

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ARGILAS E DE ZEÓLITAS
DO ESTADO DO MARANHÃO**

GILVAN PEREIRA DE FIGUEREDO

São Luís
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ARGILAS E DE ZEÓLITAS
DO ESTADO DO MARANHÃO**

GILVAN PEREIRA DE FIGUEREDO
Prof. Dr. JOSÉ WILSON DA SILVA (Orientador)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Química.

São Luís
2010

Figueredo, Gilvan Pereira de

Propriedades físico-químicas de argilas e de zeólitas do estado do Maranhão/ Gilvan Pereira de Figueredo. – São Luís, 2010.

143 f.

Orientador: Prof. Dr. José Wilson da Silva
Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, 2010.

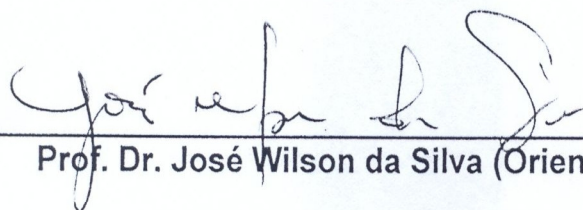
1. Análise físico-química. 2. Argilas - Propriedades. 3. Zeólitas - Propriedades. I. Título.

CDU 543.5(812.1)

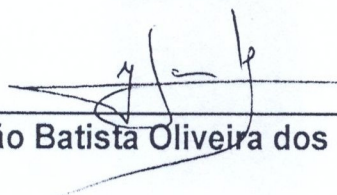
Título: "Propriedades Físico-Químicas de Argilas e de Zeólitas do Estado do Maranhão"

Gilvan Pereira de Figueredo
Aprovado em 12/03/2010

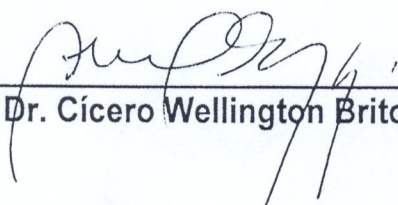
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. José Wilson da Silva (Orientador, UFMA)



Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos (UNIOESTE)



Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra (UFMA)

À minha mãe, Maria Pereira de Figueredo, por ser a mulher mais forte e guerreira que conheço, pelo amor, carinho, dedicação e ensinamento de vida. Obrigado mãe por fazer parte da minha vida e por ter contribuído na realização de mais um sonho. Sem você este sonho não se tornaria realidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço infinitamente a Deus, que nos dá o dom da vida e concebe maravilhas inexplicáveis.

Ao Prof. Dr. José Wilson da Silva, pela orientação, amizade, paciência, compreensão e ensinamentos ao longo desse período.

À Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) em nome de Antônio Júnior, Reinaldo Brito e Manfredo Ximenes pelo valioso auxílio na etapa de coleta dos sólidos.

Ao Nélio Rezende pelas valiosas contribuições na realização desta pesquisa.

Ao Dr. Marco André Fraga e a Adriana Zimmaro do Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia pela gentileza, disponibilidade e empenho na caracterização dos sólidos.

À Oleaginosas Maranhenses S/A (Oleama) pelo fornecimento do óleo de babaçu empregado nos testes de adsorção.

Ao Marcio André pelo valioso auxílio na realização das análises da cor do óleo de babaçu em estudo.

Ao Prof. Dr. José Manuel Rivas Mercury pela amizade e valiosas sugestões durante a redação desta dissertação.

À Fundação de Amparo a Pesquisa e ao Desenvolvimento Tecnológico do Estado do Maranhão (FAPEMA) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro, na forma de bolsa de estudo, durante grande parte desse período.

Ao Banco do Nordeste do Brasil (BNB), pelo financiamento do Projeto de Pesquisa.

A todos os funcionários da UFMA que deram sua contribuição neste trabalho: Sr. Alberto, Dona Eunice, Sr. João, Sr. Ribamar, dentre outros.

A todos que compõem o Setor Administrativo da Pós-Graduação em Química da UFMA: Daniele, Marise, Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka e Prof. Dr. Antônio Carlos da Silva Ramos.

A todos os colegas do Departamento Acadêmico de Química (DAQ) do

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), pelo apoio prestado.

Ao meu pai, Berto Vicente de Figueredo e meus queridos irmãos Gilberto, Maria Betania e Maria Beatriz, que me deram força e apoio nas horas mais difíceis para superar as adversidades ao longo dessa caminhada.

Aos meus avôs Adinaldo Pereira de Oliveira e Vicente Severino de Figueredo, as minhas avós Maria Tertuliana de Oliveira e Cecília Pereira de Figueredo, aos meus tios, tias, primos e primas que sempre acreditaram na minha força de vontade e me ajudaram de todas as formas.

Aos amigos Bruno Soares, Jair, Janio, Jarbas e Josué, dentre outros, que mesmo distantes, sempre estiveram próximos pelos laços de amizade que nos aproxima.

Também expresso minha gratidão aos amigos Alvaro, Inaldo, Mônica Raphael e Verônica, pela amizade, convivência e enorme apoio e contribuições nessa jornada.

À família Raposo, pelo acolhimento em São Luís, amizade, convivência, confiança, apoio em todos os momentos e pelos exemplos de honestidade e luta do meu amigo Haroldo Raposo.

Em especial a minha querida esposa Itacy de Figueredo, pelo amor, carinho, apoio, compreensão e por ser a mãe do meu adorado filho Vicente de Figueredo.

De onde apreende todos os materiais da razão e do conhecimento? A isso respondo, numa palavra, da experiência.

John Locke.

RESUMO

O Estado do Maranhão, Nordeste do Brasil, possui diversas ocorrências de argilas e de zeólitas. Apesar disso, esses materiais não são explorados comercialmente, devido à falta de estudos sobre sua composição mineralógica e química. Diante disso, este trabalho tem como objetivo estudar as características físico-químicas, especialmente as propriedades texturais e estruturais e acidez superficial de algumas argilas e zeólitas naturais do Estado do Maranhão. Foram coletadas treze amostras de argilas e quatro de zeólitas, nos municípios de Governador Edson Lobão, Montes Altos, Barra do Corda, Presidente Dutra, Grajaú, Codó e Carolina. Os materiais foram caracterizados por DRX, FRX, TGA/DTA/DSC, adsorção/dessorção de N₂ e de n-butilamina. Os resultados obtidos revelaram que as argilas são mineralogicamente constituídas por, basicamente, esmectitas e caulinitas, sendo alguns desses sólidos compostos por quase 100% de areia e outro por uma mistura de minerais de ferro e argila, apresentando composições químicas variadas e áreas específicas que vão de 2 a 84 m²/g. As zeólitas são estruturalmente semelhantes, de composição mineralógica mista, apresentando estruturas de estilbita cálcica e esmectita, com áreas específicas bastante baixas (5 m²/g a 13 m²/g). As zeólitas mostraram-se muito mais ácidas do que as argilas. Porém, deve-se ressaltar que a acidez superficial das argilas é também apreciável, possuindo sítios ácidos mais fortes. No caso particular das esmectitas, principalmente da amostra A5, verificou-se que a ativação química, através de tratamento ácido, modificou sua estrutura cristalina e aumentou sua área específica para 136,53 m²/g. A capacidade de adsorção das argilas ativadas foram superiores a das argilas naturais e em alguns casos, esses valores foram semelhantes àqueles obtidos ao empregar argilas comerciais. De um modo geral, este estudo indica que os sólidos avaliados podem ser aplicados tanto como adsorventes e catalisadores quanto como matérias-primas para a produção de material cerâmico e refratário.

Palavras-chave: argilas, zeólitas, propriedades físico-químicas.

ABSTRACT

The State of the Maranhão, Northeast of Brazil, has large occurrences of clays and zeolites. Nevertheless, these materials are not commercially exploited, due to lack of studies on its mineralogical and chemical composition. In this context, the objective this paper has as to study the physico-chemical features, particularly textural and structural properties and surface acidity of some natural clays and zeolites from the State of Maranhão. Thirteen samples of clays and four of zeolites were collected in Governador Edson Lobão, Montes Altos, Barra do Corda, Presidente Dutra, Grajaú, Codó and Carolina. All materials were characterized by X ray diffraction (XRD), X ray fluorescence (XRF), thermal analysis (TGA/DTA/DSC), N₂ and n-butylamine adsorption/desorption. The obtained results revealed that the clays are, under a mineralogy view point, constituted by, basically, smectites and kaolinites, being some of these solid composites for 100% of sand and another one for a mixture of minerals of iron and clay, showing diversified chemical compositions and specific areas which varying from 2 m²/g until 85 m²/g. The zeolites showed to be structurally similar with a mixed mineralogical composition, presenting stilbite phases as well as smectite, with quite low specific areas (5 m²/g until 13 m²/g). Zeolites revealed to be more acidic than the clays. However, it should be emphasized that the surface acidity of all clays is also significant, being characterized by strong acid sites. In the particular case of the smectites, mainly of A5 sample, it was verified that the chemical activation, through acid treatment, modified its crystalline structure and increased its specific area for 136,53 m²/g. The adsorption capacity of the acid-activated clays had been more of natural clays and in some cases, these values had been similar to those gotten when using commercial clays. In a general way, this study indicates that the evaluated solids can be applied as adsorbents, as catalysts and as raw materials for refractory and ceramics production.

Keywords: clays, zeolites, physico-chemical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Página
1	Efeitos do clima na formação das argilas.	22
2	Argilominerais trioctaédricos (a) e dioctaédricos (b) .	24
3	Estrutura cristalina do argilomineral montmorilonítico.	25
4	Estrutura cristalina da caulinita.	27
5	Processo de alteração dos minerais ferrosos pelo intemperismo químico.	28
6	Processo de formação da caulinita a partir da decomposição dos feldspatos através do intemperismo químico.	28
7	Decomposição da calcita pelo ácido clorídrico.	35
8	Fluxograma de extração e refino de óleos vegetais.	44
9	Quimissorção de β -caroteno nos sítios ácidos de Brönsted. (a) sobre a camada tetraédrica; (b) sobre a camada octaédrica.	49
10	Quimissorção do β -caroteno nos átomos de Al e/ou Si de sítios ácidos Lewis.	50
11	Sistema empregado na ativação ácida das argilas.	55
12	Sistema de adsorção da n-butilamina para as medidas de acidez.	58
13	Sistema empregado na clarificação do óleo de babaçu.	59
14	Sistema empregado na filtração do óleo de babaçu após clarificação.	60
15	Tintometro Lovibond empregado na leitura da cor do óleo de babaçu.	61
16	Amostras de zeólitas empregadas neste estudo.	63
17	Amostras de argilas empregadas neste estudo.	63
18	Difratogramas de raios X das argilas esmectitas (A5 e A8).	65
19	Difratogramas de raios X das argilas caulinitas (A7, A10, A12, A13, A15 e A16).	67

