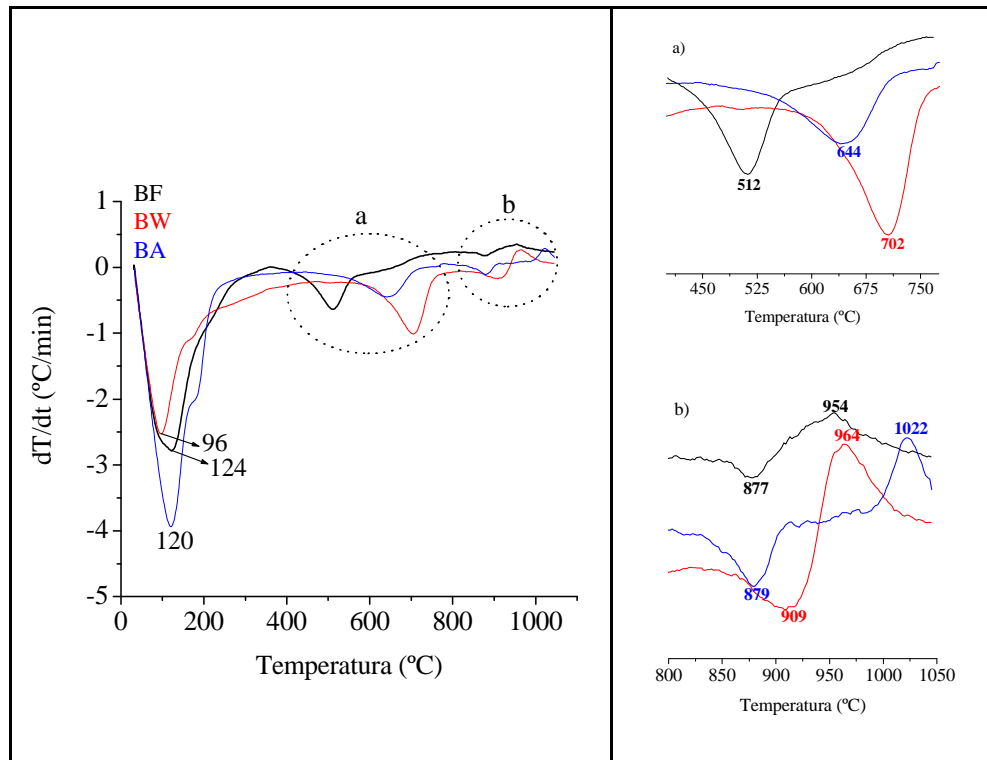


Figura 5.11 – Comparação dos termogramas ATD das amostras BF, BW e BA (amostra total).

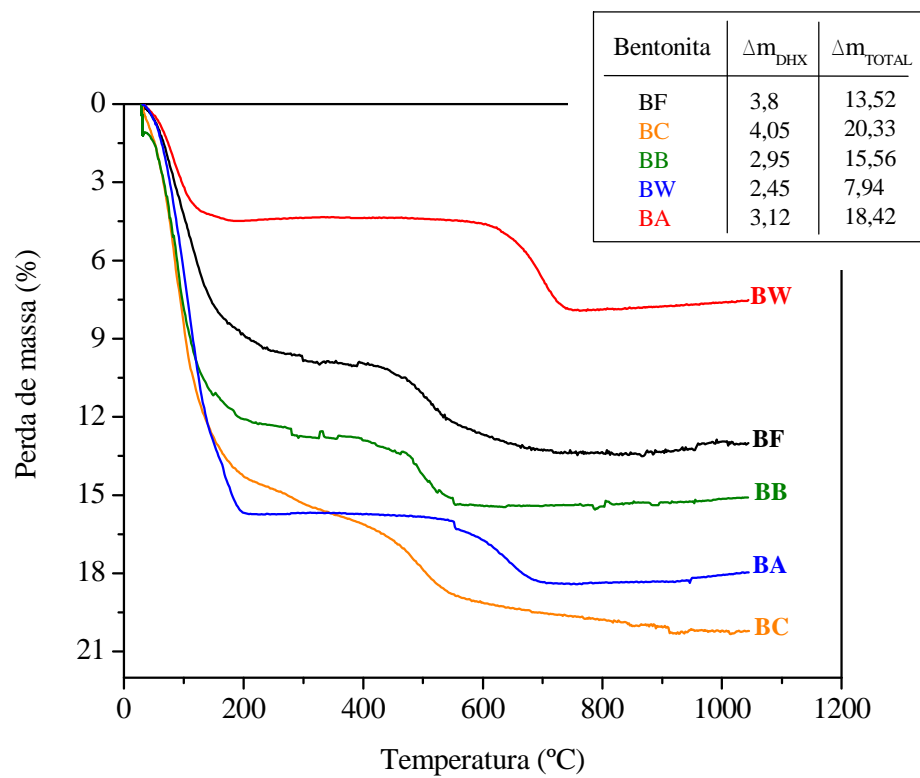


Figura 5.12 - Termogramas TG das amostras BF, BC, BB, BW e BA (amostra total).

Na Figura 5.12, estão sobrepostas as curvas termogravimétricas de BF, BC, BB, BW e BA. Os valores de perda de massa por desidroxilação (Δm_{DHX}) estão mais parecidos entre os pares BF/BC e BB/BA, estando BW com o menor valor, assim como, o menor de perda de massa total (Δm_{TOTAL}).

c) Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (EIV)

O espectro de infravermelho por transformada de Fourier da amostra BF (Figuras 5.13 e 5.14), apresenta similaridades com os espectros das amostras de referência (BC, BB, BA e BW), principalmente, com respeito às típicas bandas de esmectita (Van der marel & Beutelspacher, 1976): $\sim 3622 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento O-H estrutural); $\sim 3422 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento O-H de H_2O); $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento Si-O); $\sim 915 \text{ cm}^{-1}$ (deformação Al-OH-Al); $\sim 528 \text{ cm}^{-1}$ (deformação Al-O-Si) e $\sim 466 \text{ cm}^{-1}$ (deformação Si-O-Si); que aparecem em todas elas.

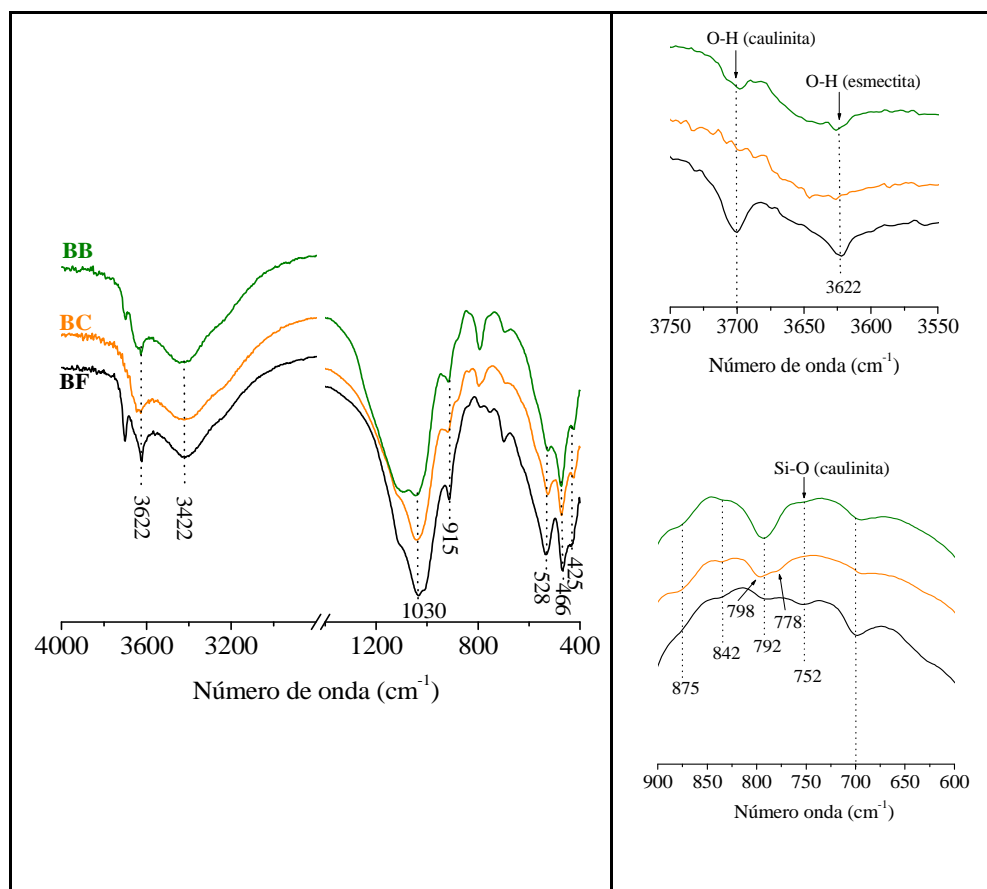


Figura 5.13 – Comparação dos espectros IV das amostras BF, BC e BB (amostra total).

As bandas 3700 cm^{-1} e 752 cm^{-1} da caulinite, atribuídas ao estiramento O-H e a vibração Si-O perpendicular, respectivamente, só são identificadas nos espectros de BF e BB,

confirmando os dados de DRX. Este mineral está presente em BC em tão baixa concentração que não foi possível identificar essas bandas no espectro EIV nem seus planos principais de DRX na amostra total, sendo detectado traços somente no difratograma da fração argila, o que é confirmado pela presença da banda 425 cm^{-1} , devido à vibração Si-O-Si da caulinita, que só aparece nas três amostras brasileiras.

As bandas que ocorrem na região entre 800 e 770 cm^{-1} , devido ao estiramento Si-O, correspondem à presença de impurezas, provavelmente de diferentes “formas de SiO_2 ”. Assim, o “duplete” $798/787\text{ cm}^{-1}$, que aparece em BW e BC, condiz ao quartzo, enquanto, a única banda em 792 cm^{-1} , que é identificada em BB, BA e BF, condiz com uma mistura de quartzo e sílica de baixo ordenamento estrutural, no caso da amostra BF, somente a sílica de baixo ordenamento (Madejová & Komadel, 2001). Do ponto de vista geológico, esta sílica de baixa cristalinidade (opala ?) pode estar relacionadas as amídalas dos basaltos não-intemperizados.

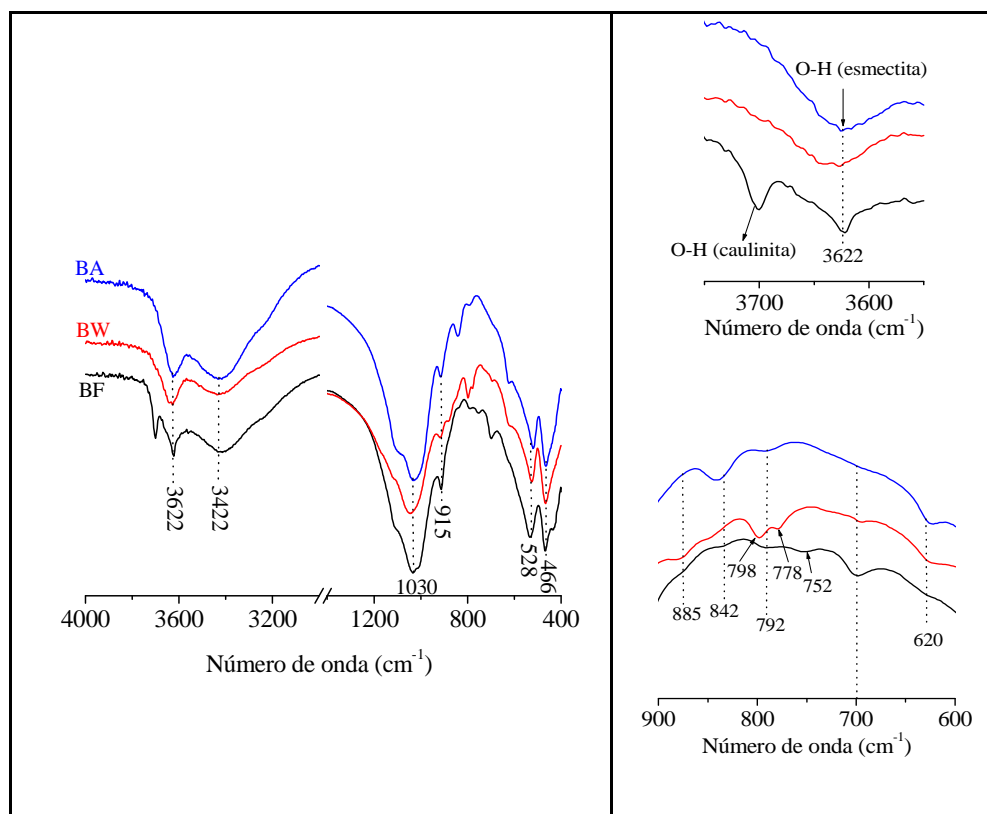


Figura 5.14 – Comparação dos espectros IV das amostras BF, BW e BA (amostra total).

A deformação Al-Fe-OH, em 885 cm^{-1} , que diz respeito a substituição isomórfica de Al por Fe na folha octaédrica, só não é detectada em BA.

A deformação Al-Mg-OH, em 842 cm^{-1} , que diz respeito a substituição isomórfica de Al por Mg, é identificada em todas as bentonitas estudadas, sendo que em BA aparece bem intensa e em BW bem fraca. A banda em 700 cm^{-1} , que também diz respeito à deformação Al-Mg-OH, não é detectada em BA, sendo mais intensa em BF e BB, indicando semelhança entre essas duas.

Em 620 cm^{-1} , vibrações Al-O e Si-O fora do plano, ocorre fortemente em BW e BA, fracamente em BF e não é identificada em BB e BC.

Com mais essa técnica utilizada, pode-se constatar a ampla variação bentonítica, devido as inúmeras substituições isomórficas nos sítios octaédricos e também nos sítios tetraédricos. As deformações e vibrações relacionadas aos grupos diretamente ligados a esses sítios sofrem variações de frequência e intensidade dependendo do arranjo em cada bentonita, como é o caso das bandas $\sim 885, 842, 700$ e 620 cm^{-1} , que revelam pequenas variações esmectíticas.

5.1.1.3 Caracterização Textural

a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Micrografias da bentonita Formosa, em três imagens de diferentes fragmentos da amostra total (Figuras 5.15 A, B e C), revelam imagens típicas de esmectita.

A morfologia observada condiz exatamente com a relatada na literatura para esse argilomineral, que segundo Santos (1989) apresenta apenas grandes ondulações que indicam o empilhamento das folhas muito extensas ou segundo Fesharki et al. (2007) apresenta textura tipo rosa ou roseta (Figura 5.15 D).

Mais detalhes texturais da argila BF serão discutidos no item (5.1.2.), com micrografias da amostra BF fracionada.