20	Difratogramas de raios X das argilas com alto teor de areia (A4, A6, A11 e A14).	68
21	Difratograma de raios X da amostra A9 (material misto).	69
22	Difratogramas de raios X das zeólitas A1, A2, A3 e A17.	70
23	Termograma (TGA/DTA) da argila A5.	77
24	Termograma (TGA/DTA) da argila A8.	78
25	Termograma (TGA/DTA) da argila A16.	79
26	Termograma (TGA/DTA) da zeólita A1.	80
27	Termograma (TGA/DTA) da zeólita A3.	80
28	Curvas termogravimétricas (primeira derivada) da dessorção de <i>n</i> -butilamina das argilas A4, A5 e A9.	85
29	Curvas termogravimétricas (primeira derivada) da dessorção de <i>n</i> -butilamina das zeólitas A1 e A17.	86
30	Difratogramas de raios X das amostras A5 e AT5.	87
31	Difratogramas de raios X das amostras A8 e AT8.	88
32	Difratogramas de raios X das amostras A7 e AT7.	89
33	Difratogramas de raios X das amostras A4 e AT4.	90
34	Difratogramas de raios X das amostras A9 e AT9.	91
35	Curva DSC das amostras A4 e AT4.	94
36	Curva DSC das amostras A8 e AT8.	96
37	Curvas termogravimétricas (primeira derivada) da dessorção de <i>n</i> -butilamina das amostras AT4, AT5 e AT9.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela	Título	Página
1	Subdivisões dos argilominerais baseados na distância interplanar basal (d_{001}).	24
2	Principais trabalhos sobre ativação química de argilas (esmectitas e caulinitas) e suas respectivas variáveis de processo.	37
3	Principais oleaginosas, suas características e seu respectivo conteúdo em óleo.	41
4	Composição química do óleo de babaçu.	43
5	Principais trabalhos sobre clarificação de óleos vegetais com argilas esmectitas e suas respectivas variáveis de processo.	47
6	Localização geográfica das amostras dos sólidos em estudo.	53
7	Composição mineralógica das argilas e das zeólitas, ambas no seu natural (P = presente; V = vestígio).	71
8	Composição química (% em peso) das argilas naturais.	73
9	Composição química (% em peso) das zeólitas	76
10	Área específica (S_{BET}) das argilas e das zeólitas, ambas em seu estado natural.	82
11	Acidez total das argilas e das zeólitas, ambas no seu estado natural.	83
12	Razão entre a intensidade do principal pico da esmectita $I_E(001)$ e do quartzo $I_Q(2\theta \approx 26,7^\circ)$ obtidos a partir dos difratogramas de raios X das amostras A5 e AT5, A8 e AT8, pertencentes ao grupo das esmectitas.	87
13	Composição química (% em peso) das argilas naturais e ativadas.	93
14	Perdas de massa calculadas a partir dos dados de TGA e a	95

percentagem de destruição de folha octaédrica.

- | | | |
|----|--|-----|
| 15 | Área específica (S_{BET}) e acidez total das argilas naturais e ativadas. | 98 |
| 16 | Resultados dos testes de clarificação. Referências: óleo bruto OLEAMA (29A e 1,6V); óleo clarificado OLEAMA (5A e 0,3V). | 100 |

LISTA DE ABREVIATURAS

DTA	Análise Térmica Diferencial.
TGA	Análise Termogravimétrica.
θ	Ângulo de incidência do feixe de radiação.
S_{BET}	Área específica das argilas naturais.
IMA	Associação Internacional de Mineralogia.
BET	Brunauer-Emmett-Teller.
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial.
CIPEA	Comitê Internacional para o Estudo das Argilas.
λ	Comprimento de onda (nm).
DRX	Difração de raios X.
d	Distância interplanar (nm).
FRX	Fluorescência de raios X.
I_E	Intensidade do principal pico da esmectita.
I_Q	Intensidade do principal pico do quartzo.
n	Número inteiro de comprimento de onda.
DF_{OCT}	Porcentagem de destruição da folha octaédrica.
PM_{TGA}	Perda de massa (%), calculada a partir das análises termogravimétricas.
d_p	Tamanho das partículas (mm).

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiv
Capítulo 1- INTRODUÇÃO	18
Capítulo 2- REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1- ARGILAS	22
2.1.2- Argilominerais	23
2.1.3- Argilas esmectitas	24
2.1.4- Argilas caulinitas	26
2.1.5- Formação das argilas esmectitas e caulinitas	27
2.2- ZEÓLITAS	29
2.3- TÉCNICAS DE CARATERIZAÇÃO	30
2.3.1- Difração de raios X	31
2.3.2- Análise química por fluorescência de raios X	32
2.3.3- Análises térmicas	33
<i>2.3.3.1- Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	33
<i>2.3.3.2- Análise Térmica Diferencial (DTA)</i>	33
<i>2.3.3.3- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	34
2.3.4- Acidez superficial	34
2.4- ATIVAÇÃO QUÍMICA DE ARGILAS	34
2.5- ÓLEOS VEGETAIS	39
2.5.1- Principais fontes oleaginosas	40

2.5.2- Composição e estrutura química dos óleos vegetais	41
2.6- ÓLEO DE BABAÇU	42
2.7- EXTRAÇÃO E REFINO DE ÓLEO VEGETAL	43
Capítulo 3- MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1- COLETA DAS ARGILAS E DAS ZEÓLITAS	53
3.2- TRATAMENTO FÍSICO DOS SÓLIDOS COLETADOS	54
3.3- ATIVAÇÃO QUÍMICA DAS ARGILAS	54
3.4- CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SÓLIDOS	56
3.4.1- Análise por difração de raios X (DRX)	56
3.4.2- Análise química	56
3.4.3- Análises térmicas	57
3.4.4- Determinação da área específica	57
3.4.5- Determinação da acidez superficial	57
3.5- AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS SÓLIDOS	58
3.5.1- Clarificação do óleo de babaçu	59
3.5.2- Determinação da cor das amostras de óleo	60
Capítulo 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1- CARACTERÍSTICAS DAS OCORRÊNCIAS MINERAIS	63
4.2- PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS ARGILAS E DAS ZEÓLITAS	64
4.2.1- Identificação mineralógica dos sólidos naturais	64
4.2.2- Composição química dos sólidos naturais	71
4.2.3- Comportamento térmico dos sólidos naturais	76
4.2.4- Áreas específicas dos sólidos naturais	81
4.2.5- Acidez superficial dos sólidos naturais	82
4.2.6- Caracterização mineralógica das argilas ativadas	86

4.2.7- Composição química das argilas ativadas	91
4.2.8- Comportamento térmico das argilas ativadas	94
4.2.9- Áreas específicas e acidez superficial das argilas ativadas	97
4.2.10- Aplicação dos sólidos na clarificação do óleo de babaçu	99
Capítulo 5- CONCLUSÕES E SUGESTÕES	102
Capítulo 6- REFERÊNCIAS	105
ANEXOS	118

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

O estudo das argilas e das zeólitas sempre despertou interesse em pesquisadores de diversas áreas do conhecimento, devido a grande utilidade destes materiais, seja como matéria-prima específica, acessória ou alternativa como, por exemplo, na confecção de obras de arte [1-4], produção de material cerâmico [5-8], preparação de fluidos ou lamas tixotrópicas para perfuração de poços de petróleo [9, 10], catalisadores sólidos e/ou suportes catalíticos [11, 12] e adsorventes [13-18]. Entretanto, somente no decorrer dos últimos setenta anos, através do maior acesso destes cientistas a técnicas analíticas eficientes, tais como a difração de raios X, fluorescência de raios X, análises térmicas e adsorção-dessorção de gases, foi possível seu estudo com mais amplitude [19-24]. O uso destas técnicas é imprescindível à pesquisa das propriedades físico-químicas das argilas e das zeólitas, as quais direcionam as possíveis aplicações destes materiais. Neste sentido, percebe-se que ao longo dos anos, tanto as argilas como as zeólitas, independente de suas origens, tornaram-se de grande importância para alguns setores produtivos, tais como os da agricultura, construção civil, engenharia, meio ambiente e grande número de indústrias de processamento.

Para suprir a demanda de argilas e de zeólitas, as mesmas são obtidas de reservas naturais ou, no caso das zeólitas, sintetizadas em laboratório com a estrutura cristalina previamente determinada [25-27]. No entanto, o aproveitamento desses materiais de origem natural é bastante atraente e viável para indústrias de processamento, pois eles apresentam custos de exploração geralmente baixos podendo ser encontrados em diferentes regiões e com características distintas, o que amplia seu potencial. Para isto, é importante e indispensável realizar um levantamento acerca de suas propriedades físico-químicas, para estabelecer, onde e como elas podem ser empregadas. Este levantamento pode ser direcionado de modo a mensurar, principalmente, as propriedades necessárias a uma determinada aplicação tecnológica de modo a estabelecer os procedimentos operacionais necessários para a otimização das etapas de processamento e beneficiamento e consequente obtenção de produtos com as propriedades físico-químicas desejadas.

Dentre as propriedades físico-químicas de algumas argilas e zeólitas naturais, destacam-se as elevadas áreas específicas e a acidez superficial, todas relacionadas com a composição mineralógica e química das mesmas. Estes tipos de

materiais são encontrados em algumas reservas brasileiras, especialmente nas regiões Nordeste e Sul, sendo o Estado do Maranhão, dada à sua formação geológica, um dos detentores de grande variedade destas argilas e de um dos mais expressivos depósitos de zeólitas. Estas zeólitas distribuem-se por uma área da ordem de 2000 Km², estendendo-se do Oeste do Maranhão até o Estado do Tocantins, com espessura que pode alcançar até 30 m [28, 29]. Apesar disso, até o momento, esses materiais são pouco explorados comercialmente. Isto ocorre, principalmente, pelos poucos estudos detalhados sobre suas propriedades físico-químicas visando identificar aplicações para os mesmos, principalmente àquelas direcionadas à adsorção. Este tipo de aplicação é um ponto importante, em nível mundial, devido à utilização de milhões de toneladas/ano de adsorventes [11, 13-18, 30]. Deste modo, o presente trabalho tem o objetivo de estudar as propriedades físico-químicas de algumas argilas e zeólitas existentes no Estado do Maranhão.

Capítulo 2

REVISÃO DE LITERATURA

2.1- ARGILAS

As argilas, como já mencionado, apresentam variadas aplicações. Neste sentido, é importante ressaltar, antes de definir a palavra argila, que há diferenças consideráveis em sua terminologia nos diversos setores científicos e tecnológicos que usam este sólido [20].

Define-se argila, de modo geral, como um material natural, composto por substâncias de textura terrosa, resultado do intemperismo, da ação hidrotérmica ou que se depositaram como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos (Figura 1), as quais são constituídas por partículas de granulometria inferior a 2 μm , que adquirem, quando pulverizadas e umedecidas com quantidade limitada de água, certa plasticidade. Apesar de tamanha abrangência de sua definição, algumas argilas, tais como as refratárias, bentonitas, terra fuller, caulins, ball-clays e flint-clays, por serem argilas especiais, apresentam definições particulares com suas respectivas variações, as quais são inerentes ao seu emprego tecnológico, origem geológica e composição mineralógica [20].

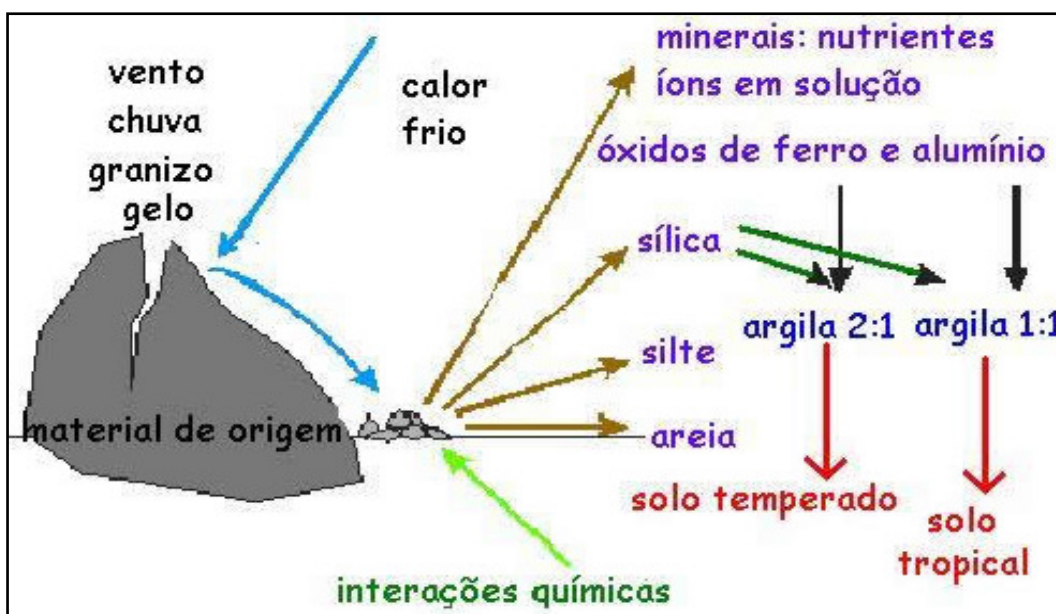


Figura 1. Efeitos do clima na formação das argilas [31].

Quimicamente, as argilas são aluminossilicatos constituídos por um conjunto de partículas cristalinas, extremamente pequenas, denominadas argilominerais [32]. A ocorrência mais comum na natureza é de argilas contendo impurezas, tais como: matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita, gipsita, aluminita e outros minerais residuais, podendo

conter, além destes, minerais não-cristalinos ou amorfos, sendo que, todos eles, interferem sensivelmente na caracterização e aplicação tecnológica das argilas [20].

2.1.2- Argilominerais

Os argilominerais, segundo o Comitê Internacional para o Estudo das Argilas (CIPEA), são silicatos hidratados, de reticulado ou rede cristalina em camadas (filossilicatos) ou de estrutura fibrosa, constituídos por folhas, planos ou camadas contínuas de tetraedros de óxido de silício (tetracoordenado), condensados com folhas octaédricas (hexacoordenado) [20, 32], ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Li^{+} , nos grupos octaédricos, geralmente com certo grau de substituição isomórfica. Além destes íons, os argilominerais contêm, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos, na forma de cátions trocáveis, dependendo do tipo de argila [20].

De acordo com Santos [20] os argilominerais podem ser classificados segundo a proporção existente entre as camadas tetraédricas de óxido de silício e octaédricas de alumínio (na forma de óxido ou hidróxido), como se segue:

- i) De duas camadas (1:1): caulinita (equidimensional) e haloisita (alongada);
- ii) De três camadas (2:1): com reticulado cristalino expansivo como a montmorilonita e vermiculita (equidimensional) e a saponita e nontronita (alongada); com reticulado cristalino não-expansivo como a illita;
- iii) De camadas mistas regulares: clorita;
- iv) De estruturas em cadeias: paligorsquita e sepiolita.

As classificações acima mencionadas apresentam suas peculiaridades, como é o caso dos argilominerais de estrutura 2:1 (filossilicatos), os quais diferem entre si com relação aos tipos de cátions intercalados. Um caso típico é a presença de quantidades apreciáveis de potássio nas micas (ilítas) e de cátions hidratados nas montmorilonitas [20].

Vale observar também que grande parte dos argilominerais existentes na natureza apresenta estrutura lamelar com suas respectivas subdivisões, as quais são definidas em função de suas propriedades estruturais, como por exemplo, à distância interplanar basal (Tabela 1) [20]. Os principais argilominerais com esse tipo de estrutura são as caulinitas, os do grupo das esmectitas, a vermiculita, micas

hidratadas, cloritas, grupo dos argilominerais de camadas mistas ou interestratificadas, grupo das serpentinas, paligorskita-sepiolita e talco-pirofilita [20].

Tabela 1. Subdivisões dos argilominerais baseados na distância interplanar basal (d_{001}).

Família	d_{001} (forma anidra)	d_{001} (forma hidratada)
Difórmicos (1:1)	7 Å	
Trifórmicos (2:1)	10 Å	14 Å

Os argilominerais também podem ser classificados em trioctaédricos quando todas as posições da camada octaédrica estão ocupadas por cátions ou em dioctaédricos quando apenas 2/3 delas estão preenchidas (Figura 2) [20].

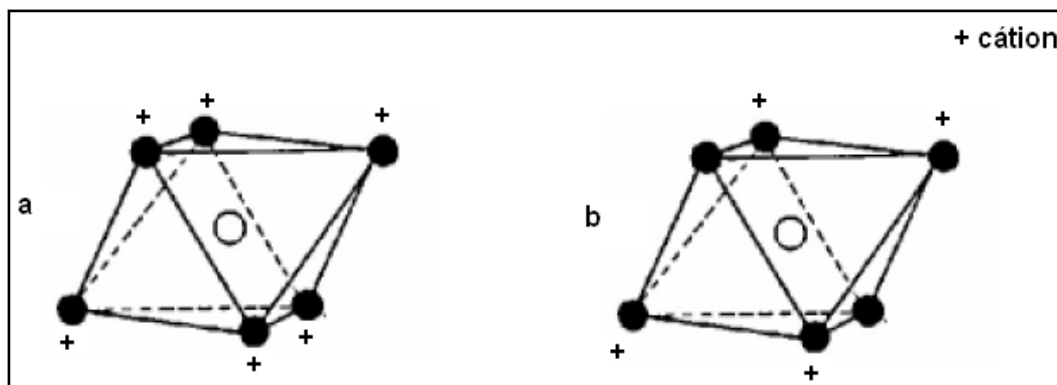


Figura 2. Argilominerais trioctaédricos (a) e dioctaédricos (b).

2.1.3- Argilas esmectitas

As esmectitas são argilas compostas por um grupo de argilominerais denominados esmectíticos. Estes argilominerais são a montmorilonita sódica e cálcica, beidelita, nontronita e volconscoíta (apresentam estrutura dioctaédrica), saponita, sauconita e hectorita (apresentam estrutura trioctaédrica), os quais são constituídos por duas folhas tetraédricas de silicatos e uma folha central octaédrica de alumina unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (Figura 3) [20]. As folhas possuem continuidade nas direções dos eixos x e y e estão empilhadas ao acaso uma sobre as outras na direção z, possuindo, geralmente, orientação paralela nos planos (001) dos cristais, o que confere a estrutura laminada [33]. Dentre os argilominerais esmectíticos, destaca-se a montmorilonita, tanto por ser o mais

abundante na natureza quanto pelas suas variadas aplicações industriais [34]. Sua fórmula química geral é $M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, onde M representa os metais alcalinos e alcalinos terrosos de sua constituição, geralmente sódio e cálcio. São constituídas por partículas de tamanhos que podem variar de 1 a 2 μm , as quais apresentam formato de placas ou lâminas [35].

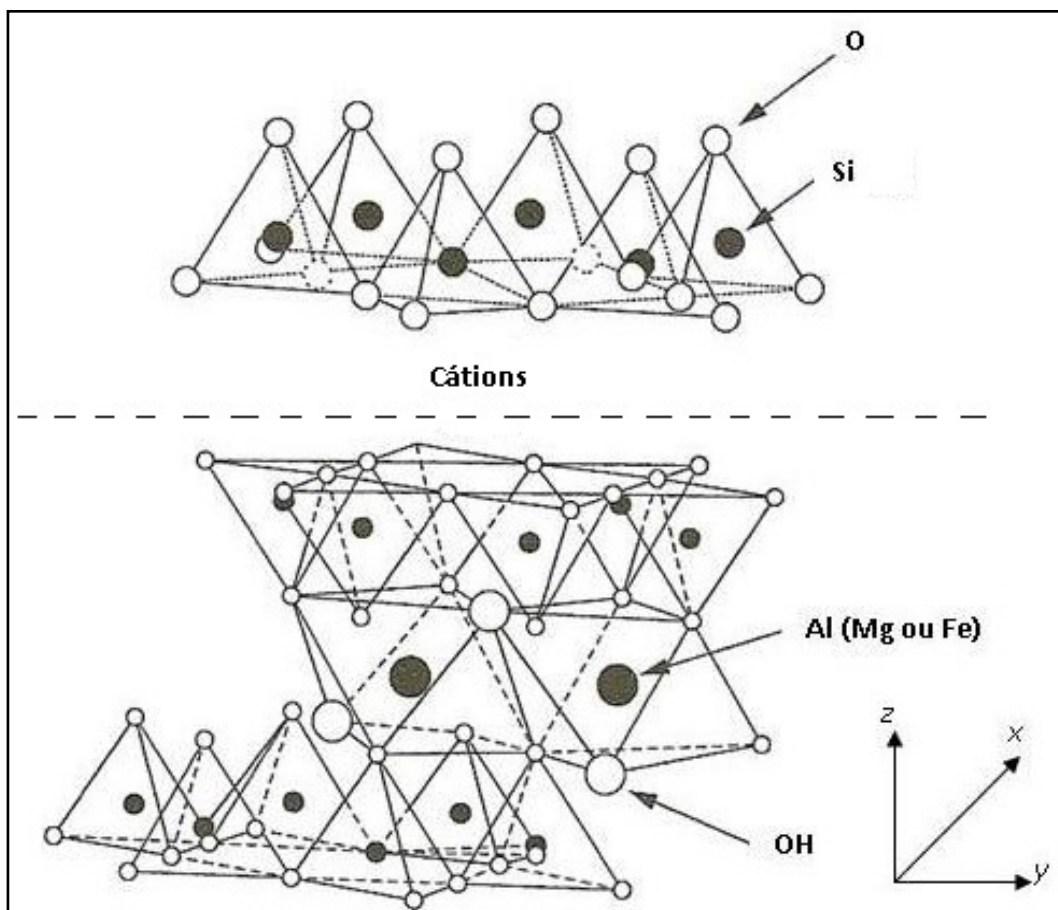


Figura 3. Estrutura cristalina do argilomineral montmorilonítico. Adaptada [28].