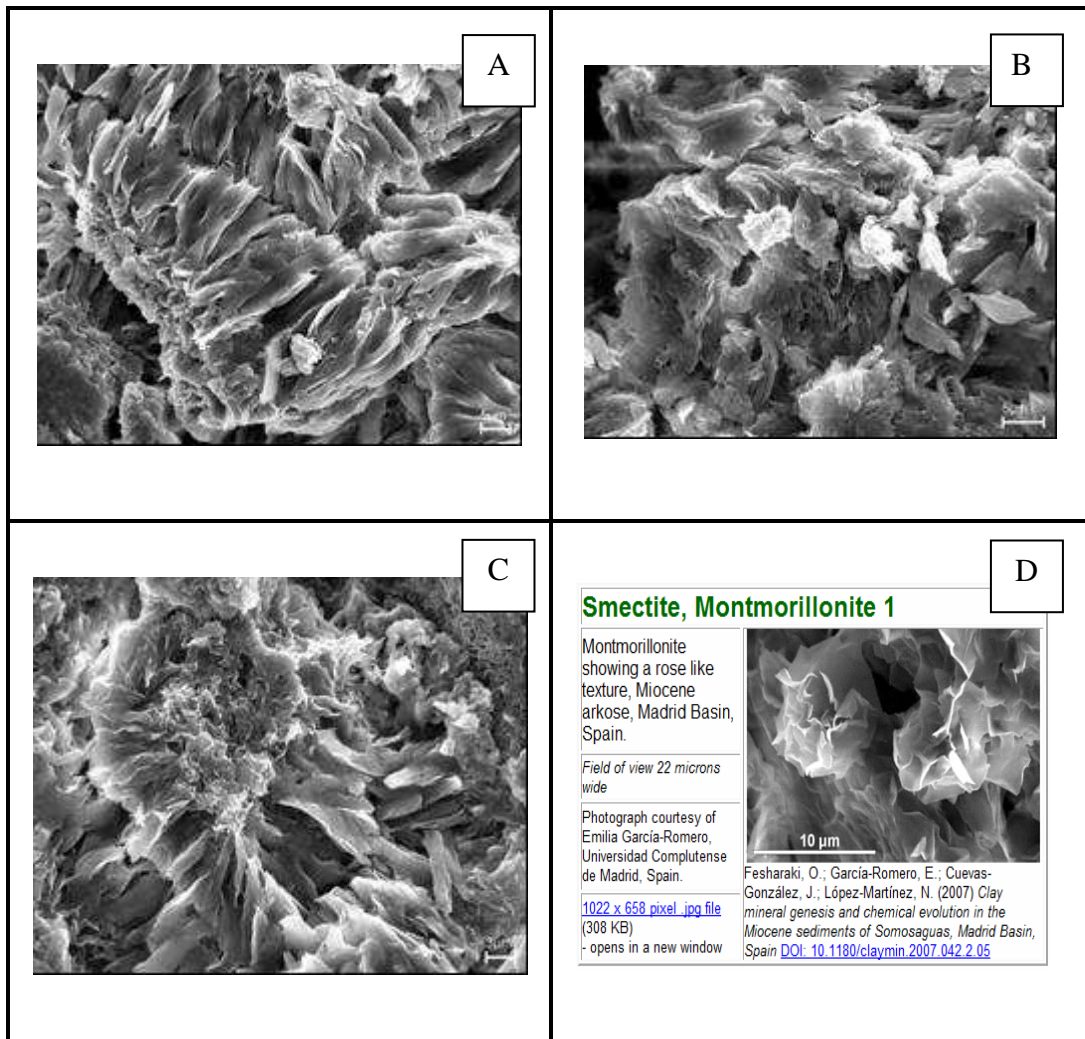


Figura 5.15 – A, B e C são micrografias de BF amostra total e D de uma montmorillonita da Espanha.

b) Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Na Tabela 5.4 encontram-se os valores de CTC para as amostras BF, BC, BB, BW e BA, assim como alguns valores encontrados na literatura para as amostras de referência BC, BB e BW. Sabe-se que por algumas limitações do método do azul de metileno (AM), os valores encontrados são quase sempre inferiores aos obtidos com o método químico; todavia, o resultado é reprodutível, o que torna possível a realização de comparações entre as amostras, uma vez que, a proporcionalidade é seguida.

Observa-se que BA apresenta a maior CTC entre todas as argilas estudadas e BC a maior entre as brasileiras, sendo que os valores de BF e BB estão bem próximos entre si. Nota-se ainda, que somente os valores de BC e BA encontram-se na faixa de CTC esperada para bentonitas, de 60 a 170 meq/ 100g de argila; BW encontra-se ligeiramente abaixo e, BF e

BB mais baixo ainda. 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. Sabe-se que esses valores podem estar subestimados devido as limitações do método AM, e provavelmente as CTCs sejam maiores, e devem seguir a mesma proporcionalidade dos resultados apresentados, tal como os resultados encontrados na literatura (Tabela 5.4), concordando que BC apresenta maior valor de CTC do que BB e BW, independente do método usado.

Tabela 5.4 – Capacidade de Troca Catiônica obtida pelo método Azul de Metileno.

Bentonitas	CTC (meq/ 100 g de argila)	Literatura
BF	50,51	-
BC	68,06	92 ^a ; 88,3 ^b
BB	49,24	76 ^a
BW	58,80	42,4 ^b
BA	93,65	-

(^a) Amorim *et al.* (2006): método AM; (^b) Santos *et al.* (2002): método não descrito

c) Área Superficial Específica (ASE) e Volume Total de Poros (VTP)

A Tabela 5.5 mostra os resultados obtidos para área superficial específica e volume total de poros das argilas BF, BC, BB, BW e BA (amostra total). Observa-se que as bentonitas brasileiras BC e BB apresentam as maiores ASEs e a americana BW a menor. É reportado na literatura (Neaman *et al.*, 2003, Dogan *et al.*, 2007) que as Ca-montmorillonitas (BA, BC e BB) apresentam valores de ASE e VTP maiores que as Na-montmorillonitas, devido aos diferentes tamanhos e formas dos poros constituintes.

Nas Ca-montmorillonitas, a quantidade de “poros aprisionados” (*trapped pores*) é considerada maior do que nas Na-montmorillonitas. E ao contrário das sódicas, que apresentam uma quantidade considerável de área superficial associada aos microporos, valores de área superficial microporosa e volume de microporos são muito baixos ou inexistentes nas cálcicas.

Tabela 5.5 - Área Superficial Específica e Volume Total de Poros.

Bentonitas	ASE (m^2g^{-1})	VTP (cm^3g^{-1})	ASE ^a (m^2g^{-1})
BF	55,9	0,06	-
BC	101,4	0,09	-
BB	115,6	0,19	-
BW	23,3	0,04	22,7
BA	74,8	0,09	65,2

(^a): Dogan *et al.* (2007)

Várias interpretações são propostas para explicar a presença de microporos nas esmectitas, sendo a mais aceita, atualmente, a que explica a formação de microporos “tipo fenda” (*slit shaped pores*) nos empilhamentos das camadas que formam os tactóides, devido as bordas quebradas (Figura 5.16); o tamanho dos microporos corresponde a espessura de uma ou de várias camadas elementares da esmectita. Soma-se a isso, a presença de sítios de adsorção preferencial nos planos basais da esmectita, os quais podem ser interpretados como microporos quando técnicas tradicionais de adsorção de gás são usadas (Michot *et al.*, 1994).



Figura 5.16 – Representação esquemática da porosidade tipo fenda nos tactóides.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para as cinco amostras analisadas são mostradas nas Figuras 5.17 e 5.18. É observado que as isotermas, de todas as amostras, pertencem à classificação do tipo IV com ciclo de histerese do tipo H3, típico de sólidos que contêm aglomerados de partículas que formam poros tipo fenda com nenhuma uniformidade no tamanho e/ou na forma (Leofanti *et al.*, 2003).

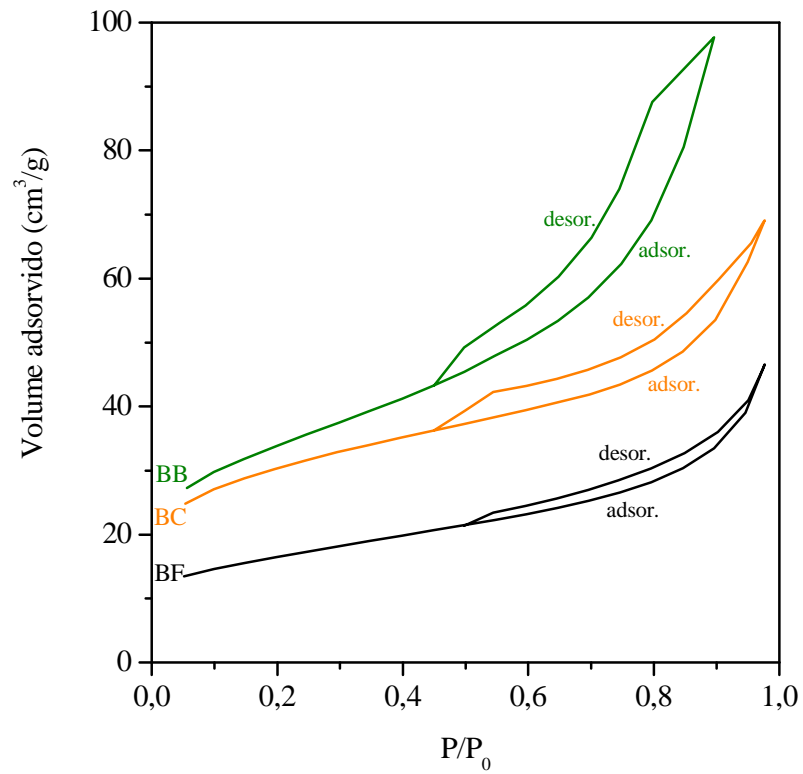


Figura 5.17 – Isothermas de adsorção de N₂ das amostras BF, BC e BB (amostra total).

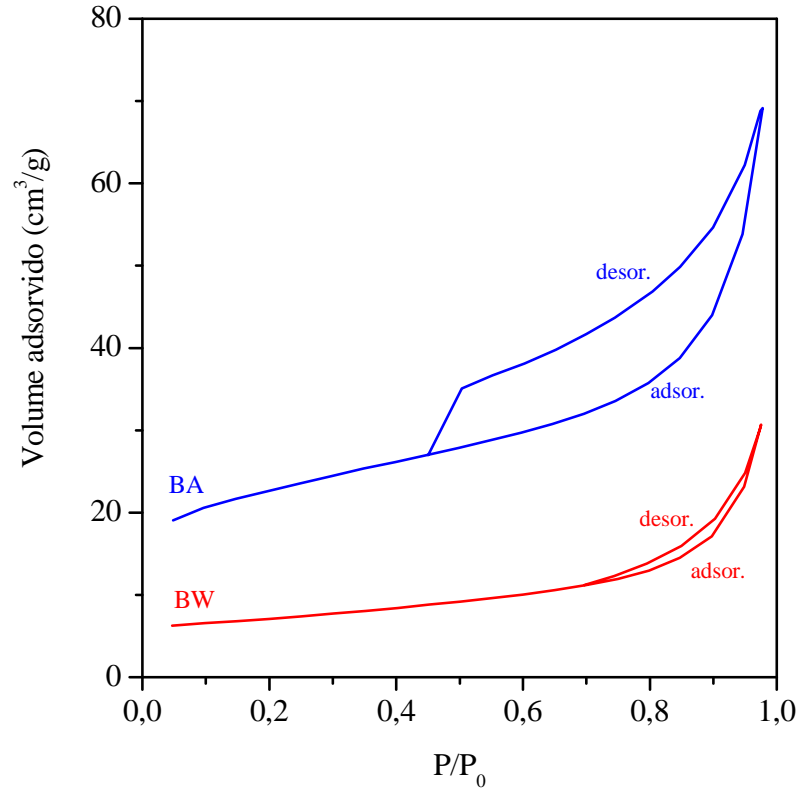


Figura 5.18 – Isothermas de adsorção de N₂ das amostras BW e BA (amostra total).

O ciclo de histerese do tipo H3 corresponde à condensação capilar de N₂ líquido nos mesoporos. Por isso os ciclos das Ca-montmorillonitas são mais abertos em comparação aos das Na-montmorillonitas. As curvas de adsorção-dessorção das isotermas de BF, BC, BW e BA mostraram descidas acentuadas nas pressões relativas no intervalo entre 0,98 e 1,0, sugerindo presença de macroporos, os quais não são preenchidos com N₂.

A bentonita Formosa, por ser constituída por Mg-montmorillonita (discutido no item (5.1.2.2 f), apresenta abertura do ciclo de histerese intermediário aos apresentados pelas Ca-montmorillonitas e Na-montmorillonitas, assim como, ASE e VTP.

Comparando os resultados encontrados pelo presente trabalho com o da literatura para as bentonitas BW e BA (Tabela 5.5), nota-se que os resultados estão próximos, o que dá confiabilidade aos valores encontrados neste trabalho, uma vez que, medidas de ASE e VTP de esmectitas são quase sempre problemáticas por causa de sua fácil hidratação e expansão, e assim, pequenas mudanças nas condições de medida podem variar bastante os resultados, o que não foi o caso.

5.1.2 Frações Granulométricas

5.1.2.1 Caracterização química

A composição química das frações da bentonita Formosa, obtidas por FRX, estão apresentadas na Tabela 5.6. Nota-se que SiO₂ e Al₂O₃ são os componentes principais, com razão SiO₂/Al₂O₃ acima de 2 em todas elas. As frações grossas (BFG1 e BFG2) apresentam os mais altos teores de Fe, estando este elemento quase que na mesma concentração do Al. E ainda, apresentam os maiores teores de Mg.

A fração intermediária (BFI), apresenta os maiores teores de K e Ti, e menor quantidade de perda ao fogo. E como era de se esperar, as frações finas (BFF1 e BFF2), apresentam as maiores quantidades de Si, Al e perda ao fogo, e menores quantidades de óxidos de Fe, Mn e Ti, caracterizando as frações com menos impurezas e maior quantidade de argilominerais, principalmente esmectita, segundo os dados de DRX.

Tabela 5.6 - Composição química das Frações da bentonita Formosa.

Constituintes (%)	Frações da bentonita Formosa				
	BFG1 (Ø>75µm)	BFG2 (Ø>20µm)	BFI (5<Ø<20µm)	BFF1 (Ø<5µm)	BFF2 (Ø<2µm)
SiO ₂	49,25	47,68	49,64	50,43	51,65
Al ₂ O ₃	16,03	16,57	17,86	21,74	21,58
Fe ₂ O ₃	16,03	16,07	14,5	9,50	8,51
MgO	4,55	4,24	2,93	3,80	3,87
CaO	0,28	0,30	0,21	0,23	0,29
K ₂ O	0,88	1,28	3,23	1,25	0,90
Na ₂ O	-	-	-	-	-
MnO	0,19	0,11	0,19	0,09	-
TiO ₂	0,84	1,40	2,11	0,57	0,47
P ₂ O ₅	0,03	0,04	0,03	0,03	-
P.F.	11,92	12,3	9,28	12,27	12,7
Total	100	100	99,98	99,90	99,98

- Abaixo do Limite de Detecção

5.1.2 2 Caracterização mineralógica

a) Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas das cinco frações granulométricas da bentonita Formosa estão apresentados na Figura 5.19. Pode-se observar que montmorillonita está presente, expressivamente, em todas elas, estando, como esperado, em maior concentração nas frações BFF1 e BFF2. Na Figura 5.20 tem-se o difratograma da fração magnética (BFMAG), em que se identificou presença de magnetita (2,95; 2,51 e 2,08 Å), além de montmorillonita e hematita.

A partir dos difratogramas (Figuras 5.19 e 5.20) e composição química (Tabela 5.6) é possível fazer algumas correlações:

- O maior teor de K e menor valor de perda ao fogo em BFI, deve-se a alta concentração de K-feldspato.

- O baixo teor de K em BFG1 e BFF2, condiz exatamente com a ausência de K-feldspato nessas frações, estando esses teores relacionados quase que exclusivamente a montmorillonita.
- A percentagem de Ca, que permanece quase constante em todas as frações, leva a possibilidade desse elemento estar relacionado quase que exclusivamente a montmorillonita.
- O teor de Ti deve estar relacionado aos minerais anatásio e magnetita, que se encontram em baixas concentrações, sendo possível a identificação de anatásio nos difratogramas das frações BFI e BF MAG, e da magnetita somente na fração BF MAG.
- O teor elevado de Fe_2O_3 nas frações BFG1 e BFG2 está relacionado, principalmente, a hematita, mas não somente, pois o elevado teor de magnésio e a presença de magnetita revelada pela DRX da fração magnética (Figura 5.20). Este mineral é comum em rochas máficas.

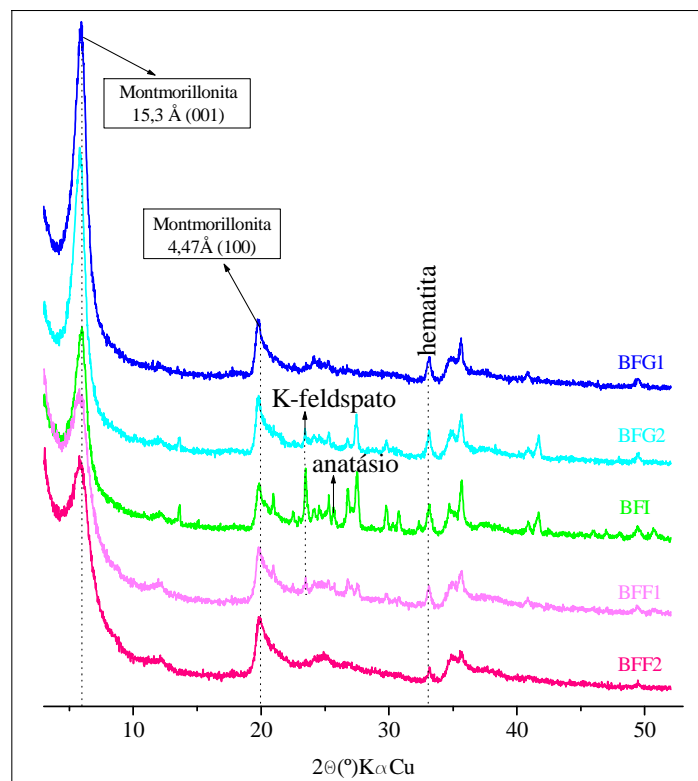


Figura 5.19 – Difratogramas das frações BFG1, BFG2, BFI, BFF1 e BFF2.

- P permanece constante em quase todas as frações, só não é detectado em BFF2, fração montmorillonítica mais “purificada”.
- Mn se apresenta um pouco mais elevado em BFG1 e BFI, provavelmente relacionado a magnetita em maior quantidade nessas frações, mas que no geral está em concentração tão baixa que não é detectada no DRX de BF total nem fracionada, somente na fração magnética.

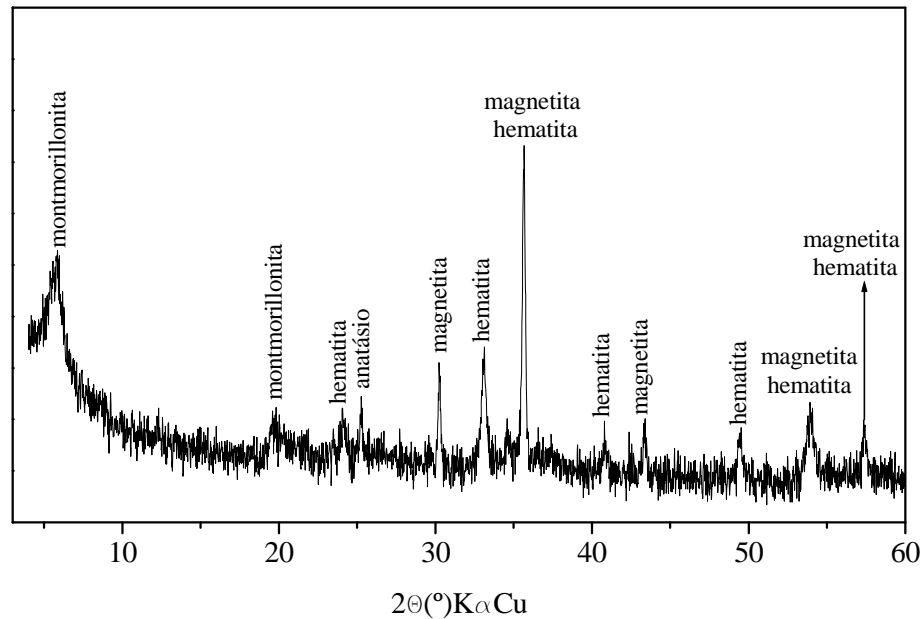


Figura 5.20 – Difratograma da fração magnética (BFMAG).

b) Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

As cinco frações da bentonita Formosa foram submetidas a análises térmicas diferencial e gravimétrica (Figuras 5.21 e 5.22). Nota-se que as transformações endotérmicas e exotérmicas observadas na amostra total, atribuídas a montmorillonita, também foram identificadas nas frações, com pequenas mudanças na forma e posição dos picos. O primeiro pico endotérmico, atribuído a perda de água adsorvida, ocorre em todas as frações, com máximo em aproximadamente 110 °C, com diferenças apenas nas intensidades, mostrando hidratações diferentes. O segundo pico endotérmico (região a), atribuído a desidroxilação, ocorre em todas as frações com máximo ~512 °C, tal como a amostra total, com pequenas diferenças na forma e posição de T_{DHX} das frações finas (BFF1 e BFF2), a forma mais fechada e intensa do pico é justificada pela retirada de boa parte das impurezas e concentração da montmorillonita. Todavia, T_{DHX} é ligeiramente mais baixa que as frações com mais impurezas, principalmente óxidos de ferro que, teoricamente, contribuiriam para baixar a

temperatura de desidroxilação, ou esse abaixamento nas frações finas é devido a “destruição do mineral” geradas no processo de centrifugação realizadas a uma rotação de 20.000 rpm.

A região (b) correspondente ao duplo pico endo-exotérmico, típico de esmectitas. É observado em todas as frações, com pequenas diferenças na forma e intensidade dos picos das frações com menor quantidade de impureza e maior de montmorillonita (BFF1 e BFF2).

Os valores de perda de massa por desidroxilação (Δm_{DHX}) das frações BFG1, BFG2 e BFI estão próximos entre si e próximos do valor teórico para montmorillonita (5 %). Já os valores das frações BFF1 e BFF2 estão ligeiramente maiores que 5 %, possivelmente, acrescido pela presença de goethita (ou O-OH de Fe “amorfo” ?) nessas frações.

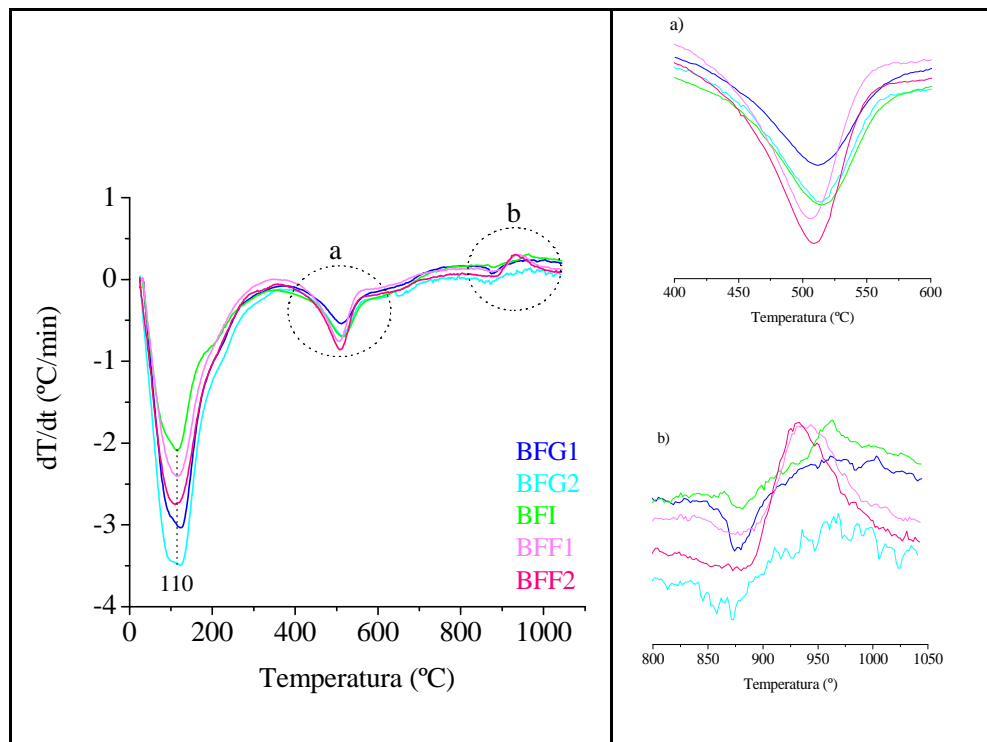


Figura 5.21 – Termogramas ATD das frações BFG1, BFG2, BFI, BFF1 e BFF2.

Os valores de perda de massa total (Δm_{TOTAL}) estão parecidos, com exceção de BFI, que apresenta valor mais baixo, justificado pela quantidade maior de feldspato nessa fração que nas outras, como mostra a DRX (Figura 5.16).

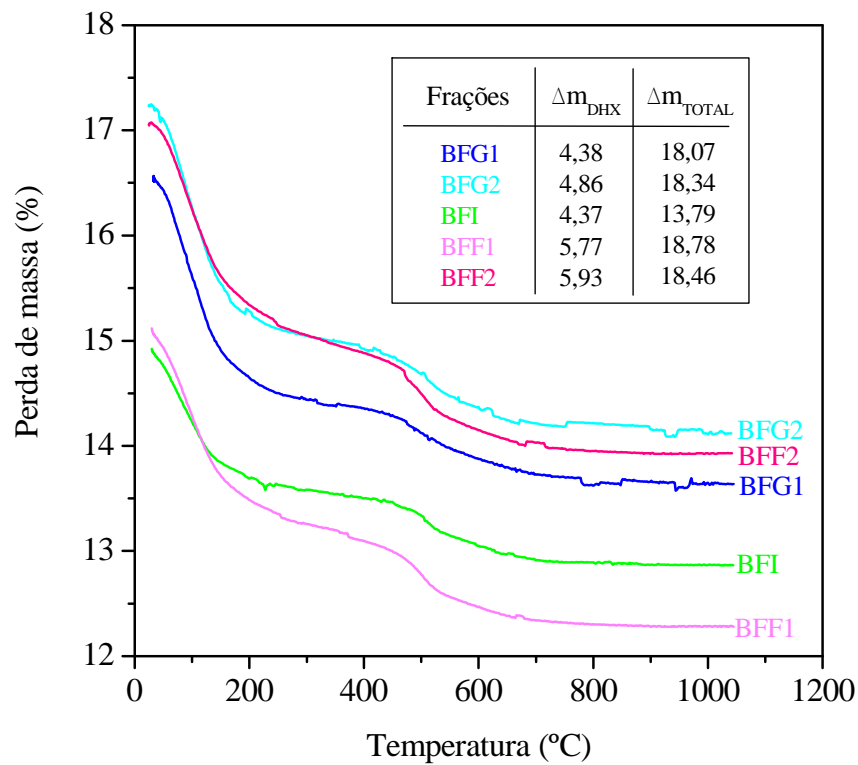


Figura 5.22 – Termogramas TG das frações BFG1, BFG2, BFI, BFF1 e BFF2.

c) Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (EIV)

Os espectros de infravermelho confirmam todas as análises feitas nos itens anteriores para FRX, DRX e ATD/TG: montmorillonita é dominante em todas as frações granulométricas. Observa-se nessa e nas outras técnicas já discutidas, que as impurezas não atrapalham na interpretação dos resultados, mostrando-se sempre minoritários. Todas as bandas identificadas na amostra total (Figura 5.13), também aparecem nos espectros das frações granulométricas (Figura 5.23).

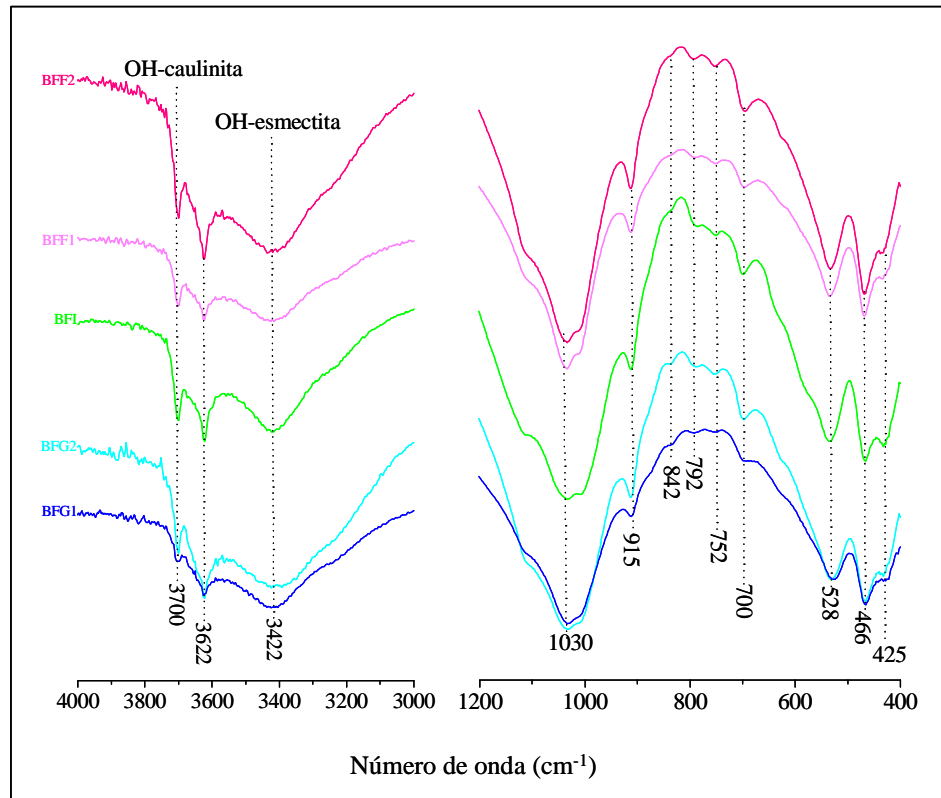


Figura 5.23 - Espectros IV das frações BFG1, BFG2, BFI, BFF1 e BFF2.

d) Espectroscopia Mössbauer (EM)

Os espectros Mössbauer de BF total e de suas frações finas, BFF1 e BFF2, são similares e apresentam basicamente as mesmas características: um sexteto relativamente estreito e um dubleto relativamente largo (Figura 5.24). Apesar das análises em temperatura ambiente não serem conclusivas, fica claro que o ferro ocorre no mínimo em dois minerais diferentes, hematita e montmorillonita e, segundo Aranha (2007), neste último, o ferro pode ocorrer em configurações *cis* e *trans*.

A fração BFF2 apresenta ainda um sexteto de baixa intensidade, possivelmente devido à presença de goethita de baixa substituição isomórfica, que por estar em baixíssima concentração não é identificada no DRX, somente indícios nos termogramas ATD/TG.

O sexteto estreito pode ser atribuído à hematita, e os valores dos campos magnéticos hiperfinos (Tabela 5.7), sugerem substituições isomórficas < 10 %, desde que se ignore o efeito de pequeno tamanho de partícula. Além disso, pode-se observar, pelas intensidades dos picos, que hematita está em menor concentração em BFF2, o que é justificado por se tratar de uma amostra beneficiada (separação granulométrica).

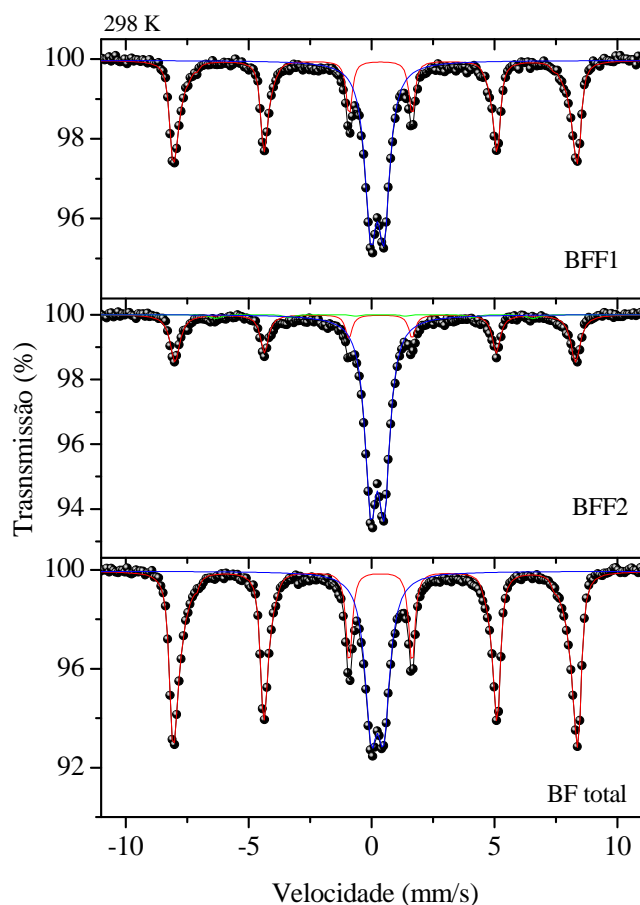


Figura 5.24 – Espectros Mössbauer das amostras BF (amostra total), BFF1 e BFF2.

O dubleto largo é atribuído a montmorillonita contendo ferro, muito similar ao observado nos espectros apresentados por Aranha (2007) para as bentonitas Chocolate (BC) e Wyoming (BW), Figuras 5.25 e 5.26.

Maiores informações somente poderão ser obtidas após realização de medições a baixas temperaturas, as quais não foram executadas na presente avaliação, e nem há no Brasil, laboratório disponível para este tipo de análise.

Tabela 5.7 - Parâmetros hiperfinos obtidos dos espectros Mössbauer coletados à temperatura de 298 K.