Algumas das propriedades deste tipo de argila estão relacionadas com as substituições isomórficas [36], as quais ocorrem na ordem de até 15 %, onde o silício é substituído por alumínio nas posições tetraédricas e o alumínio é substituído por magnésio ou ferro nas posições octaédricas (Figura 3), sendo que apenas 2/3 destas posições podem ser ocupadas por meio de substituições isomórficas. Essas mudanças em seus íons constituintes produzem um desequilíbrio de carga na estrutura [33, 34]. Em adição a este desequilíbrio há aquele provocado pelas ligações quebradas nas arestas das partículas. Todo esse excesso de carga negativa é equilibrado pela adsorção de outros cátions na superfície do

argilomineral. Entretanto, esses cátions não estão fixos irreversivelmente, podendo, desta forma, ser trocados por outros cátions, conferindo ao mineral a propriedade de troca catiônica, implicando em significativa quantidade de sítios ácidos, com força de mediana a forte [21]. Além disso, as esmectitas apresentam variadas propriedades físico-químicas que as tornam excelentes materiais para diversas aplicações industriais. Dentre estas propriedades, destaca-se a elevada área específica, o grande número de sítios ativos nas suas camadas e facilidade de intercalação de compostos orgânicos e inorgânicos em sua estrutura [34, 35].

A ocorrência mais comum das montmorilonitas sódica e cálcica é na esmectita denominada, comercialmente de bentonita, uma rocha formada pela desvitrificação e alteração química da cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água [34, 35, 37], a qual recebe essa denominação devido a localização do primeiro depósito comercial desta argila em Fort Benton, Estado de Wyoming, Estados Unidos [35, 38, 39].

Um método para identificar a montmorilonita face a outros argilominerais é feita com base na expansibilidade das camadas basais após tratamento com etilenoglicol, glicerol ou vapor de água. Assim, através de análises de Difração de Raios X, as cloritas, vermiculitas e sepiolitas não apresentam variação na distância interplanar nem dão origem ao novo pico a 17-18 Å; os argilominerais montmoriloníticos perdem o pico de interferência a 14 Å e dão um novo pico a 17 Å com etilenoglicol e 17,7 Å com glicerol; se aparecer um novo pico a 15-16 Å, trata-se de um argilomineral de camadas mistas ou interestratificadas, com predominância de camadas de montmorilonitas [20].

2.1.4- Argilas caulinitas

O argilomineral caulinita é formado a partir do empilhamento regular de camadas difórmicas 1:1 (distância interplanar basal igual a 7 Å) as quais consistem de uma folha tetraédrica de silicatos e outra octaédrica de hidróxido de alumínio, ligadas entre si por oxigênio comum (Figura 4). A fórmula estrutural deste argilomineral é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ a qual tem composição química teórica de 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 e 13,96% de H_2O [40]. Neste argilomineral praticamente não existe substituições isomórficas, logo, não há desbalanceamento elétrico na sua estrutura, tornando-a eletricamente neutra [20, 32].

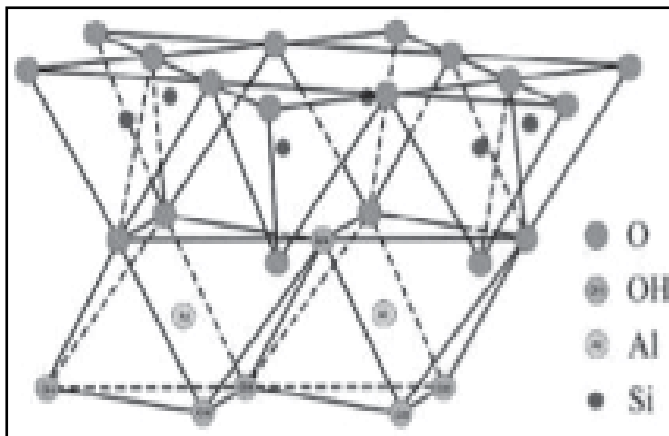


Figura 4. Estrutura cristalina da caulinita [31].

Em geral, as argilas cauliniticas, quase que na sua totalidade, são aplicadas na produção de material cerâmico [5-8]. Este é um ponto importante, uma vez que esta argila é a mais abundante em regiões tropicais [31].

As propriedades físico-químicas das caulinitas e das esmectitas diferem grandemente, devido as suas características estruturais e químicas. No entanto, essas argilas, assim como as esmectitas, também podem ser empregadas em processos de adsorção. Para tanto, faz-se necessário realizar tratamentos físico-químicos adequados [26].

2.1.5- Formação das argilas esmectitas e caulinitas

As argilas, com raríssimas exceções, são sistemas complexos devido às variações geológicas de sua formação. Elas são constituídas por argilominerais, os quais podem ser formados, na natureza, através de alteração hidrotérmica ou por processos de intemperismo.

As rochas são os materiais que originam os argilominerais, sendo que a sua decomposição por intemperismo ocorre de tal forma na natureza, que se alteram, primeiramente, os minerais ferrosos (Figura 5), seguido dos feldspatos (Figura 6). Entretanto, o tipo de argilomineral formado vai depender do correlacionamento entre os principais fatores que governam esse tipo de processo de alteração, a saber: caráter petrográfico da rocha matriz, clima, topografia, diversidade ecológica e tempo geológico. De modo geral, fixando-se a variável índice pluviométrico, as regiões onde a drenagem é lenta, os minerais ferromagnesianos dão origem a montmorilonitas ou argilominerais de camadas

mistas, e os feldspatos dão origem à caulinita, quando há possibilidade de eliminação total do potássio. Por sua vez, se a drenagem é rápida, os minerais ferromagnesianos tendem a formarem os hidróxidos de alumínio e ferro, enquanto os feldspatos podem dá origem à haloisita (ou mistura de caulinita e haloisita) e o hidróxido de alumínio [20].

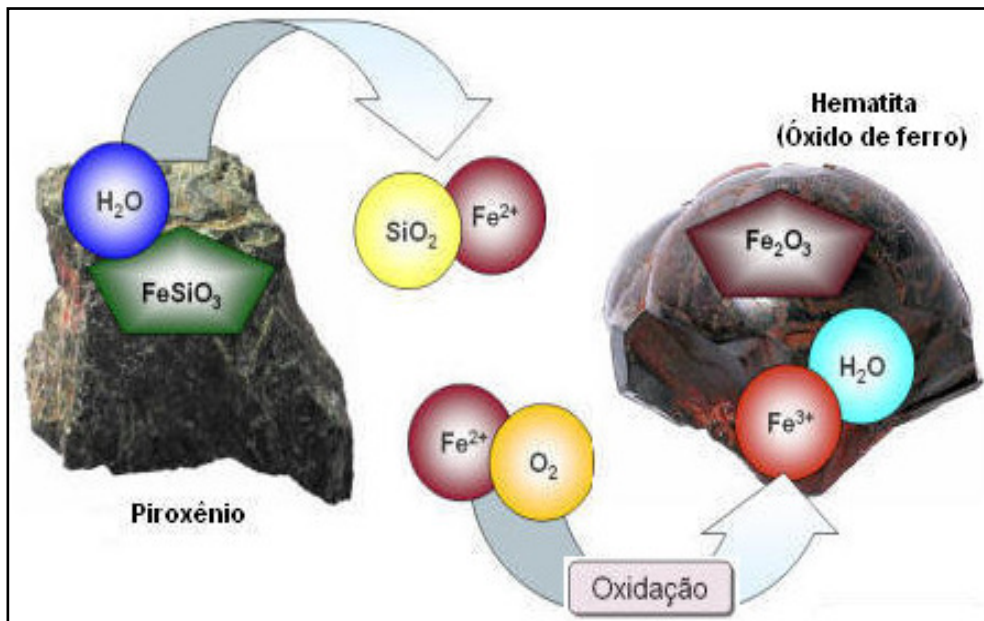


Figura 5. Processo de alteração dos minerais ferrosos pelo intemperismo químico [41].

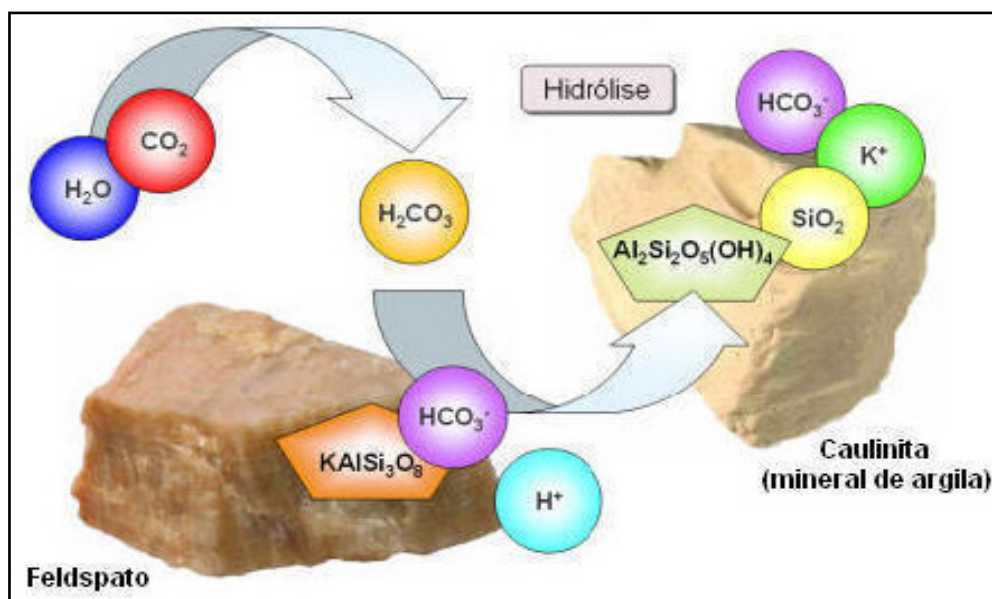


Figura 6. Processo de formação da caulinita a partir da decomposição dos feldspatos através do intemperismo químico [41].

2.2- ZEÓLITAS

A palavra zeólita é de origem grega, formado pela junção de zein (ferver) e lithos (pedra), a qual foi utilizada inicialmente em 1756 pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Cronsted, para designar uma nova classe de minerais naturais que apresentam caráter diferenciado quando aquecido [42]. Cronsted verificou que estes minerais ao serem aquecidos, pareciam ebulir ou ferver ao mesmo tempo com elevada liberação de vapor de água [27].

As zeólitas englobam um grande número de materiais com características comuns, podendo também serem sintéticas. Estes materiais são definidos como toda substância cristalina com estrutura formada pela interconexão de tetraédricos [43]. Esta interconexão desencadeia verdadeiras cavidades abertas, formando canais ou gaiolas, geralmente preenchidas por moléculas de água e cátions externos aos canais, que estão, de modo geral, na forma de cátions trocáveis. Os canais são formados por diferentes combinações de anéis de tetraedros interligados e apresentam dimensões suficientes para permitir a passagem e a adsorção de elementos e substâncias que possuam afinidade química e características estruturais semelhantes [38].