Frações	H_{hf} (kOe)	Área (%)	H_{hf} (kOe)	Área (%)	ΔE_Q (mm/s)	Área (%)
BF	511	66	-	-	0,51	34
BFF1	511	52	-	-	0,54	48
BFF2	505	31	400	3	0,55	66

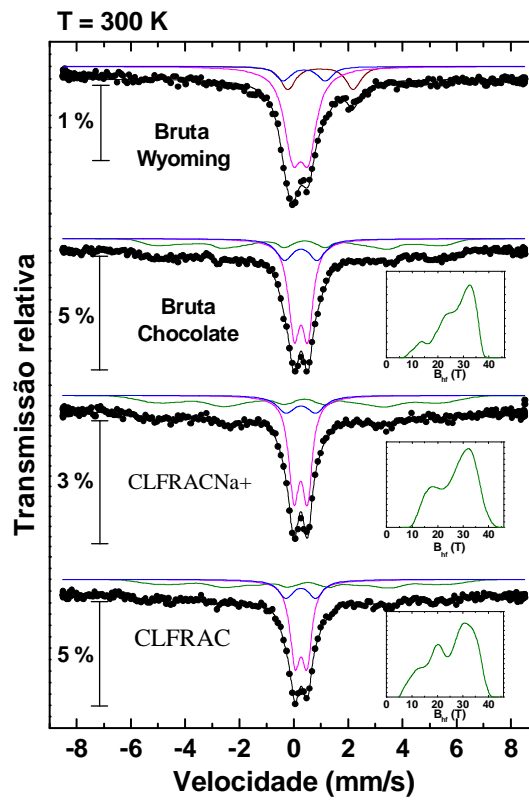


Figura 5.25 – Espectros Mössbauer das amostras de referência BC e BW brutas e purificadas à 300 K (fonte: Aranha 2007).

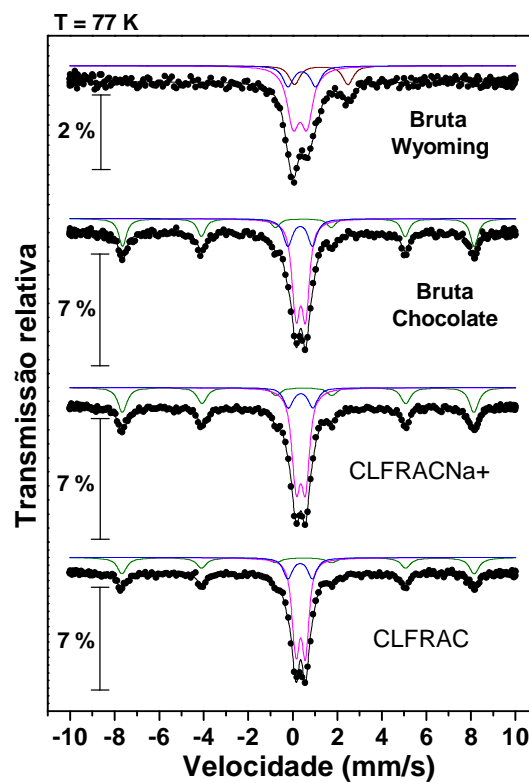


Figura 5.26 – Espectros Mössbauer das amostras de referência BC e BW brutas e purificadas à 77 K (fonte: Aranha 2007).

5.1.2.3 Caracterização Textural

a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (Figuras 5.27, 5.28, 5.29 e 5.30), é possível entender o porquê da montmorillonita estar presente em todas as frações granulométricas, mesmo na fração mais grossa (BFG1), já que as grandes ampliações obtidas revelam detalhes texturais surpreendentes dos minerais formadores da bentonita Formosa.

Na Figura 5.27 A, tem-se um “grande” aglomerado, de aproximadamente 200 μm , da fração BFG1. Neste observa-se as rosetas de montmorillonitas envolvidas por hematita com hábito tipicamente botrioidal (Figuras 5.27 B e C). Já na Figura 5.27 D, observa-se uma imagem de aglomerado menor, de aproximadamente 60 μm , contendo mais montmorillonita e pouca hematita.

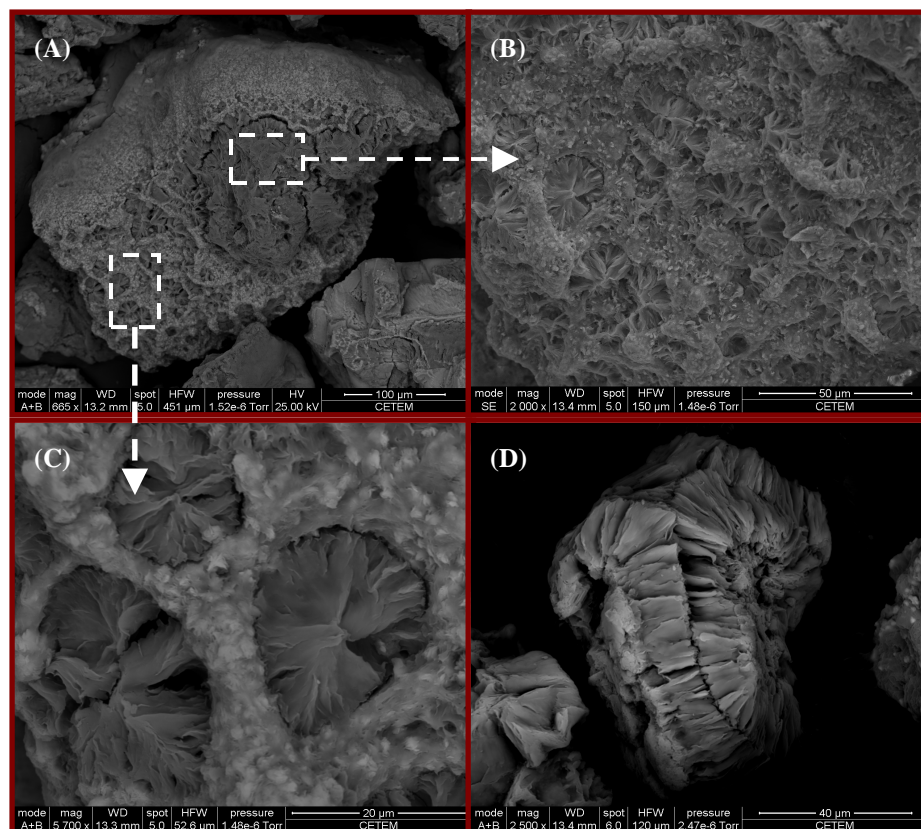


Figura 5.27 – Micrografias de BFG1: (A) um aglomerado grande; (B) e (C) detalhe da região assinalada no aglomerado (A) e (D) um aglomerado pequeno.

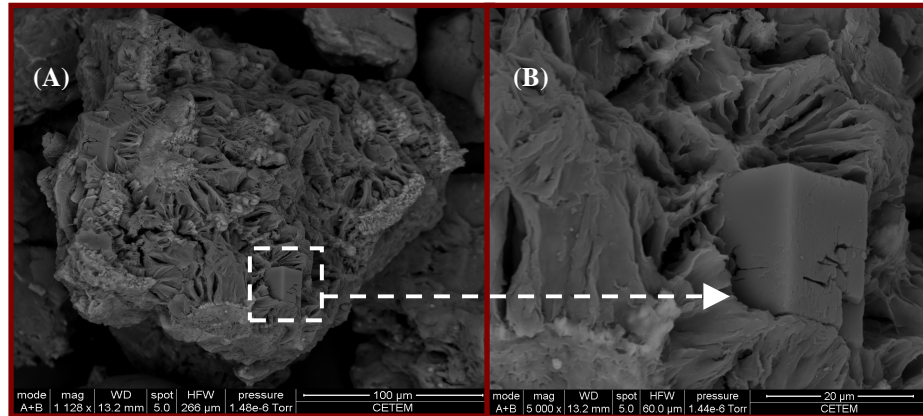


Figura 5.28 – Micrografias de BFI: (A) um aglomerado e (B) detalhe da região assinalada mostrando um prisma típico de K-feldspato.

Na Figura 5.28 (A e B), observa-se, além das lamelas montmorilloníticas e botrioidais de hematita, a morfologia prismática de um cristal de K-feldspato.

Na Figura 5.29 A, nota-se o retrato típico de uma rocha alterada quimicamente, com fissuras de dissolução preenchidas por botrióides de hematita (ou outros minerais de ferro) e matriz feldspática transformada em montmorillonita. A Figura 5.29 B mostra bem a matriz montmorillonítica “cortada” por veios de hematita.

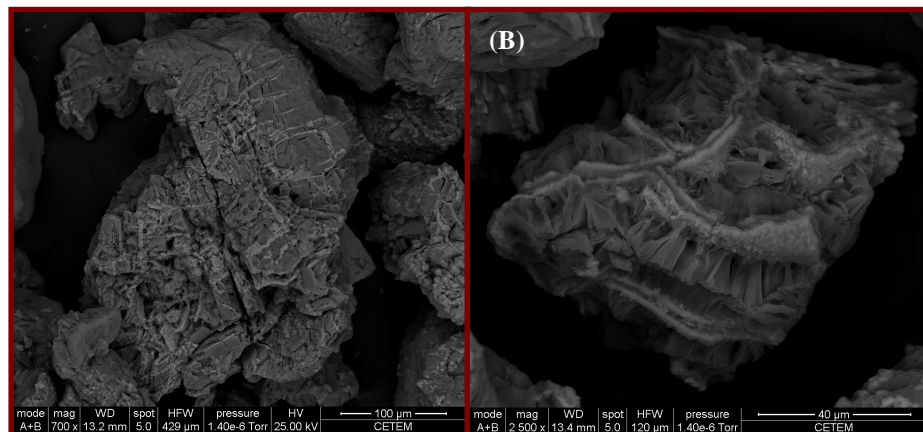


Figura 5.29 – Micrografias de BFG2: (A) um aglomerado com veios de hematita e (B) detalhe de um aglomerado montmorillonita-hematita.

Finalmente, micrografias da fração argila (BFF2) são apresentadas na Figura 5.30 (A e B). Nota-se pouca resolução da imagem, devido às partículas serem muito finas, mas condizem com o esperado para montmorillonita.

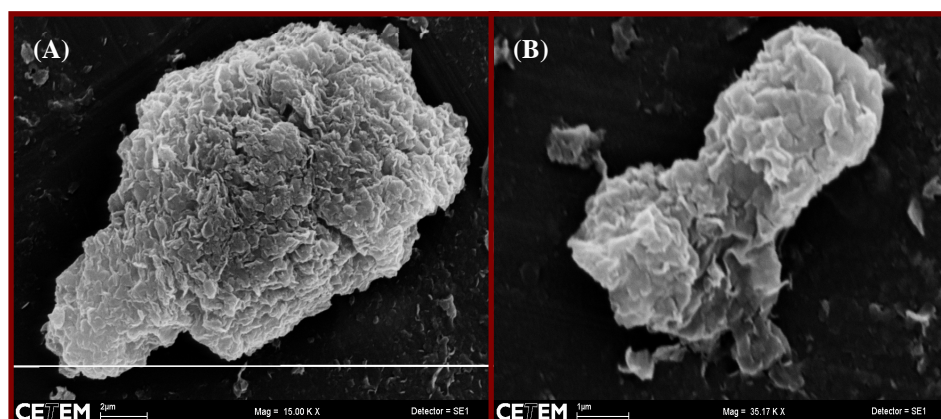


Figura 5.30 – Micrografias de BFF2: (A) e (B) aglomerados com lamelas típicas de montmorillonita.

b) Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Determinou-se a capacidade de troca catiônica da bentonita Formosa (fração argila/BFF2), pelo método de troca com amônio, partindo da argila policatiônica e não pré-saturada com uma das espécies trocáveis (Mg, Ca, K ou Na) – procedimento usual conhecido por homoionização. Partindo da amostra policatiônica, pode-se averiguar, além da CTC total, o cátion compensador de carga majoritário, e assim, determinar o tipo de montmorillonita.

Na Tabela 5.8 estão discriminadas as trocas parciais de cada espécie e a CTC total. Observa-se que o Mg é o cátion trocável majoritário, em pH ~ 7, mesmo com seletividade do $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ (Aguiar & Novaes, 2002), o que determina uma montmorillonita magnesianas, incomum dentre as bentonitas mais estudadas e comercializadas, que geralmente são cálcicas ou sódicas, sendo as cálcicas as mais comuns. No entanto, sabe-se que, as bentonitas de referências condizem a uma formação geológica diferente da bentonita em estudo, pois enquanto essa é formada a partir do intemperismo de basaltos, aquelas são formadas de cinzas vulcânicas, o que pode justificar a diferença.

Além disso, vale ressaltar que, mesmo em trabalhos científicos sobre esmectitas, muitos não fazem uma caracterização mineralógica e química de detalhe, limitando-se a caracterizar, por DRX, apenas a espécie dominante, em geral como montmorillonita.

Verifica-se que o valor total obtido encontra-se na faixa de CTC esperada para bentonita, de 60 a 170 meq/100g.

Tabela 5.8 - Capacidade de Troca Catiônica de BFF2 parcial e total (método acetato de amônio).

Mg	meq/ 100 g de argila			CTC*
	Ca	K	Na	
60,19	9,88	1,41	3,35	74,83

* calculada pela soma Mg + Ca + K + Na

c) Distribuição do Tamanho de Partícula (DTP)

Na Tabela 5.9 é apresentado o resultado da classificação granulométrica para a Bentonita Formosa.

Nota-se que a fração BFI corresponde ao produto de maior percentagem em massa (39,24 %) e BFF1 a de menor (7,02 %). Utilizando-se a representação fracionária (areia, silte e argila), para essa mesma distribuição granulométrica (Figura 5.31), tem-se que a fração silte (BFG2 + BFI + BFF1) corresponde a uma percentagem maior que o dobro da soma das outras duas frações: argila com 17,86 % e areia com 12,89 %. Todavia, a elevada concentração de silte pode estar relacionada a um forte efeito de aglomeração das partículas de montmorillonita, pois os difratogramas revelam presença marcante desse argilomineral em todas as frações, sobressaindo até mesmo na fração areia. Além disso, aglomerados podem ser claramente observados nas micrografias (item 5.1.2.3), mesmo na fração argila (BFF2). Essa agregação é promovida, provavelmente, pela interação de montmorillonita com feldspato e principalmente cimentação por óxidos e hidróxidos de ferro.

O resultado de distribuição de tamanho de partícula (DTP) obtido pela técnica de espalhamento de luz (Figuras 5.32, 5.33, 5.34, 5.35 e 5.36), revelam que de fato há uma forte aglomeração das partículas, mesmo em água.

Vale esclarecer que todas as figuras estão divididas em duas partes: (i) curvas da porção superior, tamanho de partícula versus volume incremental, e (ii) curvas da porção inferior, tamanho de partícula versus volume cumulativo.

Quando adicionou-se o defloculante hexametáfosfato de sódio, houve uma melhor dispersão e as curvas DTP de volume incremental deslocaram-se para faixas menores de tamanho de partícula (todas as Figuras i) e os volumes cumulativos aumentaram para tamanhos de partícula menores (todas as Figuras ii).

Tabela 5.9 – Classificação Granulométrica da bentonita Formosa.

Classificação Granulométrica (Peneiramento)						
Amostra	Fração (μm)	Massa (g)	Massa (%)	Massa Ac. (%)	Massa Pas. (%)	
BFG1	75	64,45	12,89	12,89	87,11	
BFG2	20	114,95	22,99	53,88	64,12	
*	-20	320,60	64,12			
		500,00				
* Classificação Granulométrica (Sedimentação Gravítica)						
Amostra	Tempo (Hs)	Fração (μm)	Massa (g)	Massa (%)	Massa Ac. (%)	Massa Pas. (%)
BFF2	96	-2	89,3	27,85	27,85	72,15
BFF1	24	-5+2	35,1	10,95	38,8	61,2
BFI	fundo	-20+5	196,2	61,2		
		320,6				
Classificação Granulométrica Total						
Amostra	Fração (μm)	Massa (g)	Massa (%)	Massa Ac. (%)	Massa Pas. (%)	
BFG1	75	64,45	12,89	12,89	87,11	
BFG2	20	114,95	22,99	35,88	64,12	
BFI	-20+5	196,2	39,24	75,12	24,88	
BFF1	-5+2	35,1	7,02	82,14	17,86	
BFF2	-2	89,3	17,86			
		500				

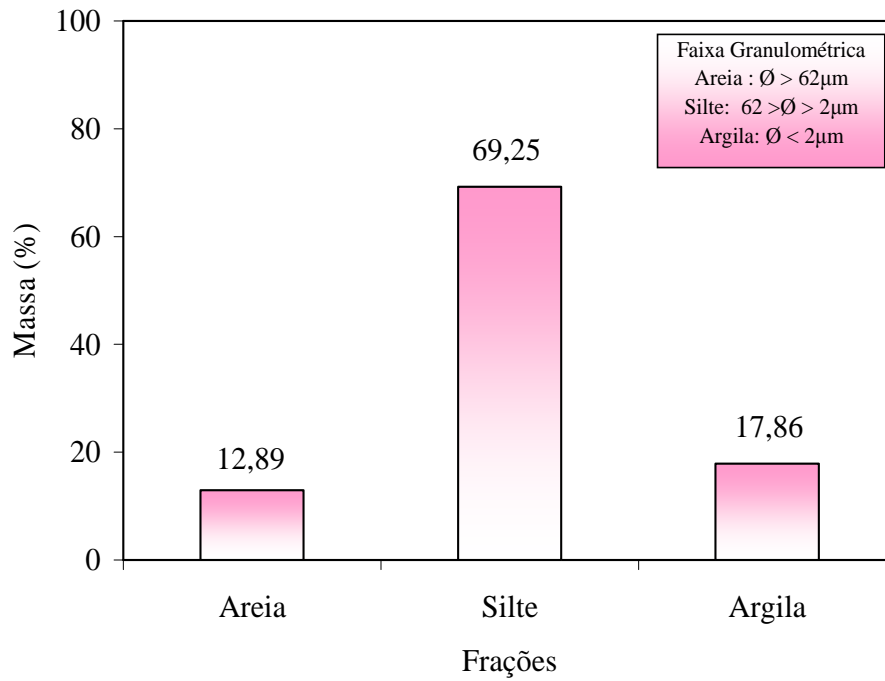


Figura 5.31 – Classificação Granulométrica da bentonita Formosa.

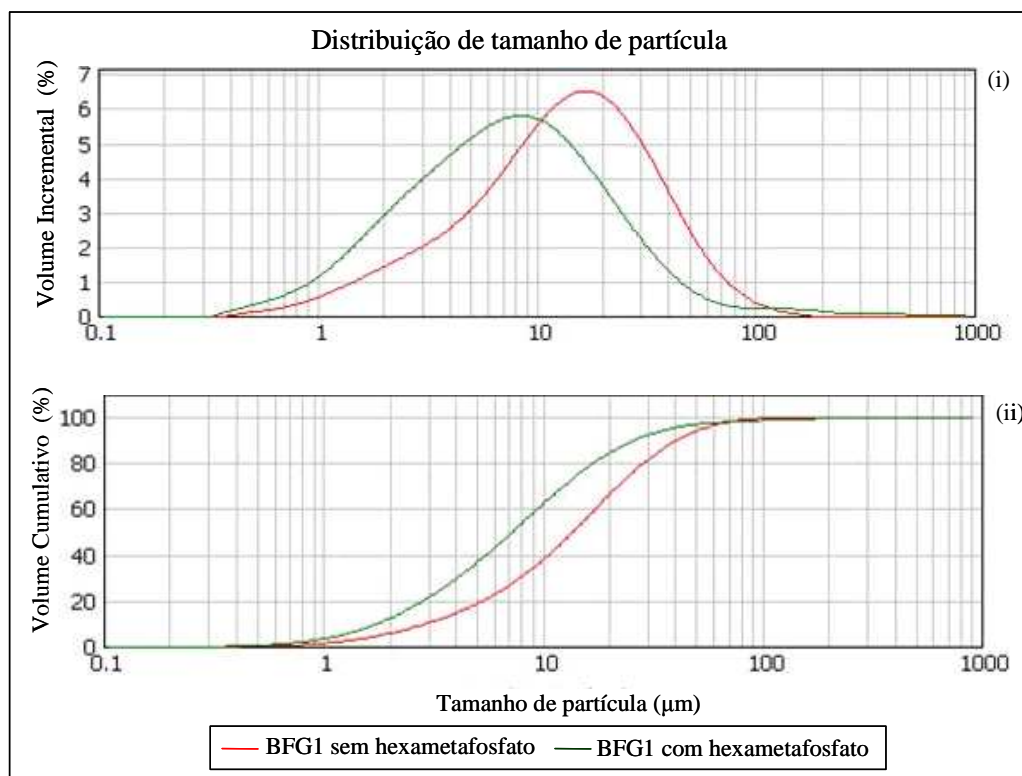


Figura 5.32 – Curvas de Distribuição Granulométrica de BFG1 (Método Fraunhofer).

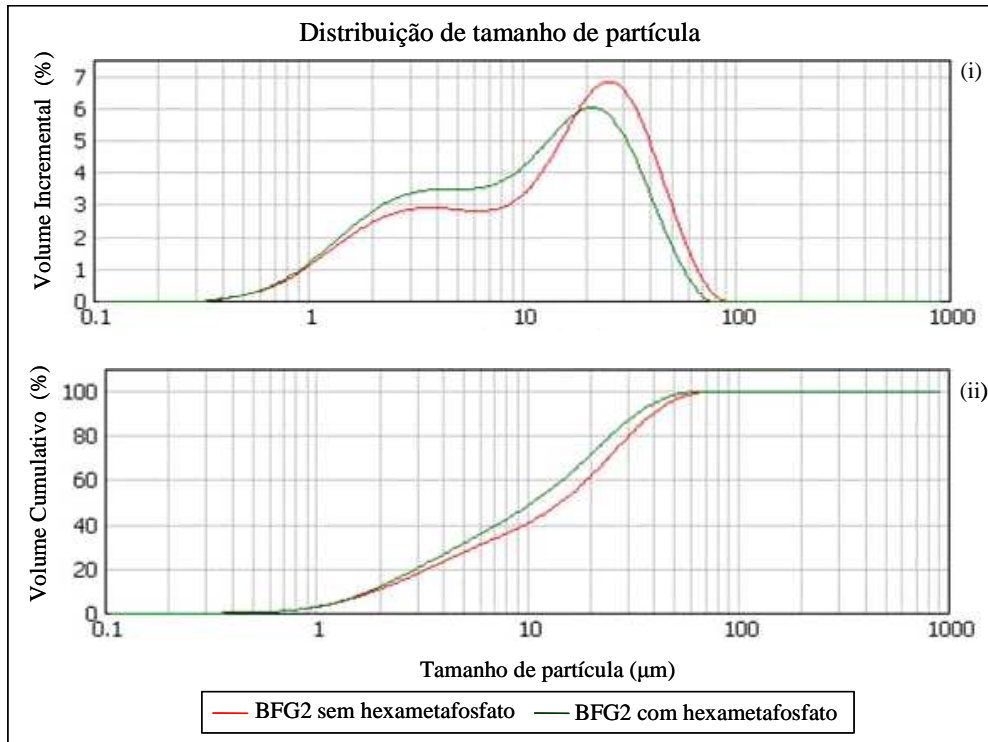


Figura 5.33 – Curvas de Distribuição Granulométrica de BFG2 (Método Fraunhofer).

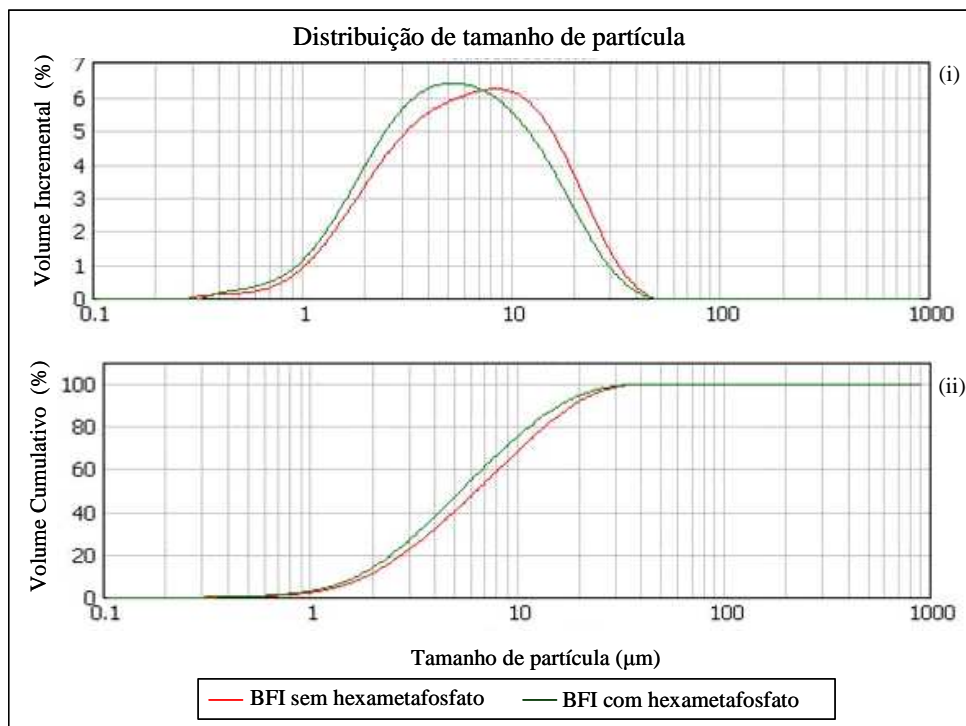


Figura 5.34 – Curvas de Distribuição Granulométrica de BFI (Método Fraunhofer).

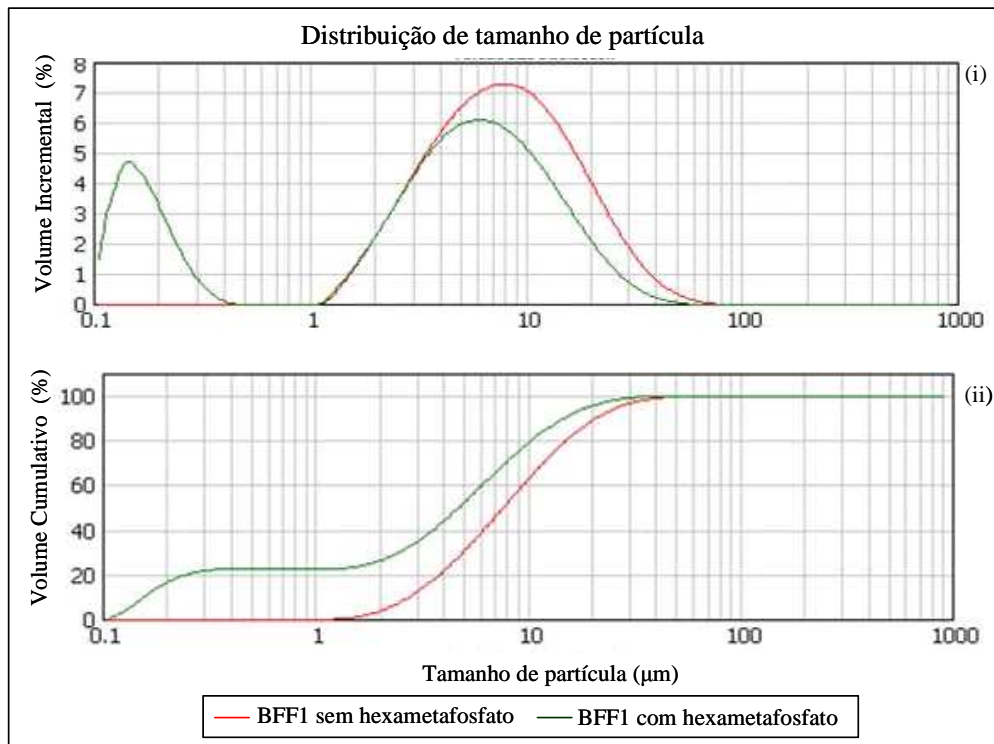


Figura 5.35 – Curvas de Distribuição Granulométrica de BFF1 (Método Mie).

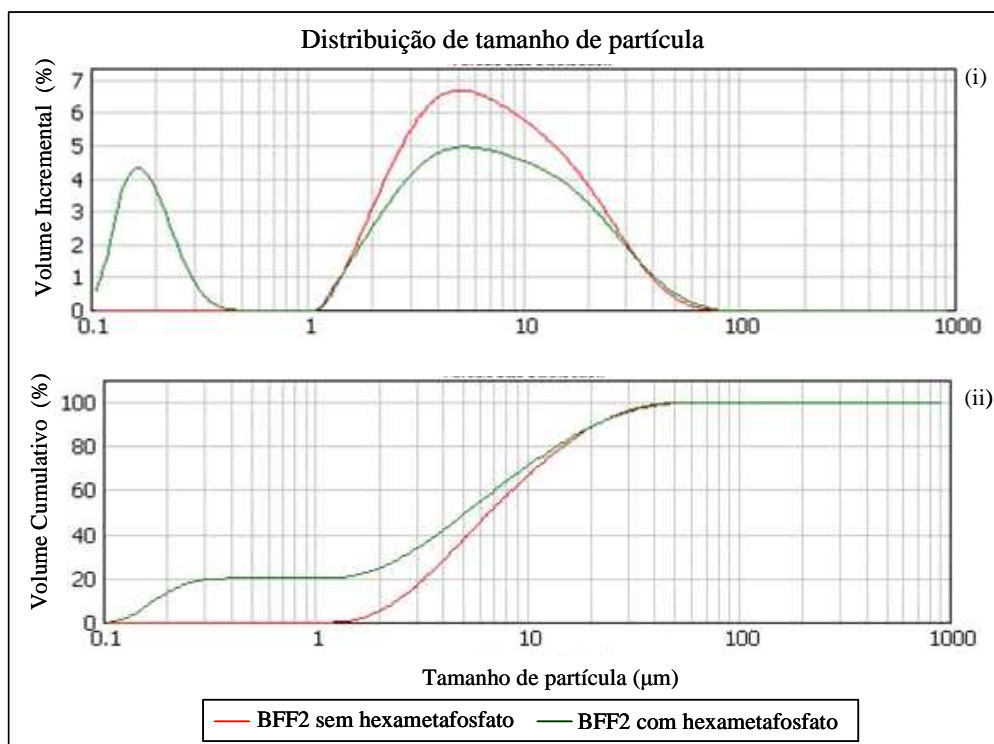


Figura 5.36 – Curvas de Distribuição Granulométrica de BFF2 (Método Mie).

d) Ponto de Carga Zero (PCZ)

A curva potenciométrica da bentonita Formosa é mostrada na Figura 5.37. O comportamento apresentado é típico de bentonita, em que o excesso de carga negativa, devido em grande parte a montmorillonita, leva a um ponto isoelétrico ou ponto de carga zero (PCZ) para pH baixo. Na Tabela 5.10 observa-se que o valor encontrado (< 2) para BF está próximo aos encontrados por Neumann *et al.* (2002) para BC e BW.

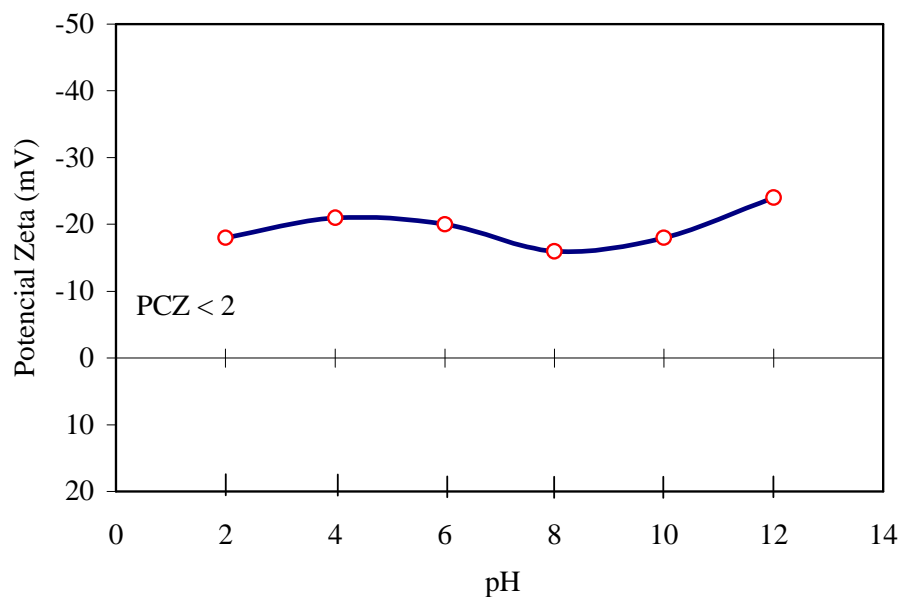


Figura 5.37 – Curva Potenciométrica da bentonita Formosa.

A carga negativa permanente tem origem em um déficit de carga ocasionado por substituição isomórfica na estrutura cristalina (Raij, 1973). No caso da montmorillonita, essas substituições são muito freqüentes e ocorrem tanto nos sítios octaédricos quanto nos tetraédricos, o que gera uma maior disponibilidade de sítios para adsorção de cátions, sejam eles inorgânicos ou orgânicos, o que faz da bentonita um dos materiais mais estudados em trabalhos de modificação química e aplicações tecnológicas, na produção de novos materiais ou mesmo no controle ambiental.

Tabela 5.10 – Ponto de Carga Zero (PCZ).