Do ponto de vista químico, as zeólitas são, em geral, aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tridimensionais contínuas [20], compostos de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co$) unidos nos vértices por meio de átomos de oxigênio [26]. Assim, esses materiais comportam-se de modo semelhante ao quartzo e aos feldspatos, onde todos os átomos de oxigênio dos vértices de cada tetraedro são compartilhados com tetraedros adjacentes. Além disso, nas zeólitas, assim como nos feldspatos, parte do Si^{4+} está substituída por Al^{3+} promovendo uma deficiência de cargas positivas, a qual é neutralizada pela ligação com cátions monovalentes ou divalentes da estrutura do mineral [42]. Devido a essas e outras características, as zeólitas são amplamente empregadas em: processos de adsorção, principalmente aqueles direcionados a aplicações ambientais como a remoção de amônia, metais pesados, compostos orgânicos e elementos radioativos [43]; troca iônica, como por exemplo, na recuperação de solos; e em catálise ácida e/ou suportes catalíticos, como por exemplo, no craqueamento e purificação do petróleo [26].

Com toda essa diversidade, a Associação Internacional de Mineralogia (IMA) reconheceu aproximadamente 81 espécies de zeólitas naturais [42]. Dentro deste grupo de zeólitas, as heulanditas, clinoptilolitas e a modernita se destacam por terem papel fundamental para as indústrias, em nível mundial [43, 44].

Do ponto de vista geológico, as zeólitas podem ser encontradas em uma grande diversidade de formações. Contudo, é mais comum encontrá-las em cavidades de rochas vulcânicas máficas, principalmente nos basaltos. Apesar disso, as zeólitas obtidas de jazimentos associados a rochas sedimentares e/ou vulcânico-sedimentares são as que despontam como aproveitáveis economicamente.

No Brasil, as ocorrências de zeólitas são provenientes de rochas sedimentares, sendo predominantes, a estilbita e a laumontita na Bacia do Parnaíba, analcima, heulandita e phillipsita na Bacia do Paraná, phillipsita, harmontoma e analcima na Bacia Potiguar [38]. Apesar da descoberta destas reservas, poucos estudos tecnológicos foram desenvolvidos, visando identificar possíveis aplicações para estes materiais. No entanto, estes materiais são promissores para um vasto campo de aplicações tecnológicas, devido a sua composição química e a estrutura cristalina diferenciada. Um ponto negativo ao se trabalhar com estes materiais provenientes de fontes naturais é que os mesmos não apresentam uma alta pureza [45]. Porém, é possível elevar a pureza das zeólitas naturais através de tratamentos físico-químicos adequados.

2.3- TÉCNICAS DE CARATERIZAÇÃO

A caracterização de argilas e de zeólitas é de singular importância em áreas científicas e tecnológicas envolvendo esses materiais. Neste sentido, caracterizar uma argila ou uma zeólita, especialmente visando seu emprego tecnológico, é conhecer todas as propriedades necessárias a esta finalidade, uma vez que duas argilas podem diferir amplamente quer pela composição mineralógica, quer pelas propriedades físico-químicas.

A identificação dos argilominerais presentes numa argila é relativamente simples quando a amostra é pura, isto é, contém apenas um argilomineral. No entanto, quando se trata de uma mistura de argilominerais (comum nas amostras naturais), geralmente há dificuldades de identificação.

Neste sentido, tanto as argilas como as zeólitas foram caracterizadas por

difração de raios X, fluorescência de raios X, análises térmicas e adsorção-dessorção de gases e essas técnicas são descritas a seguir.

2.3.1- Difração de raios X

Um dos precursores no estudo do DRX foi Bragg o qual desenvolveu uma equação matemática simples que relaciona o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico ou interplanar ao ângulo do feixe difratado. Esta equação ficou conhecida como Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1),$$

onde:

n = número inteiro de comprimento de onda;

λ = comprimento de onda (nm);

d = distância interplanar (nm);

θ = ângulo de incidência do feixe de radiação.

Para Bragg, as estruturas cristalinas são constituídas por átomos distribuídos em planos, separados por um espaçamento ou distância interplanar d .

A difração de raios X ocorre quando um feixe de raios X de comprimento de onda λ incide, com ângulo de incidência θ , sobre um material sólido e uma fração deste feixe se dispersa em todas as direções. Entretanto, se os feixes ou ondas dispersas se encontrarem em fase após o fenômeno de dispersão, diz que ocorreu uma interferência construtiva das ondas. Para que a lei de Bragg seja obedecida, as interferências devem ser construtivas (difração detectável).

O método de difração de raios X consiste na determinação experimental da intensidade I . Desta forma, ao se conhecer o comprimento de onda e se determinar experimentalmente a intensidade I , calcula-se os valores da distância interplanar (d). O gráfico resultante é denominado difratograma de raios X, o qual

relaciona a intensidade das reflexões e o ângulo 2θ .

As análises de difração de raios X pelo método do pó é uma ferramenta valiosa na identificação e caracterização dos argilominerais em materiais argilosos e zeolíticos. Estas análises podem ser realizados de forma convencional, ou seja, com a fração granulométrica desejada, geralmente menor que 200 mesh (a depender da aplicação) ou através da preparação de lâminas orientadas, glicoladas e aquecidas, as quais são preparadas com a fração menor 2 μm [46]. Estes tipos de preparações das amostras para análises de DRX baseiam-se na tese de os argilominerais lamelares e fibrosos poderem ser orientados artificialmente de modo a intensificar as reflexões basais (001), sendo, desta forma, extremamente úteis para identificação mineralógica qualitativa [20]. Além disso, o uso de DRX combinado com as propriedades específicas de expansão da distância interplanar basal pela adição de substâncias orgânicas como etilenoglicol e de transformações térmicas de cada argilomineral, permite uma diferenciação satisfatória dentro dos grupos de mesma distância interplanar [20].

2.3.2- Análise química por fluorescência de raios X

A análise química por fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica rápida, não destrutiva e versátil, que permite a determinação qualitativa, semiquantitativa e quantitativa de vários elementos químicos presentes numa amostra.

O processo físico em questão emprega uma fonte de radiação gama (raios X) para provocar a excitação dos átomos da substância em análise. Os elétrons destes átomos ao receberem a energia da radiação gama, migram para um nível energético (camada) mais externo (de maior energia), provocando o retorno a camada anterior, os quais emitem a energia em excesso sob a forma de fóton. Assim, este fóton é analisado sob a ótica de que cada elemento emite energia com um determinado comprimento de onda e, com isto, pode-se inferir, quais elementos químicos compõem a amostra.

Esta técnica, assim como a difração de raios X, isoladamente, não permite uma avaliação completa da composição mineralógica e propriedades físico-químicas das argilas. Entretanto, ela fornece dados fundamentais que são de grande utilidade industrial e científica.

Quando se analisa as argilas e as zeólitas por FRX, os elementos químicos são determinados, geralmente, sob a forma de óxido, sendo que os mais comuns são: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , CuO e MnO [20].

2.3.3- Análises térmicas

As análises térmicas são, de modo geral, um conjunto de técnicas na qual uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é mensurada quando a mesma é submetida a uma variação de temperatura. Existem vários métodos térmicos, entretanto, aqueles que fornecem mais informações químicas do que física a cerca dos materiais em estudos são a análise termogravimétrica (TGA), A análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) [47]. Estas análises são muito úteis quando discutidas em conjunto com os resultados de difração de raios X e com a composição química, pois podem ajudar na identificação dos argilominerais presentes nos materiais estudados.

2.3.3.1- Análise Termogravimétrica (TGA)

O princípio básico da análise termogravimétrica está relacionado à perda de massa de uma determinada amostra à medida que sua temperatura aumenta, sob atmosfera controlada. O gráfico que registra a perda de massa (%) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) é denominado termograma ou curva de decomposição térmica, onde pode-se identificar as variações nas propriedades físicas e/ou químicas do material. Variações estas que são observadas enquanto a massa inicial decresce até torna-se constante.

2.3.3.2- Análise Térmica Diferencial (DTA)

Na análise térmica diferencial a diferença de temperatura entre a amostra em estudo e o material de referência (substância termicamente inerte) é mensurada em função da temperatura. O resultado disso é um gráfico denominado termograma diferencial. Vale ressaltar que no termograma diferencial tem-se picos máximos e mínimos, onde, os primeiros são devidos a processos exotérmicos e o segundo a processos endotérmicos, onde há liberação e absorção de calor pela amostra,

respectivamente. Os picos exotérmicos são caracterizados por algum processo reacional onde há formação de uma nova fase. Por outro lado, os picos endotérmicos são devidos a eliminação de substâncias e/ou decomposição do material.

Desde a década de 40 do século XX que o método de análise térmica diferencial tem sido amplamente empregado como ferramenta que fornece informações adicionais para a caracterização de argilas. No entanto, quando se trata de mistura de argilominerais, este método não apresenta muita eficiência, uma vez que as transformações endo e exotérmicas são alteradas pelas misturas, havendo, de uma maneira geral, a sobreposição dos picos endotérmicos e exotérmicos.

2.3.3.3- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na calorimetria exploratória diferencial objetiva-se medir a diferença no fluxo de calor entre a amostra e a referência, em função da temperatura. A diferença básica entre DSC e DTA é que a primeira mede a energia na forma de calor e a segunda mede a temperatura da amostra. Geralmente usa-se o gráfico de DSC mesclado com o de TGA para efeitos de comparação.

2.3.4- Acidez superficial

A determinação da acidez superficial de um material sólido como uma argila ou uma zeólita é normalmente realizada empregando adsorção de substâncias básicas como a amônia, piridina e *n*-butilamina. Estas moléculas são adsorvidas sobre os sítios ácidos do material e em seguida, são removidas por aquecimento e quantificadas por termogravimetria [48]. Além da adsorção-dessorção de moléculas, pode-se empregar métodos titulométricos com indicadores de Hammett [49].

A quantificação dos sítios ácidos é um teste de suma importância ao se trabalhar com materiais para fins adsorptivos [17, 50].

2.4- ATIVAÇÃO QUÍMICA DE ARGILAS

Há algumas décadas que as argilas são estudadas para fins de adsorção, entretanto, estes materiais no seu estado natural apresentam limitada atividade adsorptiva. Contudo, quando ativadas com ácidos inorgânicos fortes, geralmente ácido clorídrico ou sulfúrico, há um aumento significativo em suas propriedades

como adsorvente, principalmente a área específica e acidez superficial dos sítios de Bronsted e de Lewis [50]. Isto ocorre, pois, o ataque ácido altera a estrutura cristalina, a composição química e as propriedades físicas do material argiloso [27, 33, 46].