Amostra	PCZ
BF	< 2,0
BC	3,0
BW	1,9

5.1.3 Componentes (Matriz e Amigdala)

5.1.3.1 Caracterização Física

a) Difração de Raios X (DRX)

Assim como na BF total, a matriz apresenta predominância de montmorillonita (15,3; 4,47 e 1,49 Å) e traços de caulinita (7,2; 2,56 e 2,34 Å), K-feldspato (6,5; 3,33 e 3,24 Å) e hematita (2,70; 2,52 e 1,69Å). Já as amígdalas, apresentam somente os argilominerais montmorillonita (predominante) e menor quantidade caulinita (Figura 5.38).

b) Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

Como na amostra total (Figura 5.9), as transformações térmicas na bentonita Formosa, típicas de montmorillonita, também foram identificadas nos seus componentes, matriz e amígdala (Figuras 5.39 e 5.40). Com respeito à primeira banda endotérmica ~ 100 °C, observa-se que o pico da amígdala é mais estreito e menos intenso que o da matriz, o que pode estar associado a quantidade de caulinita maior na amígdala, que possui menor capacidade de hidratação em função de sua estrutura e composição química. Quanto à segunda perda endotérmica (desidroxilação) ~ 500 °C, apesar da posição máxima de T_{DHX} serem as mesmas para as duas (513 °C), a forma e intensidade dos picos são diferentes, o que pode ser justificado também pela maior quantidade de caulinita na amígdala.

A região (b) confirma toda a análise feita para os picos anteriores, mistura de montmorillonita e caulinita em maior proporção na amígdala que na matriz, e com isso mudanças nas formas e intensidades dos picos, no caso do pico exotérmico, um duplete (956/1017 °C) acontece.

Os valores de perda de massa por desidroxilação (Δm_{DHX}) das componentes matriz (4,66 %) e amígdala (4,29 %) estão próximos do valor teórico para montmorillonita (5 %). E o valor de perda de massa total (Δm_{TOTAL}) maior para a amígdala é justificado pela ausência de minerais acessórios como hematita e feldspato, que ocorrem somente na matriz.

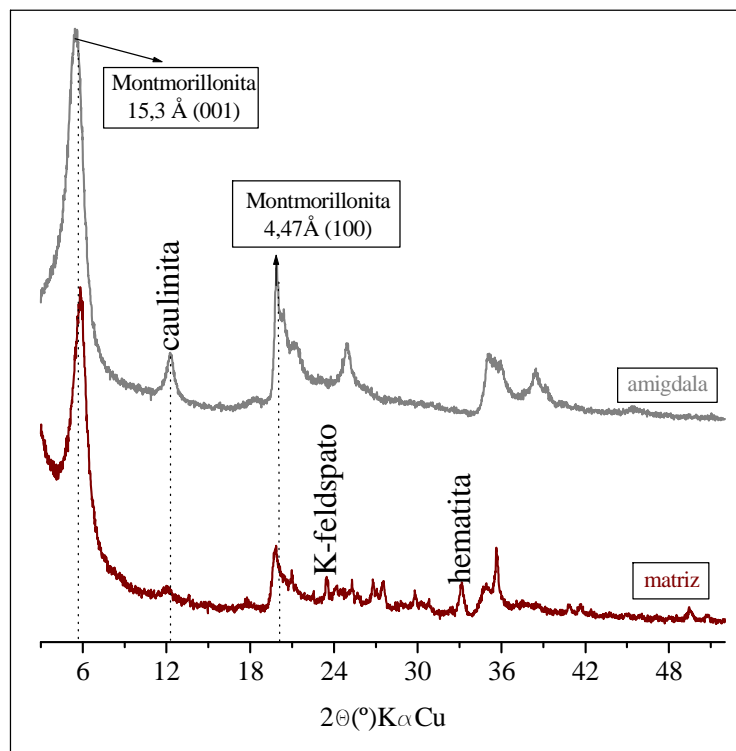


Figura 5.38 – Difratogramas dos componentes da bentonita Formosa (matriz e amígdala).

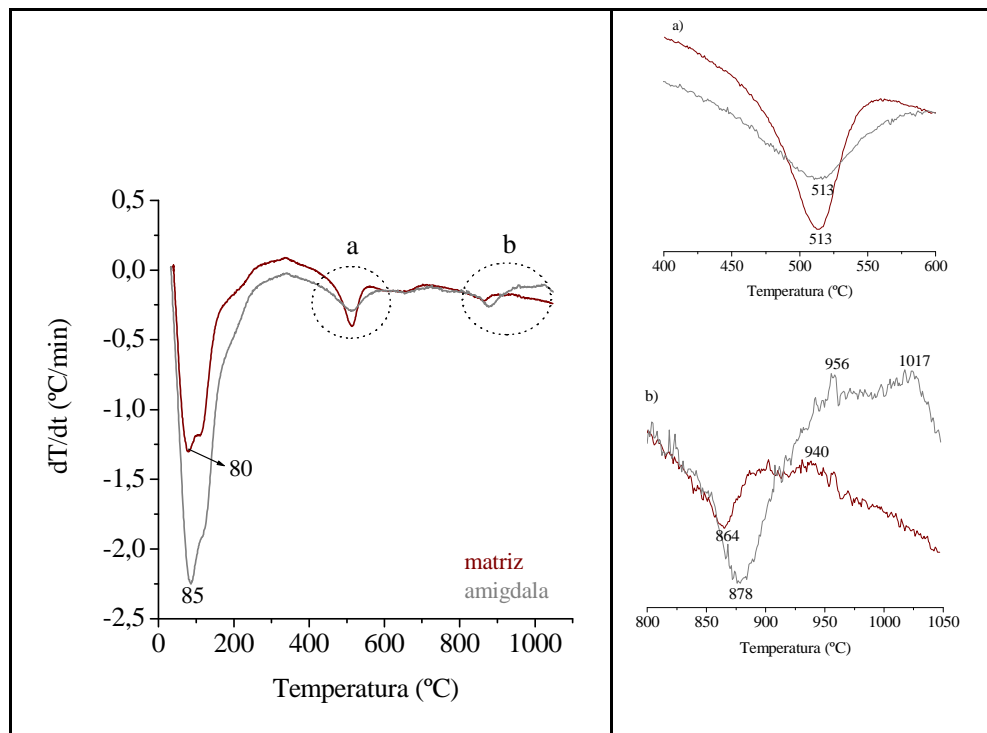


Figura 5.39 – Termogramas ATD dos componentes da bentonita Formosa (matriz e amígdala).

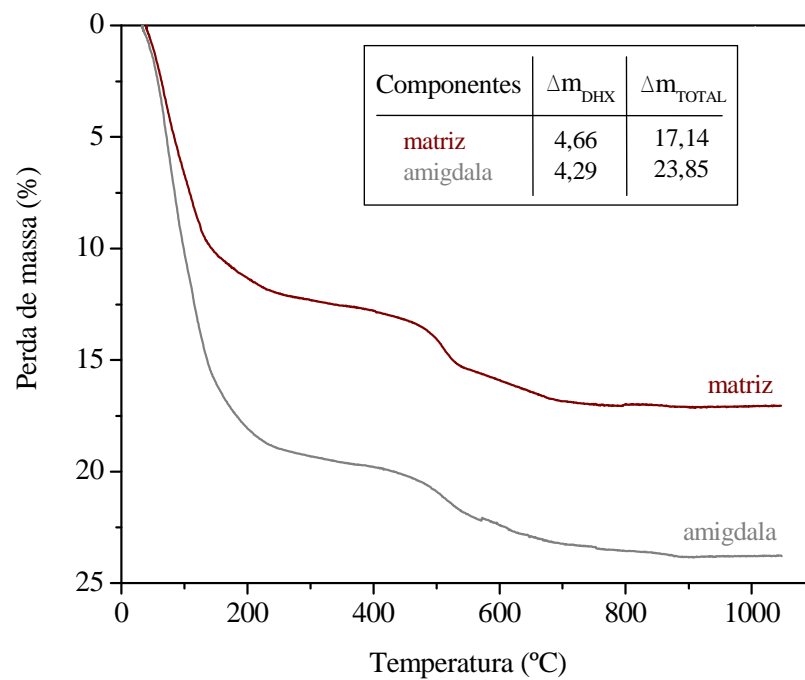


Figura 5.40 – Termogramas TG dos componentes da bentonita Formosa (matriz e amígdala).

c) Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (EIV)

Os espectros de infravermelho (Figura 5.41) mostram que a caulinita identificada na amostra total (Figura 5.13) provém muito mais das amígdalas do que da matriz, o que já se esperava. Contudo, não se esperava que montmorillonita também fosse majoritária na amígdala.

As típicas bandas de montmorillonita e caulinita, observadas na amostra total e nas frações, também são identificadas na amígdala e na matriz. Sendo que a amígdala por concentrar mais caulinita que as outras amostras, apresenta suas bandas mais definidas e mais intensas, assim como, as bandas comuns a montmorillonita, região de 1050 a 400 cm^{-1} .

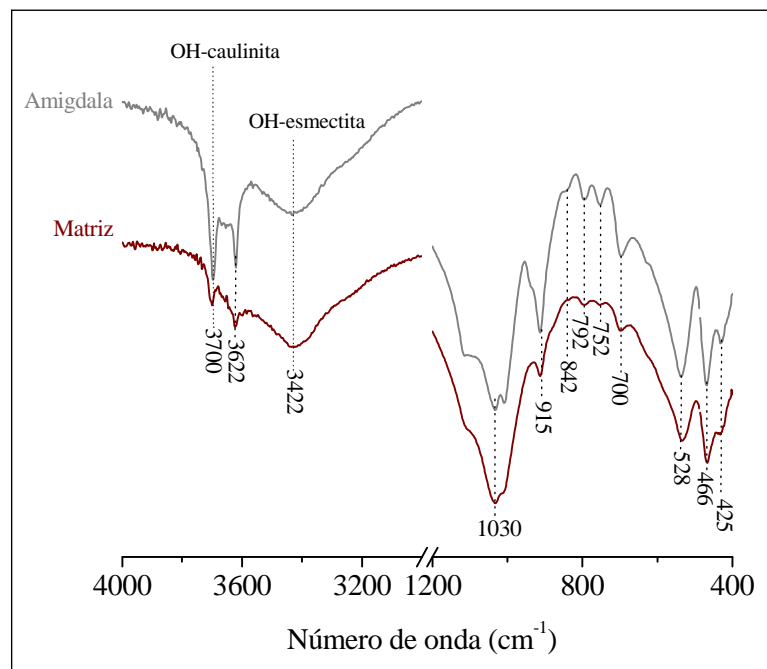


Figura 5.41 – Espectros IV dos componentes da bentonita Formosa (matriz e amígdala).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA BENTONITA FORMOSA PILARIZADA COM POLIIDROXICATIONS DE Al (Íon de Keggin)

Tem-se na Figura 5.42, o difratograma da bentonita Formosa pilarizada (BFPILC). Observa-se que a distância basal do plano 001 da montmorillonita passa de 15,3 Å na BFNAT (bentonita Formosa natural) para 18,7 Å após a pilarização. Isto prova que os polioxidocátions de Al foram fortemente fixados nos espaços intercamadas da montmorillonita depois da calcinação. O valor de d_{001} alcançado é similar aos obtidos por outros trabalhos empregando outras metodologias (Olaya *et al.*, 2009, Pergher & Sprung, 2005).

Pode-se observar ainda, que os outros picos correspondentes à estrutura da montmorillonita se mantêm, assim como, os picos dos minerais acessórios (identificados no item 5.1.1.2). Todavia, nota-se que o plano 001 sofreu um certo abaixamento na intensidade, o que *a priori* não se sabe a consequência disso.

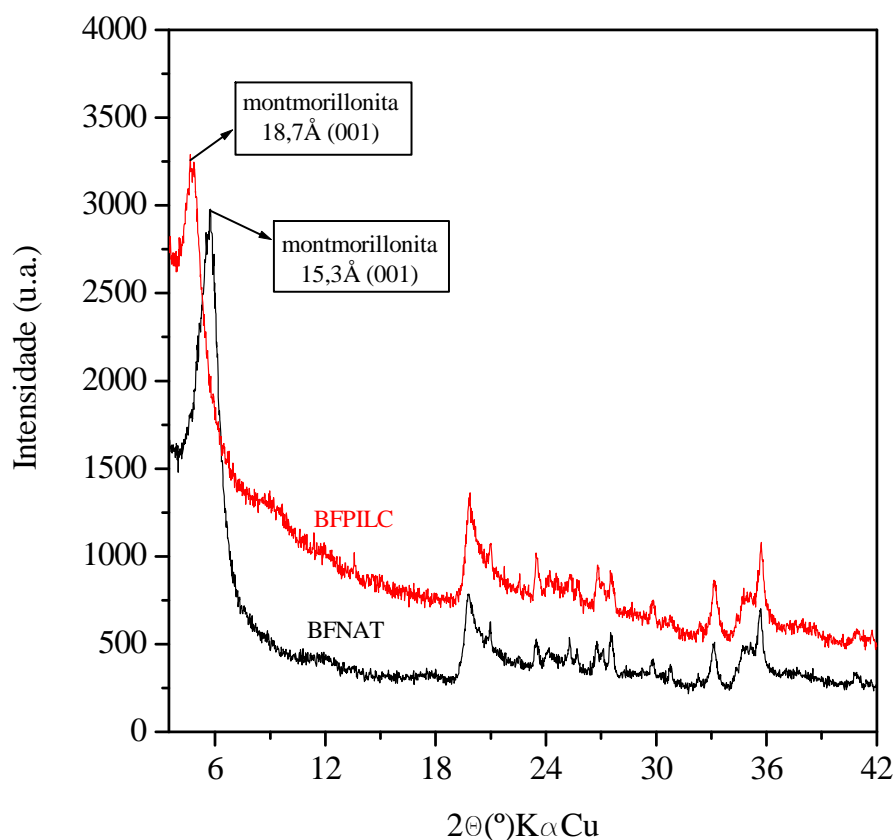


Figura 5.42 – Comparação dos difratogramas das amostras BFNAT e BFPILC.

Analisando o espectro de infravermelho (Figura 5.43) de BFPILC, e o comparando com o da BFNAT (analisado no item 5.1.1.2), nota-se que as bandas da montmorillonita se mantêm, mostrando que não houve mudanças significativas na estrutura. O surgimento de uma nova banda pequena, a 1400 cm^{-1} é observada na argila pilarizada, e provavelmente corresponda à inserção de CO_3^{2-} , vindo da atmosfera, na estrutura da argila durante o processo de intercalação.

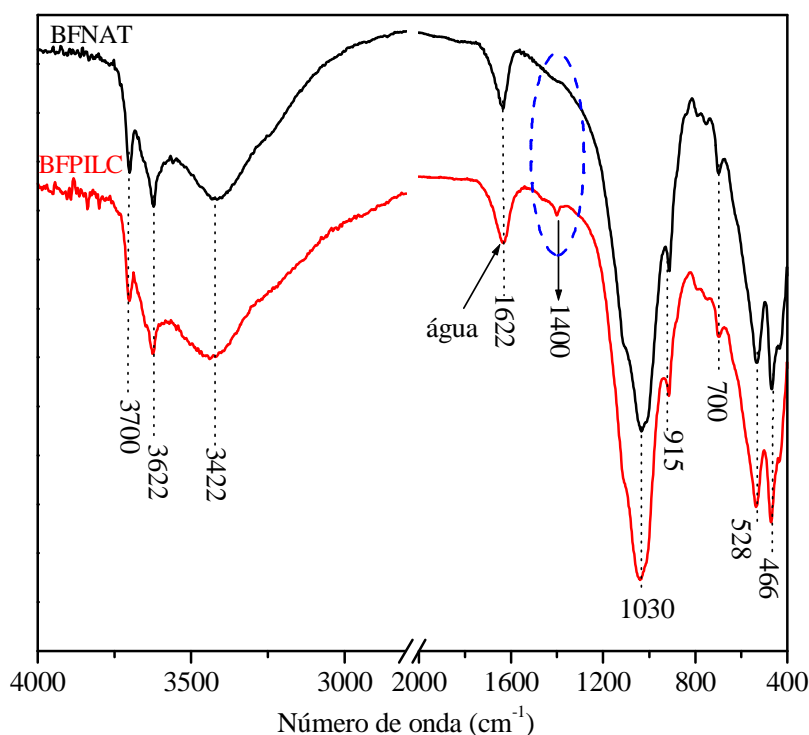


Figura 5.43 – Comparação dos espectros IV das amostras BFNAT e BFPILC.

O comportamento térmico de BFPILC é muito parecido ao da BFNAT (Figura 5.44). Apresenta as reações endotérmicas (dessorção e desidroxilação) ligeiramente abaixo das correspondentes na BFNAT. O duplo pico endo-exotérmico, típico de esmectitas, que aparece na região compreendida entre 800 e 1000 °C na argila natural, passa a ser somente um pico exotérmico largo com máximo em 930 °C na BFPILC, mostrando que o colapso total da montmorillonita ocorre em torno de 700 °C e se transforma em nova fase a 930 °C. As perdas de massa total foram bem próximas, cerca de 13 % (Figura 5.45).