A ativação química através de tratamento ácido é, geralmente, realizada em argilas esmectitas, principalmente aqueles que têm o argilomineral montmorilonita. As esmectitas naturalmente já têm elevadas capacidades de adsorção que podem ser aumentadas após um tratamento ácido. Contudo, não apenas estas argilas podem ser ativadas por ácidos [18, 50-55]. De uma maneira geral, realiza-se tratamento ácido objetivando: dissolver alguma impureza, tal como, calcita (Figura 7); substituir os cátions intercalados na estrutura cristalina do mineral por cátions hidrônio (H_3O^+); e dissolver nas folhas octaédricas alguns cátions como Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ou Fe^{2+} .

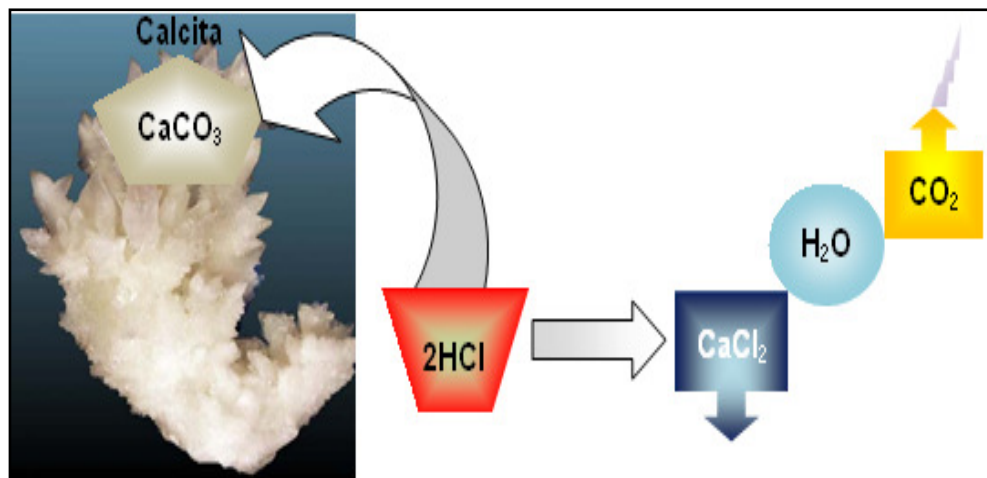


Figura 7. Decomposição da calcita pelo ácido clorídrico.

O ensaio de ativação é realizado através da mistura da argila com o ácido sob condições operacionais otimizadas. As variáveis mais importantes que afetam as propriedades da argila ativada são: temperatura, tempo de tratamento e razão ácido/argila. Outras variáveis são: concentração do ácido, natureza do ácido e tamanho das partículas do sólido [33]. Além destas, é de suma importância também calcular a velocidade de agitação necessária para que não haja resistência a transferência de massa durante o processo. Todas estas variáveis foram estudadas e otimizadas por vários autores [37, 49, 51, 56-59] com diferentes tipos de argilas.

Neste sentido, a Tabela 2 apresenta uma revisão dos principais trabalhos sobre ativação ácida de argilas, os quais dão base à escolha das condições operacionais e das variáveis aplicadas no processo de ativação das argilas objetos de estudo desta pesquisa.

Tabela 2. Principais trabalhos sobre ativação química de argilas (esmectitas e caulinitas) e suas respectivas variáveis de processo.

Argila [#]	Temperatura (°C)	Tempo de tratamento (h)	Argila/ácido (g/mL)	Concentração do ácido (M)	Natureza do ácido	Tamanho das partículas (d_p) (mm)	Velocidade de agitação [*]	Ref.
E	90	2	1:10	4 e 8	HCl e H ₂ SO ₄	$d_p < 0,074$	nq	[37]
E	80	2	1:5	1 a 8	H ₂ SO ₄	$0,250 < d_p < 0,420$	nq	[49]
C	90	6 e 24	1:30	6	HCl	$d_p < 0,002$	nq	[51]
E	80	1	1:10	1 a 8	HCl	$d_p < 0,005$	nq	[56]
E	80	2; 4; 6; 8; 16 e 24	3:5	5,3	HCl	$d_p < 0,002$	nq	[57]
E	90	1; 2; 3; e 168	1:10	6	HCl	$d_p < 0,177$	nq	[58]
E	50; 75 e 100	2; 4 e 6	1,5:10	3	HCl	$d_p < 0,074$	500 rpm	[59]

[#]E = Esmectita; [#]C= Caulinita

^{*} nq = não quantificada

Pode-se observar na Tabela 2 que o tempo de tratamento, a concentração do ácido, a temperatura e a natureza do ácido, nessa ordem, são as variáveis mais investigadas ao estudar o processo de ativação química, sendo, desta forma, concordante com o reportado por Díaz e Santos [33].

Os resultados obtidos pelos autores referenciados na Tabela 2 e aqueles reportados por Díaz e Santos [33], mostram que:

(i) À medida que aumenta a intensidade do tratamento ácido, aumenta também a remoção dos metais constituintes do sólido, sendo que, os óxidos de cálcio, sódio e potássio são totalmente removidos pelo HCl 1M, ao passo que os óxidos de alumínio, ferro e magnésio são removidos com maior intensidade pelo HCl 4M [56] e H₂SO₄ 2M [49], provocando a destruição da camada octaédrica dos argilominerais e, no caso das esmectitas, conseqüente diminuição do principal pico a $2\theta = 9^\circ$. Com isso, aumenta-se a capacidade de adsorção até atingir um valor ótimo. A partir deste ponto, o prosseguimento do ataque ácido promove uma diminuição na capacidade de adsorção. Assim, pode-se concluir que independente do tipo de ácido empregado, a concentração afeta o processo de ativação [49].

(ii) A área específica (BET) determinada pela adsorção-dessorção de nitrogênio aumenta até um valor máximo ao realizar o tratamento ácido. Atingido este valor, o aumento do tempo de tratamento provoca a diminuição desta área, devido à destruição da camada octaédrica e a amorfização da sílica [51, 57, 58]. Além disso, ao comparar H₂SO₄ com HCl, percebe-se que o ataque ácido é maior com o primeiro ácido, mas, isso origina espaçamentos interlamelares menores e, conseqüentemente, menores valores de área [37]. Por fim, pode-se observar que o valor máximo de área foi atingindo com HCl 3M [56].

(iii) A capacidade de adsorção das argilas atinge um valor máximo quando se utiliza as temperaturas de 90 e 100 °C [33, 59] e quando a velocidade de agitação é devidamente calculada através da correlação de Zwietering [60], conforme pode ser visto no trabalho de Baraúna [59].

(iv) A capacidade ótima de adsorção de uma esmectita ativada pode ou não coincidir com o valor máximo de área específica obtida nas condições empregadas;

(v) Uma argila esmectita ativada tem boa capacidade de adsorção quando sua área específica é próxima de 120 m²/g;

(vi) A estrutura da esmectita não é completamente destruída nem quando se obtêm capacidade ótima de adsorção nem tão pouco quando se consegue o valor máximo da área específica;

(vii) A avaliação do potencial de uma argila ativada é determinada pela comparação da sua capacidade de adsorção com a de uma argila comercial ativada.

Em síntese, pode-se concluir que os melhores resultados obtidos nos trabalhos supracitados foram aqueles onde empregaram os seguintes parâmetros: temperatura (90 °C), tempo de tratamento (2 h), razão ácido/argila (1,5:10 g/mL), concentração do ácido 3M, tipo de ácido (HCl), tamanho de partículas (< 0,074), temperatura de secagem da argila ativada (110 °C), velocidade de agitação (calculada pela correlação de Zwietring). Observa-se, por fim, que o emprego do HCl em comparação com o H₂SO₄ é muito mais viável economicamente, uma vez que o primeiro tem um custo de produção relativamente menor e produz melhores efeitos no processo de ativação de argilas.

2.5- ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são definidos como substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), constituídas predominantemente de triglicerídeos ou triacilgliceróis, os quais são produtos da reação entre glicerol e ácidos graxos. Esses óleos são produtos naturais, cujos ácidos graxos contêm cadeias longas variando de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação [61]. Conforme a espécie oleaginosa, variações na composição química desses óleos são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na sua estrutura. Desta forma, os óleos vegetais não têm composição química definida, ela varia de acordo com a fonte oleaginosa e as condições ambientais de sua formação [61].

Tanto os óleos vegetais como os seus derivados utilizados para fins alimentícios, energéticos, cosméticos, tintas, vernizes e lubrificantes, são conhecidos desde os primórdios da história da humanidade. Sua utilização teve início com o

linho e o algodão no antigo Egito (10.000 a.C.), passando pela extração de óleos de azeitonas pelos gregos e romanos [62, 63].

É interessante ressaltar, que historicamente, desde a antiguidade, muitos óleos vegetais são utilizados como fonte de energia concentrada e nutrientes essenciais. Atualmente, mesmo com a abundância dos alimentos, os óleos continuam sendo importantes na alimentação. Eles acrescentam sabor, aroma e textura às refeições e por demorarem mais tempo para serem digeridos que os outros grupos de alimentos, saciam a fome [64].

Segundo Bohrz, Silveira e Silva [63] até o século XVI, a produção de óleo vegetal limitava-se as residências. Nestas, o processamento era puramente manual e/ou artesanal. Três séculos depois, com o desenvolvimento da mecanização, foram introduzidos equipamentos como as prensas hidráulicas manuais no processo de extração do óleo bruto a partir da parte oleaginosa das plantas, resultando num melhor rendimento nesta etapa do processamento. Nesta época, as prensas eram bastante rudimentares, entretanto, anos depois surgiram prensas contínuas, chamadas de expeller, as quais são empregadas ainda hoje por algumas indústrias oleíferas. Atualmente, os processos de extração realizados na maioria das grandes indústrias oleíferas são feitos em prensas semi-automáticas e automáticas seguidas de extração por solvente, uma vez que o rendimento do processo mecânico não é 100 %.

2.5.1- Principais fontes oleaginosas

Existem vários fatores que definem se a matéria-prima para produção de óleo vegetal é industrialmente aproveitável e economicamente viável. Desta forma, elegem-se as principais fontes oleaginosas como sendo aquelas que apresentam, prioritariamente, maior abundância de matéria-prima, maior conteúdo de óleo e propriedades físico-químicas e organolépticas desejadas pelo consumidor.

Fixando-se o parâmetro conteúdo em óleo, algumas sementes, polpas de certos frutos e germes de alguns cereais, suscitam como as mais importantes fontes de óleo, como exposto na Tabela 3. Vale ressaltar que neste trabalho será abordado objetivamente o óleo de babaçu, por ser de grande interesse das indústrias oleíferas do Maranhão, tanto no que tange a produção para alimentação humana, como para produção de cosméticos e biodiesel.

Tabela 3. Principais oleaginosas, suas características e seu respectivo conteúdo em óleo.

Oleaginosa	Origem do óleo	Conteúdo em óleo (%)	Meses de colheita/ ano	Rendimento (ton/ha)
Coco	Fruto	65-68	12	1,3 - 1,9
Babaçu	Amêndoa	60-65	12	0,1 – 0,3
Dendê	Amêndoa	45-50	12	3,0 – 6,0
Amendoim	Grão	45-50	3	0,6 – 0,8
Mamona	Grão	45-50	3	0,5 – 0,9
Colza	Grão	40-45	3	0,5 – 0,9
Girassol	Grão	35-45	3	0,5 – 1,9
Algodão	Grão	18-20	3	0,1 – 0,2
Soja	Grão	18-20	3	0,2 – 0,4

Fonte: [61, 65].

2.5.2- Composição e estrutura química dos óleos vegetais

Os óleos vegetais contêm, além dos triglicerídeos, outros componentes. Assim, como forma de facilitar o estudo destes óleos, seus constituintes são agrupados em duas grandes categorias: glicerídeos e os não-glicerídeos [61].

Os glicerídeos são definidos como produtos da reação de esterificação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos. A reação no sentido inverso é chamada de Hidrólise [61]. Por sua vez, os não-glicerídeos são representados por todos os outros componentes do óleo. Entretanto, estes constituintes ocorrem em pequenas quantidades, sendo que os óleos vegetais brutos contêm, geralmente, apenas 5% e os refinados 2%. Estes não-glicerídeos são reunidos em seis grupos de acordo com a sua importância prática [61].

- i) Não-glicerídeos de principal ocorrência nos óleos brutos: fosfatídeos;
- ii) Não-glicerídeos de menor importância para as características dos óleos: esteróis, ceras e hidrocarbonetos incolores;
- iii) Não-glicerídeos que afetam o sabor e o odor dos óleos: lactonas, metilcetonas e ácidos graxos com duas ou mais duplas ligações;

- iv) Não-glicerídeos de importância nutricional: vitaminas;
- v) Não-glicerídeos que afetam a aparência dos óleos: carotenóides e clorofila;
- vi) Não-glicerídeos que afetam a estabilidade dos óleos: ácidos graxos insaturados;

2.6- ÓLEO DE BABAÇU

O babaçu, popularmente conhecido como uauaçu, baguaçu e coco-de-macaco, pertence a família botânica palmae e ao gênero *Orbignya* [66, 67]. Existem duas grandes espécies, a saber: palmae orbignya oleífera (babaçu do cerrado) e palmae orbignya martiana (babaçu da floresta) [68]. Essa palmeira é originária da Região Amazônica, semi-árido nordestino (Maranhão e Piauí) e Mata Atlântica (Bahia).

Na região do rio Parnaíba, o extrativismo vegetal é, historicamente, uma fonte alternativa de renda e absorção de mão-de-obra, tornando-se de fundamental importância socioeconômica, muito embora o potencial existente ainda não esteja sendo utilizado em sua plenitude. Ele ocorre principalmente em vales úmidos, onde predominam os babaçuais (as zonas de maiores ocorrências são denominadas de “manchas”) nos estados do Piauí e Maranhão. Para este último, o babaçu se coloca como o principal produto do extrativismo vegetal com 92% da produção de amêndoas do país, colocando-se, desta forma, como responsável pela geração de 300 mil empregos, na maioria envolvendo mulheres [69], desde a coleta e quebra do coco até a produção do óleo de forma artesanal [70].

O fruto do babaçu é composto de quatro partes, todas aproveitáveis: são elas: epicarpo (11%), mesocarpo (23%), endocarpo (59%) e amêndoas (7%) [65]. Apesar de apresentar a menor composição de todo o fruto do babaçu, as amêndoas são o principal produto extraído e o que possui valor de mercado e industrial. As amêndoas, de 3 a 5 unidades em cada fruto, são extraídas manualmente em um sistema caseiro tradicional e de subsistência. É praticamente o único sustento de grande parte da população interiorana.

As amêndoas de babaçu por apresentarem elevado conteúdo em óleo (Tabela 3), têm como principal destino as indústrias locais de esmagamento, produtoras de óleo cru. Do ponto de vista químico, o óleo de babaçu é considerado saturado, visto que 82% a 88% de sua composição são de ácidos graxos saturados.

Sua composição é centrada em 8 ácidos graxos principais: láurico, cáprico, caprílico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico, linoléico (Tabela 4).

Tabela 4. Composição química do óleo de babaçu.

Ácidos graxos	Nomenclatura	Composição (%)
C 12:0	Láurico	40 – 55
C 14:4	Mirístico	11 – 27
C 18:1	Oléico	9,0 – 20
C 16:0	Palmítico	5,2 – 11
C 8:0	Caprílico	2,6 – 7,3
C 18:0	Esteárico	1,8 – 7,4
C 18:2	Linoléico	1,4 – 6,6
C 10:0	Cáprico	1,2 – 7,6

Fonte: [71].

2.7- EXTRAÇÃO E REFINO DE ÓLEO VEGETAL

A obtenção de óleo vegetal comestível a partir de oleaginosas é possível devido o emprego de procedimentos manuais e mecanizados os quais compõem a chamada indústria oleífera. As etapas do processo de produção de óleo estão descritas no fluxograma de extração e refino de óleo vegetal apresentado na Figura 8. É importante ressaltar que o óleo bruto não apresenta propriedades físico-químicas e sensoriais nos padrões adequadas ao consumo humano imediato. Neste sentido, a etapa de refino tem um papel determinante na conversão de óleo bruto em produto comestível. Esta etapa reúne um conjunto de procedimentos e recursos operacionais, desde reações químicas e operações unitárias, que visam adequar os óleos brutos aos padrões exigidos pelo consumidor. Este processo é realizado para eliminação total ou parcial dos componentes não-glicerídeos e de outras substâncias que conferem cor, odor ou sabor indesejável ao óleo [61, 72].

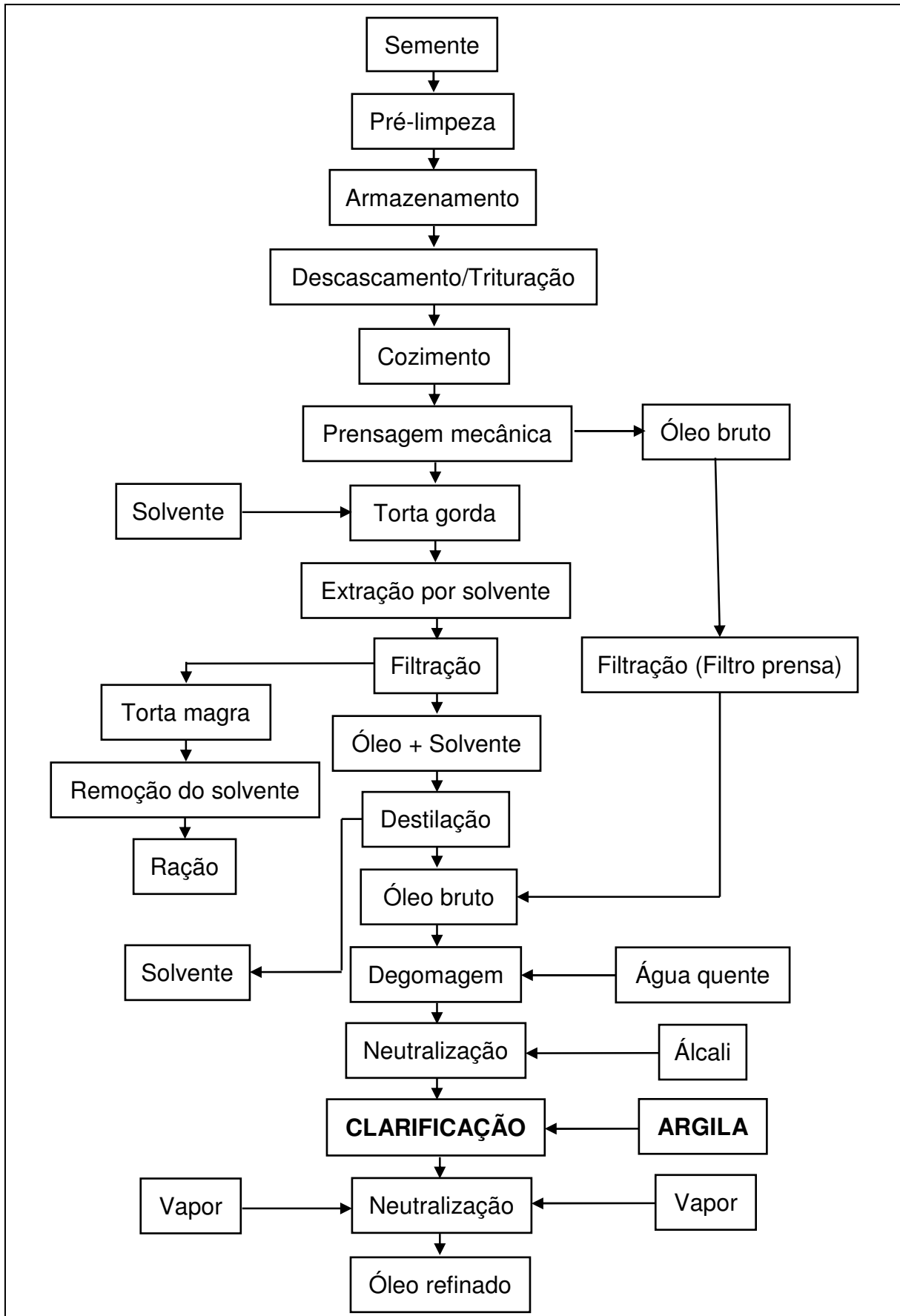


Figura 8. Fluxograma de extração e refino de óleos vegetais.

Dentre as etapas do refino apresentadas na Figura 8, destaca-se a clarificação, também conhecida como descoramento ou branqueamento, a qual é considerada a etapa mais importante do refino de óleos vegetais em uma indústria oleífera. Sua finalidade é a remoção de impurezas e substâncias que conferem cor ao óleo vegetal, proporcionando um produto final mais claro e de boa estabilidade. Essas substâncias são os pigmentos, principalmente clorofila e β -caroteno, os quais estão presentes em pequenas quantidades, se comparados, por exemplo, aos fosfatídeos, mas que podem produzir efeitos indesejáveis, como por exemplo, a oxidação do óleo, interferindo negativamente nas suas características sensoriais apropriadas para o consumo humano e também sobre a aparência do produto acabado. Além disso, como reportado por Guler e Tunc [73] traços de clorofila presentes no óleo vegetal, por exemplo, podem aparecer visivelmente nos seus produtos hidrogenados, como as margarinas, comprometendo sensivelmente sua qualidade e tempo de prateleira.

É certo que as etapas do refino que antecedem a clarificação já removem parte dos pigmentos e das impurezas, mas, a maior parte é removida na clarificação. Como citado por muitos autores [74-77], além da remoção dos pigmentos, nesta etapa ocorre também à remoção de substâncias como produtos de oxidação (peróxidos), sabões, fosfatídeos (não eliminados na degomagem), ácidos graxos livres (não neutralizados durante a neutralização), traços de metais pesados e umidade.