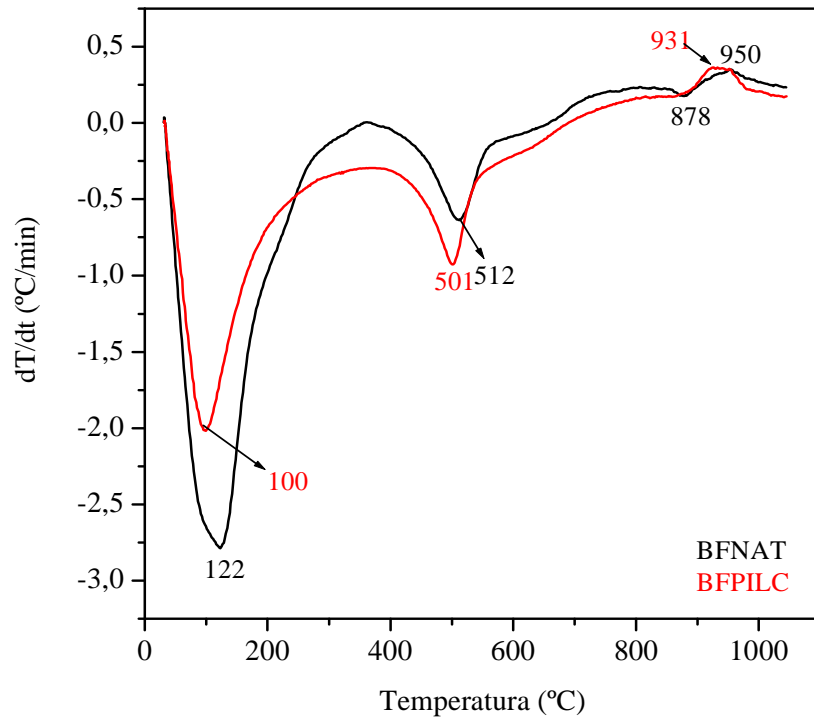


Figura 5.44 – Comparação dos termogramas ATD das amostras BFNAT e BFPILC.

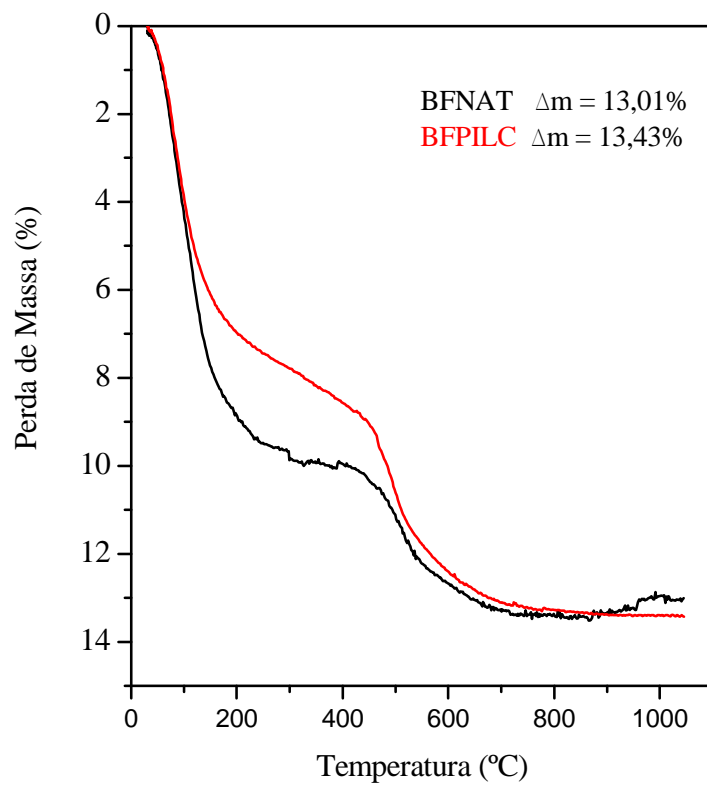


Figura 5.45 – Comparação dos termogramas TG das amostras BFNAT e BFPILC.

Foi confirmado por BET que com a pilarização o valor da área superficial específica aumentou em mais de 3 vezes o valor da argila natural, passando de 55,9 a 180,3 m²/g. O volume total de poros também aumentou, passando de 0,06 cm³/g na BFNAT para 0,08 cm³/g na BFPILC.

Os resultados indicam que o material obtido após tratamento com íons de Keggin (BFPILC), apresenta características adequadas para testes catalíticos e/ou adsorção.

5.3 TESTES DE ADSORÇÃO DE COBRE USANDO A BENTONITA FORMOSA NATURAL (BFNAT) E BENTONITA FORMOSA PILARIZADA (BFPILC)

a) Efeito do pH

Na Figura 5.46 estão apresentados os resultados de adsorção de Cu^{2+} obtidos na faixa de pH de 2,0 a 9,0. Aparentemente, a remoção de íons Cu^{2+} do efluente sintético aumenta consideravelmente com o aumento do pH acima de 6,0. Porém, de fato isso não acontece, pois com o aumento de OH^- o que ocorre é a precipitação de hidróxido de cobre, processo visualizado pelo aumento da turbidez da solução.

Nenhuma adsorção de Cu^{2+} aconteceu em pH 2,0, para ambas as amostras, o que pode ser explicado pela alta competição entre os cátions H^+ e Cu^{2+} .

O pH 4,0 se mostrou o melhor para ambos os adsorventes estudados, por isso ele foi adotado como pH ideal para o restante dos experimentos de adsorção. Observa-se ainda, que a capacidade de adsorção da Bentonita Formosa natural (BFNAT) foi muito maior do que na sua forma pilarizada (BFPILC), para todos os pHs.

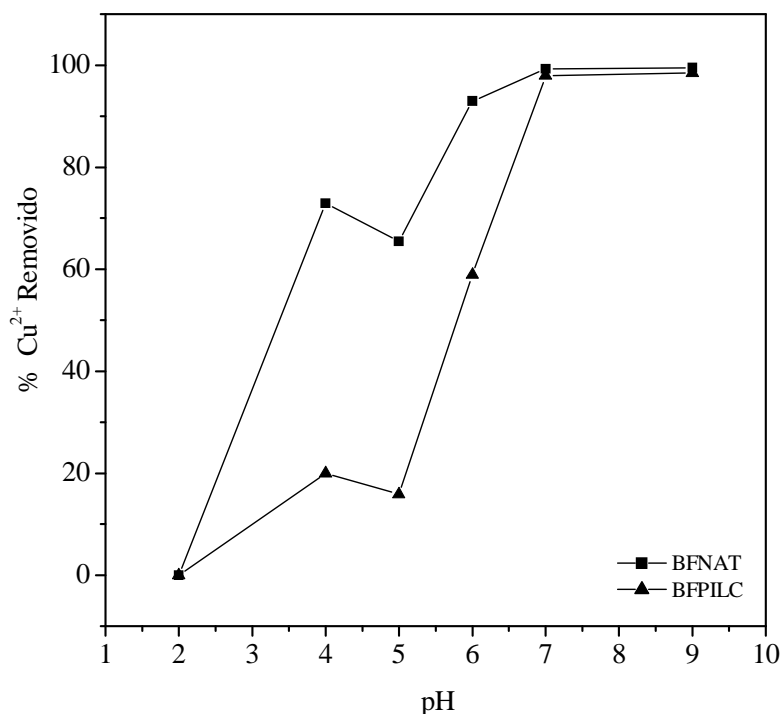


Figura 5.46 – Efeito do pH na adsorção de Cu^{2+} .

b) Efeito do Tempo de Contato

O efeito do tempo de contato na remoção de Cu^{2+} por BFNAT e BFPILC é apresentado na Figura 5.47. Para BFNAT a adsorção foi rápida durante os primeiros 10 min e atingiu o equilíbrio dentro de 40 min. Isso pode ser atribuído ao fato de que no início são muitos os sítios de adsorção disponíveis e os cátions Cu^{2+} podem interagir facilmente com eles. A taxa de adsorção vai se tornando mais lenta nos estágios seguintes, devido à lenta difusão do soluto no interior do adsorvente, tornando-se saturado após 40 min.

Já para BFPILC, a adsorção foi aumentando gradativamente com o passar do tempo, atingindo o equilíbrio 20 min depois do tempo atingido por BFNAT. A capacidade de adsorção alcançada por BFPILC foi inferior a alcançada por BFNAT.

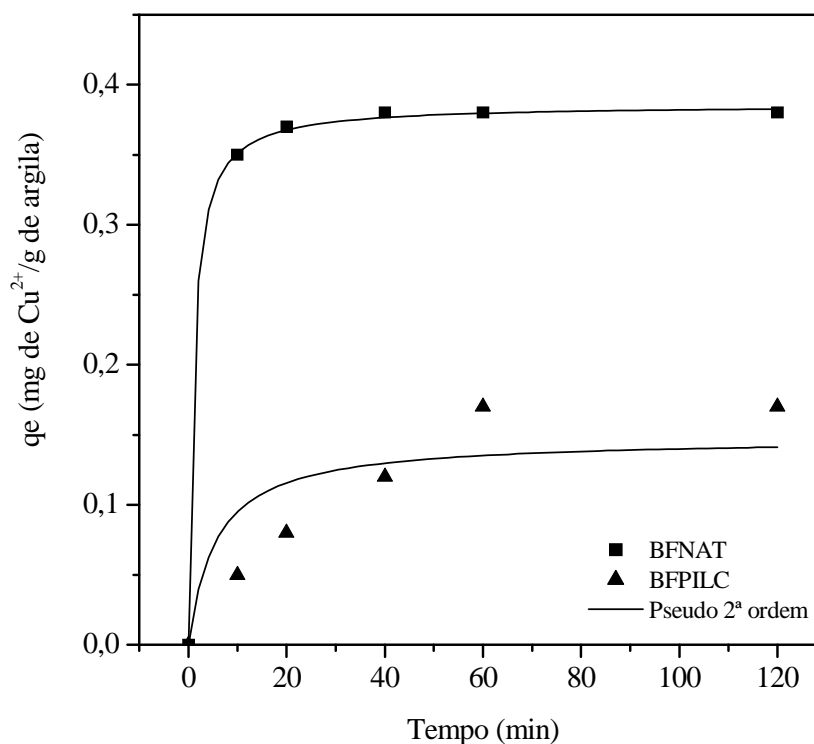


Figura 5.47 – Efeito do tempo de contato na adsorção de Cu^{2+} .

Três modelos cinéticos foram usados na avaliação dos dados experimentais: Pseudo-1ª ordem, Pseudo-2ª ordem e Equação de Avrami. Segundo os parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação obtidos (Tabela 5.11), o modelo de Pseudo-2ª ordem é o que melhor reproduz os dados experimentais para os dois adsorventes. E ao contrário das medidas de BFNAT, que se ajustaram muito bem até mesmo aos outros dois modelos (Pseudo-1ª ordem

com $R^2 = 0,99412$ e Avrami com $R^2 = 0,99409$), as de BFPILC não foram tão compatíveis com os teóricos, e os coeficientes de correlação ficaram baixos. Tanto a capacidade de adsorção (q_e) quanto à taxa de adsorção (K_s) foram maiores para a argila natural do que para a pilarizada.

Tabela 5.11 – Parâmetros cinéticos para a adsorção de Cu^{2+} na BFNAT e BFPILC.

Adsorventes	Pseudo-1ª ordem		Pseudo-2ª ordem		Equação de Avrami	
	K_p	R^2	K_s	R^2	K_{AV}	R^2
BFNAT	1,0923	0,9941	2,6319	0,9998	1,1728	0,9941
BFPILC	1,3398	0,5025	1,2251	0,7642	1,2816	0,5022

c) *Isotermas de Adsorção*

As curvas de adsorção para Cu^{2+} aumentam para altas concentrações relativas (Figuras 5.48 e 5.49), o que dificultou estabelecer o valor limite diante das concentrações estudadas. Neste estudo, três modelos de adsorção foram empregados para descrever o equilíbrio de adsorção de Cu^{2+} : Equações de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em uma monocamada sobre uma superfície homogênea contendo um número finito de sítios adsorventes uniformes; segundo uma afinidade iônica que independe da quantidade de material adsorvido, não havendo interação entre moléculas adsorvidas em sítios próximos (Langmuir, 1918; Wu *et al.*, 2009).

O modelo de Freundlich é uma equação exponencial e por isso assume que a concentração de adsorbato na superfície do adsorvente aumente com o aumento da concentração de adsorbato. Teoricamente, usa-se esta expressão quando uma quantidade infinita de adsorção pode ocorrer, o que não deixa de ser uma limitação do modelo, pois quando aplicada a materiais porosos adsorvendo em meio líquido, descreve bem a adsorção iônica dentro de limites estabelecidos de concentração. Porém, em processos de adsorção em concentrações de valores maiores, esta equação apresenta limitações (Freundlich, 1906; Wu *et al.*, 2009). Considera ainda, a não uniformidade das superfícies reais, por isso é muito adotada para adsorção heterogênea.

O modelo de Redlich-Peterson é uma equação empírica em que o indicador de heterogeneidade (β) é o parâmetro que define praticamente todo o comportamento da

isoterma, podendo revertê-la a Langmuir, Freundlich ou simplesmente a um modelo linear (Redlich & Peterson, 1959).

As constantes de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson e os coeficientes de correlação ente os valores experimentais e os valores preditos usando os modelos mencionados são apresentados na Tabela 5.12. Observa-se juntamente com os gráficos das Figuras 5.48 e 5.49, que a equação de Langmuir é a que melhor reproduz os dados experimentais, para ambos os adsorventes testados.

Em geral é de se esperar que a adsorção de um adsorbato aumente com o aumento da área específica, o que não ocorreu. Pois apesar de BFILC apresentar uma área específica ($180,3 \text{ m}^2/\text{g}$), bem superior à BFNAT ($55,9 \text{ m}^2/\text{g}$), a capacidade de adsorção da argila natural foi surpreendentemente maior.

Uma explicação pode estar relacionada aos tipos de sítios de superfície, fundamentais para a área específica dos adsorventes, entendendo-se que os sítios encontrados na argila natural são muito mais ativos para a adsorção de Cu^{2+} do que aqueles na pilarizada.

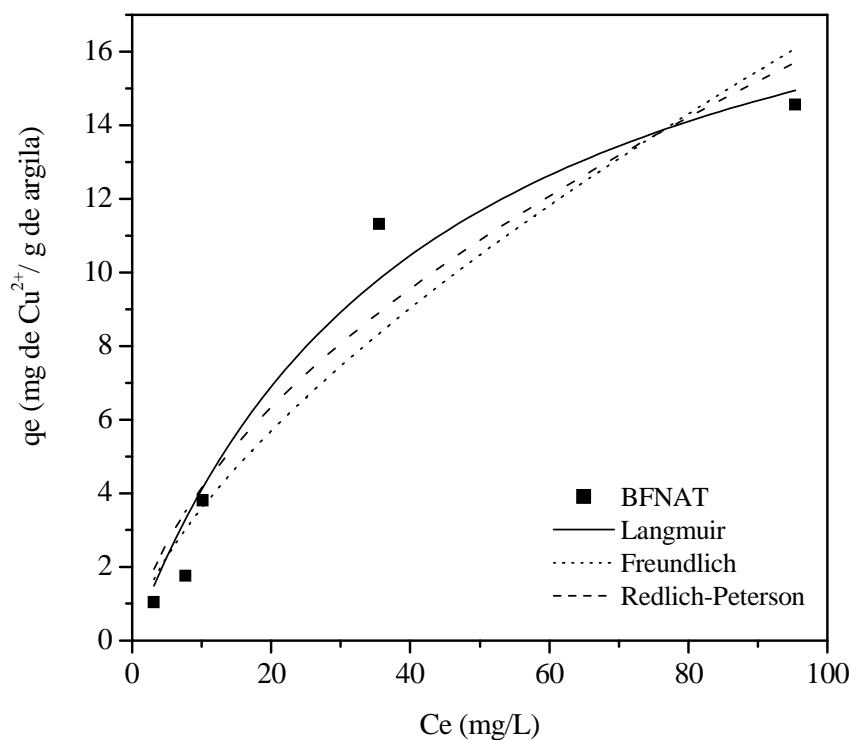


Figura 5.48 – Isotermas de adsorção de Cu^{2+} pela argila BFNAT.

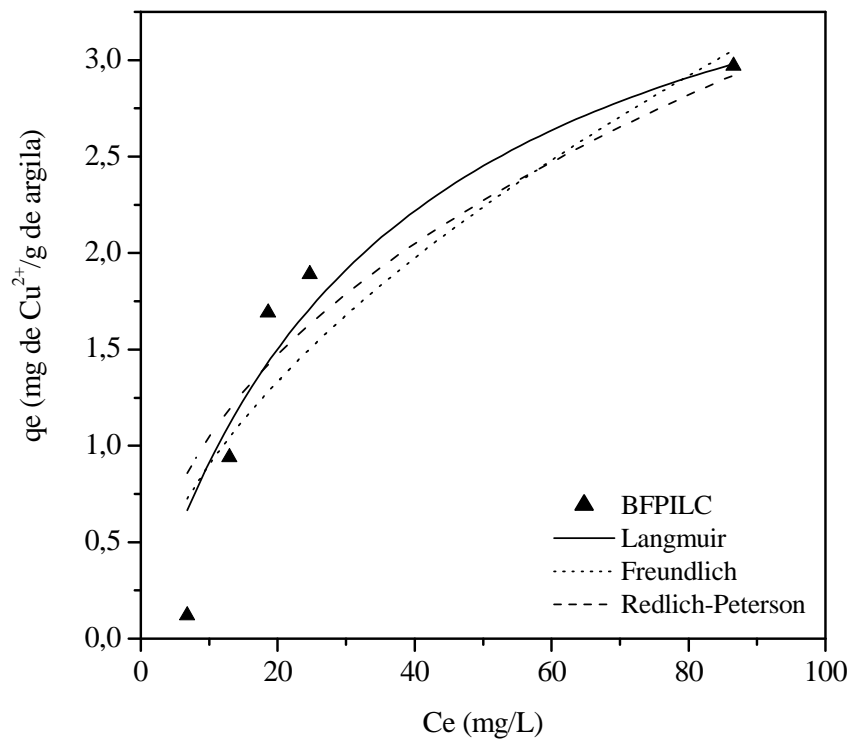


Figura 5.49 – Isotermas de adsorção de Cu^{2+} pela argila BFPILC.

Tabela 5.12 – Dados do ajuste dos modelos Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

Langmuir		Freundlich			Redlich-Peterson				
qmáx	K_L	R^2	K_F	n	R^2	K_{RP}	a_{RP}	β	R^2
BFNAT 21,623	42,701	0,9658	0,778	1,505	0,9109	1,819	1,119	0,481	0,9252
BFPILC 4,230	36,299	0,9067	0,246	1,771	0,8466	0,805	1,807	0,568	0,836

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

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

O ponto fundamental na caracterização dos saprólitos de basaltos estudados, visando a sua utilização como bentonita, para diferentes aplicações industriais, está relacionado à sua composição mineralógica, dominada por montmorillonita.

Em todas as frações estudadas (amostra total e fracionada), como em seus componentes (matriz e amígdalas), a montmorillonita foi dominante, o que pode atender seu uso nas formas total e fracionada, dependendo da exigência da aplicação.

A composição química e CTC da bentonita Formosa revelam tratar-se de uma (Ca,Mg)-montmorillonita, enquanto a Chocolate é (Ca,Na)-montmorillonita, a Bofe é Ca-montmorillonita, a SWy-2 é Na-montmorillonita e a SAz-1 é Ca-montmorillonita.

A alta percentagem da fração silte (69,25 %) em comparação com a fração argila (17,86 %) esta associado a um elevado estado de aglomeração, enfatizado até mesmo na fração areia, onde montmorillonita está predominantemente presente.

A montmorillonita presente na bentonita Formosa apresentou bom desempenho quanto à recepção de íon de Keggin em sua estrutura, e com isso características adequadas para aplicações em catálise e/ou adsorção.

O processo de pilarização com aquecimento proporcionou a obtenção da montmorillonita pilarizada em menor tempo do que o descrito na literatura para o processo tradicional (sem aquecimento), com a obtenção do mesmo aumento do espaçamento basal (~18,7 Å) e conseqüente aumento da área específica.

Surpreendentemente, a bentonita Formosa, apresentou melhor capacidade adsortiva de íons de Cu^{2+} em meio aquoso na forma natural do que a pilarizada, nas três variáveis de processo avaliadas: pH, tempo de contato e equilíbrio de adsorção. Isso é tecnologicamente importante, pois usar o material na forma *in natura*, como por exemplo, em tratamento de efluentes, além de ser ambientalmente correto é economicamente viável por apresentar menor custo, em comparação com bentonitas modificadas/ativadas.

Cabe por fim lembrar, em trabalhos futuros, a necessidade de se determinar às propriedades reológicas da bentonita Formosa, tais como: viscosidade, densidade, capacidade de inchamento, dentre outras. Esses parâmetros definirão sua melhor aplicação, se na indústria petrolífera (agente tixotrópico nas perfurações dos poços de petróleo ou como catalisadores no processo do refino); indústria siderúrgica (pelotização de minérios de ferro); indústria de

fundição (aglomerante nos processos de moldagens de peças críticas de ferro fundido, aço e ligas não-ferrosas); indústria de tintas e vernizes (espessante); indústria da construção civil (impermeabilizante de barragens, metrô, aterros sanitários); indústria farmacêutica e de cosmético e/ou outras.

Essas propriedades devem ser determinadas em amostras *in natura* e em amostras tratadas sodicamente, já que a caracterização mostrou tratar-se de uma (Ca,Mg)-montmorillonita.

Vale lembrar que as principais bentonitas do Brasil, como a Chocolate e a Bofe, que representam mais de 80 % da bentonita produzida no Brasil, também não são sódicas, e tem que ser ativadas com carbonato de sódio para atender as exigências do mercado, principalmente para as aplicações como fluidos de perfuração e pelotização.

Quanto a pilarização, será importante comparar a bentonita Formosa pilarizada pelo método com aquecimento (utilizado nesse trabalho) com o tradicional (sem aquecimento) que não foi realizado nesse momento. E ainda, usar o procedimento de pilarização por microondas para ampliar a comparação de métodos.

Quanto aos ensaios de adsorção, deve-se fazer um estudo mais amplo com misturas de íons metálicos para que possa avaliar a capacidade da bentonita Formosa natural na seletividade dos cátions metálicos.

REFERÊNCIAS

- Aguiar, G.A. 1969. *Bacia do Maranhão: geologia e possibilidades de petróleo*. Rio de Janeiro, Petrobrás. 55p (Relatório Técnico, 371).
- Aguiar, M.R.M.P. & Novaes, A.C. 2002. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, **25**:1145-1154.
- Almeida, F.F.M. 1967. *Origem e evolução da Plataforma Brasileira*. Rio de Janeiro, Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia. v. 241, 36p. (Relatório técnico).
- Amorim, L.V.; Viana, J.D.; Farias, K.V.; Barbosa, M.I.R.; Ferreira, H.C. 2006. Estudo comparativo entre Variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista. *Revista Matéria Paraíba*, **11**: 30-40.
- Aranha, I.B. 2007. Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 156p.
- Bateman, A. M. 1957. *Yacimientos Minerals de Rendimiento Económico*. Barcelona, Ediciones Omega S/A. p. 832-834.
- Batalha, B. H. L. & Parlato, A.C. 1977. *Controle da qualidade da água para consumo humano*. São Paulo, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 198p. (Relatório técnico).
- Brasil. 1968. *Projeto Bentonita*. Campina Grande, Ministério de Minas e Energia/Departamento Nacional da Produção Mineral. (Relatório Final)
- Brasil. 2006. *Sumário Mineral*. Brasília, DNPM/DIDEM. 304p. (Relatório técnico).
- Brasil. 2008. <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/sumariomineral2008/Bentonita.pdf>, acessada em Janeiro 2010.
- Barrer, R. M. & Macleod, D. M. 1955. Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. *Trans. Farad. Soc.* 51, 1290.
- Campbell, D.F.; Almeida, L.A.; Silva, S.O. 1949. *Relatório preliminar sobre a geologia da bacia do Maranhão*. Rio de Janeiro, Boletim do Conselho Nacional de Petróleo. v.1, 160 p. (Relatório técnico).
- Ciola, R. 1981. *Fundamentos da Catálise*. São Paulo, Editora da USP. 377p.
- Coelho, A.C.V. & Santos, P.S. 2007. Argilas Especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. *Química Nova*, **30**: 1282-1294.
- Darley, H.C.H. & Gray, G.R. 1988. *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. Gulf Publishing Company. 643 p.

- Dogan, M.; Dogan, A.U.; Yesilyurt F.I.; Alaygut, D.; Buckner, I.; Wurster, D.E. 2007. Baseline studies of the clay minerals society special clays: specific surface area by the brunauer emmett teller (bet) method. *Clays and Clay Minerals*, **55**: 534-541.
- Elzea, J. & Murray, H. H. 1994. Bentonite. In.: Industrial Minerals e Rocks. Colorado, D. D. Carr (Editor). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. Inc. Littleton, p.125-134.
- Filho, D.P.L. 1973. *Perfil Analítico da Bentonita*. Rio de Janeiro, Departamento Nacional da Produção Mineral/Ministério das Minas e Energia. (Boletim 04).
- Freundlich, H.M.F. 1906. Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalischechemie. Leipzig*, **57A** : 385-470.
- Frost, L.R.; Xi, Y.; He, H. 2007. Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl and trialkyl methyl ammonium bromides. *Journal of Colloid and Interface Science*. 305 (1). Accessed from: <http://eprints.qut.edu.au>
- Gomide, R. 1988. *Operações Unitárias: Transferência de Massa*. São Paulo, v.4: p.311-369.
- Góes, A.M.O. & Feijó, F.J., 1994. *Bacia do Parnaíba*. Rio de Janeiro, In: Boletim de Geociências da Petrobrás. v.8:57-67.
- Gopinath, T.R.; Schuster, H.D.; Schuckmann, W.K. 1981. Modelo de ocorrência e Gênese da argila bentonítica de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba. *Revista Brasileira de Geociências*, **11**: 185-192.
- Grim, R. E. 1968. *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill. 596 p.
- Guerra, D. L.; Lemos, V. P.; Airoidi c.; Angélica, R. S. 2006. Influence of the acid activation of pillared smectites from Amazon (Brazil) in adsorption process with butylamine. *Polyhedron*, **25**: 2880-2890
- Guerra, D. L.; Lemos, V. P.; Angélica, R. S.; Airoidi c. 2006. Influência da razão Al/argila no processo de pilarização de esmectita. *Cerâmica*, **52**: 200-206.
- Guerra, D.L.; Airoidi c.; Lemos, V.P.; Angélica, R.S.; Viana, R. R. 2008. Aplicação de Zr/Ti-pilc no processo de adsorção de Cu(II), Co(II) e Ni(II) utilizando modelos físico-químicos de adsorção e termodinâmica do processo. *Química Nova*, **31**: 353-359.
- Hang, P. T. & Brindley, G. W. 1970. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cations exchange capacities. *Clay e Clay Min.* **18**, 203-212.
- Hasui, Y. 1990. Neotectônica e tectoressurgente no Brasil. In: Workshop Sobre Neotectônica e Sedimentação Continental Cenozoica do Sudeste do Brasil, Belo Horizonte. Anais do...Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Geologia.
- Ho, Y. S.; McKay, G. M. 1999. Pseudo-second order model for sorption process. *proc. Biochem.* **34**: 451-465.

- Köster, H. M.; Ehrlicher, U.; Gilg, H.A.; Jordan, R.; Murad, E.; Onnich, K. Mineralogical and chemical characteristics of five nontronites and Fe-rich smectites. *Clay minerals*, v. 34, p. 579-599, 1999.
- Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. 1992. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism. *Nature*, **359**: 710-712.
- Largegren, S. 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar*, **241**: 1-39.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Chem. Soc.* **40**: 1361-1403.
- Lima, E. de A.M. et al. 1978. *Projeto Estudo Global dos Recursos Minerais da Bacia Sedimentar do Parnaíba*. Recife, DNPM-CPRM. 4v. il.(Relatório final da etapa III.).
- Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. 1998. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, **41**: 207-219.
- Lins, R.C. 1978. *Bacia do Parnaíba: Aspectos Fisiográficos*. v.9.
- Lopes, E. C. N.; Anjos, F.S.C.; Vieira, E.F.S.; Cestari, A.R. 2003. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *J. Colloid Interface Sci.*, **263**: 542-547.
- Luckham, P.F. & Rossi, S. 1999. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, **82**: 43-92.
- Madejová, J.; Komadel, P. 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared Methods. *Clays and Clay Minerals*, **49**: 410-432.
- Maruyama, T. 1975. Metal Removal by Physical and Chemical Treatment Processes. *Journal W. P. C. F.* p.962-975.
- Mesner, J. & Wooldridge, L. C. P. 1964. *Estratigrafia das Bacias Paleozóicas e Cretáceas do Maranhão*. Boletim Técnico da PETROBRAS, **7**: 137-164.
- Michot, L.J., Villieras, F., François, M., Yvon, J., Le Dred, R., Cases, J.M., 1994. The structural microscopic hydrophilicity of talc. *Langmuir*, **10**: 3765-3773.
- Millot, G. 1964. *Geologie des Argiles, Alterations, Sédimentologie, Géochimie*. Paris, Masson et Cie., p. 64-67,.
- Moore, D.M., Reynolds, Jr. R. C. 1989. *X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals*. Oxford : Oxford University Press, 332 p.
- Mott, C. J. B. 1988. Clay Minerals - An Introduction. *Catal. Today*, **2**:199-208.
- McCabe, W. L., Smith, J. C., Harriot, P. 1993. *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill International, Ed. 4a.

- Murray, H.H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, **17**: 207–22.
- Northfleet, A.A. 1965. *Semidetalle da região norte de Balsas Maranhão*. Belém, PETROBRAS, (Relatório Técnico, 240).
- 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
- Olaya, A.; Moreno, S.; Molina, R. 2009. Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation. *Catalysis Communications*. **10**: 697–701.
- Neumann, R.; Alcover neto, A.; Aranha, I. B.; Oliveira, C.H.; Luz, A., B. 2002. Caracterização Mineralógica de bentonitas brasileiras. Recife, XIX ENTMME.
- Parey, V. P. 1999. *Relevância de Parâmetros de Qualidade das Águas Aplicados à Águas Correntes*. Florianópolis, Fundação Nacional do Meio Ambiente – FATMA, p.13-62.
- Pauling, L. 1930. *Proc. Nat. Acad. Sci U. S.* **16**, p.123.
- Peruch, M. G. B. 1997. Adsorção de corantes textéis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada. Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina, p.27-49. (Dissertação de Mestrado).
- Pergher, S. B. C.; Sprung, R. 2005. Pilarização de uma argila brasileira com poliidroxições de alumínio: preparação, caracterização e propriedades catalíticas. *Química Nova*, **28**: 777-782.
- Raij, B. V. 1963. Determinação do ponto de carga zero em solos. *BRAGANTIA (Revista Científica do Instituto Agronômico do Estado de São Paulo)*, **32**: 337:347.
- Redlich, O.; Peterson, D. L. 1959. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.* **63**: 1024-1027.
- Rezende, N. G. A. M. 1997. *Argilas Nobres e Zeólitas na Bacia do Parnaíba*. Rio de Janeiro, CPRM. 50 p. (Relatório Final).
- Ruthven, D.M. 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley Interscience. New York, John Wiley & Sons.
- Salerno, P. & Mendioroz, S. 2002. Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions. *Applied Clay Science*, **22**: 115-123.
- Santos, P. S. 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, v.1.

- Santos, C.P.F.; Melo, D.M.A; Sobrinho, E. V. 2002. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. *Cerâmica*, **48**: 308.
- Sing, K. S. W. 1984. *Reporting Physisorption data for gas/solid systems*. Ind. Engineering Foundation Conference, Bavari, Proceeding (Fundamental of Adsorption). New York: Foundation Engineering, p.567-583,.
- Todor, D. N. 1976. *Thermal Analysis of Minerals*. Romania : Abacus Press,. 256 p.
- Van der marel, H. W. & Beutelspacher, H. 1976. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures. Amsterdam, Elsevier. 396 p.
- Vaz, P.T., Rezende, N.G.A.M., Wanderley filho, J.R., Travassos, W.A.S. 2007. Bacia do Parnaíba. Rio de Janeiro, Boletim de Geociências da Petrobrás. v. 15, p. 253-263.
- Yildiz, A. & Kuscu, M. 2007. Mineralogy, chemistry and physical properties of bentonites from Basören, Kütahya, W Anatolia, Turkey. *Clay Minerals*, **42**: 399-414.
- Warburton, C. I. 1988. Pillared clays. *Catal. Today*, **2**: 271-275.
- Wu, P.; Wu, W.; Li, S.; Xing, N.; Zhu, N.; Li, P.; Wu, J.; Dang, C. Y. Z. 2009. Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*. (prelo)