Na clarificação, o óleo vegetal, previamente seco ou com pouca umidade, é posto em contato com uma quantidade pré-determinada de uma substância adsorvente, comumente, argilas naturais e/ou modificadas quimicamente e/ou termicamente, sob condições operacionais otimizadas, com a finalidade de proporcionar a adsorção dos pigmentos e outras impurezas sobre a superfície e cavidades intra-cristalino do adsorvente. Neste processo pode ocorrer tanto a adsorção física (fisissorção) como a adsorção química (quimissorção), onde os pigmentos são atraídos até a superfície do sólido adsorvente, uma vez que os mesmos possuem características físico-químicas semelhantes [61].

As argilas são usadas há mais de cem anos como agentes descorantes ou clarificantes de óleos vegetais. Davis e Messer [78] foram os precursores no estudo das propriedades físico-químicas de argilas clarificantes de óleos vegetais.

Desde então, muitas pesquisas foram realizadas com essa finalidade. No entanto, Grim [79] foi o primeiro a estabelecer importantes correlações entre composição e propriedades de argilas clarificantes. Com esse trabalho, Grim levantou uma série de perguntas acerca das condições ideais para o processo de clarificação.

Ao longo dos anos percebeu-se que as variáveis mais importantes que devem ser controladas durante o processo, de modo a favorecer a clarificação e impedir reações indesejáveis que podem ocorrer (oxidação, isomerização, polimerização e acidificação), são: temperatura, tempo de contato adsorvente/óleo, razão adsorvente/óleo (dosagem), vácuo, agitação [72, 80, 81] e a umidade tanto do adsorvente como do óleo [82]. Todas estas variáveis foram estudadas e otimizadas por vários autores com diferentes tipos de óleos vegetais e argilas. Neste sentido, a Tabela 5 apresenta uma revisão dos principais trabalhos sobre clarificação de óleos vegetais, os quais dão base à escolha das condições operacionais e das variáveis aplicadas nos testes de adsorção (clarificação) da presente pesquisa.

Pode-se observar na Tabela 5 que a razão argila/óleo, a temperatura e o tempo de contato, nessa ordem, são as variáveis mais investigadas ao estudar o processo de clarificação de óleos vegetais.

Segundo Rich [83] a clarificação é mais eficaz para as dosagens de 0,75% e 2% e que a maior percentagem de remoção de cor vermelha do óleo é obtida ao empregar a temperatura de 120 °C. Nessa temperatura, no entanto, a cor do óleo começa a escurecer, a partir de certo tempo da clarificação, chegando, no fim do processo, a tornar-se mais escura do que para as outras duas temperaturas. Neste sentido, o autor concluiu que o tempo de contato é uma função da temperatura do processo, sendo que o mesmo apresenta limites ótimos.

Para Kaynak, Ersoz e Kara [84] a dosagem de argila e a remoção da cor são diretamente proporcionais. Seu efeito sobre a oxidação, entretanto, é complexo e relacionado aos produtos preliminares e secundários da oxidação. Além disso, os autores reportam que o aumento da temperatura parece diminuir a adsorção da clorofila e do caroteno e que o prolongamento do tempo de contato, após ter sido atingido o equilíbrio, é considerado inútil para a remoção da cor. De modo similar, Bayrak [85] concluiu que há um aumento significativo na eficiência da clarificação com o aumento da temperatura e da dosagem de argila. Entretanto, temperaturas muito altas podem desencadear reações de isomerização e polimerização.

Tabela 5. Principais trabalhos sobre clarificação de óleos vegetais com argilas esmectitas e suas respectivas variáveis de processo.

Argila [#]	Tipo de óleo	Temperatura °C	Tempo de contato (min)	Argila/óleo (%) (m/m)	Tamanho das partículas (d _p) (mm)	Vácuo (mmHg)	Velocidade de agitação (rpm) [*]	Ref.
E (ativada e comercial)	Soja	100	0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 7; 10; 15; 20; 25	0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8	d _p < 0,074	ni	800	[60]
E (ativada)	Soja e algodão	82; 104; 120	5; 10; 15; 35; 55	0,4 à 12	ni	Sim	ni	[83]
E (comercial)	Girassol	80 à 125	25; 35	0,1 à 0,9	ni	ni	ni	[84]
E (natural)	Avelã	50; 60; 70; 80; 90	120	0,3; 0,5; 0,7; 0,9	ni	- 700	Mecânica	[85]
E (comercial)	ni	100	0,75; 1; 1,5	ni	ni	ni	Manual; 7500; 2500;	[86]
E (ativada)	Soja	100	30	0,8	d _p < 0,074	- 310	Mecânica	[87]
E (natural e comercial)	Soja e milho	80 à 120	120	0 à 4	ni	- 640	1740	[88]

[#]E = Esmectita^{*}ni = não informada

Brimberg [86] mostra que a remoção de cor é maior quando o sistema é operado a 7500 rpm e que o tempo de contato também influencia significativamente na eficiência do processo. O autor concluiu que na clarificação, os pigmentos são transferidos (devido a agitação) para a superfície das partículas da argila formando uma camada colorida a qual pode ser observada ao microscópio.

Foletto et al. [87] concluíram que ao aplicar as condições descritas em seu trabalho, obteve-se uma alta eficiência na clarificação de óleo de soja, apresentando poder descolorante superior ao de uma argila comercial utilizada na indústria de refino de óleos vegetais.

Oliveira e Porto [88] concluíram, com relação aos procedimentos operacionais, que a velocidade na remoção da cor do óleo estudado é maior quanto maior for a relação argila/óleo e a temperatura. No entanto, ao trabalhar com temperaturas muito elevadas (superior a 100 °C) o processo fica muito caro e pode ocasionar processos oxidativos, dependendo do meio empregado.

Segundo Baraúna [60] a capacidade de remoção de cor dos óleos vegetais é maior ao empregar uma dosagem de 0,8% (argila/óleo), tempo de 25 minutos e velocidade de agitação igual a 800 rpm (calculada pela correlação de Zwietering)

Para Mag [81] a oxidação é inibida operando-se mediante vácuo, enquanto que a isomerização e polimerização são minimizadas limitando-se a temperatura e o tempo de contato adsorvente/óleo no reator. A acidificação pode ser minimizada utilizando adsorventes menos ácidos, reduzindo a dosagem de adsorvente e a temperatura. Antes mesmo dos relatos de Mag [81], King e Wharton [88] concluíram que além do vácuo, um meio inerte (como por exemplo, o N₂), surtia efeitos positivos, de modo a minimizar a oxidação.

O mecanismo de adsorção de β -caroteno presente em óleo vegetal sobre uma bentonita ativada foi estudo por Sarier e Guler [90] e por Christidis e Kosiari [91]. Similarmente, os autores concluíram que a adsorção do β -caroteno é, principalmente, um processo químico (quimissorção), onde o β -caroteno liga-se aos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis da superfície da argila (Figuras 9 e 10). Além disso, os autores afirmam que o β -caroteno liga-se aos centros ácidos da superfície da argila por meio do seu sétimo átomo de carbono. Após o processo de adsorção,

verificou-se que a superfície ácida da argila foi extremamente reduzida em decorrência do fato de 75% dos seus sítios ativos terem sido ocupados por β -caroteno.

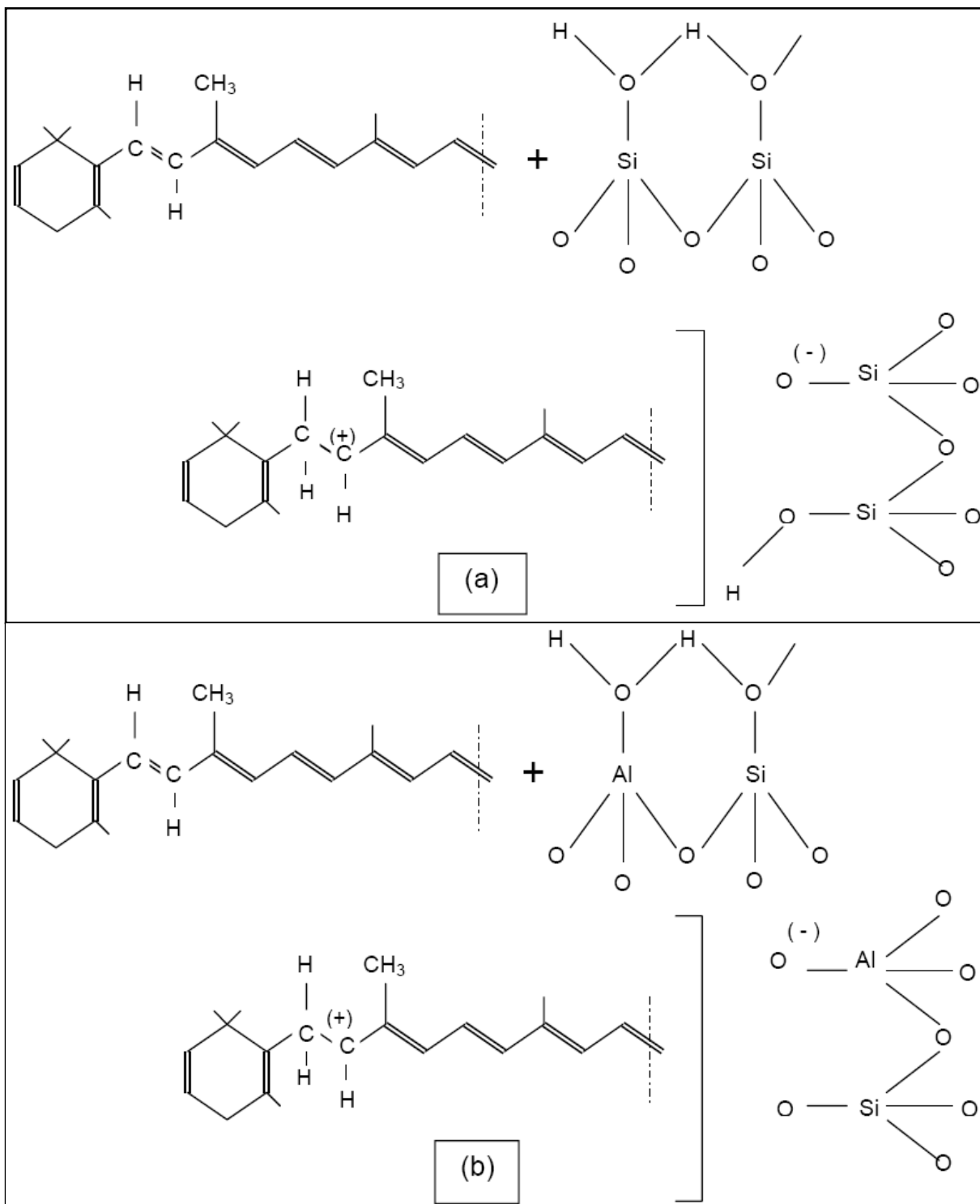


Figura 9. Quimissorção de β -caroteno nos sítios ácidos de Brönsted. (a) sobre a camada tetraédrica; (b) sobre a camada octaédrica [60].

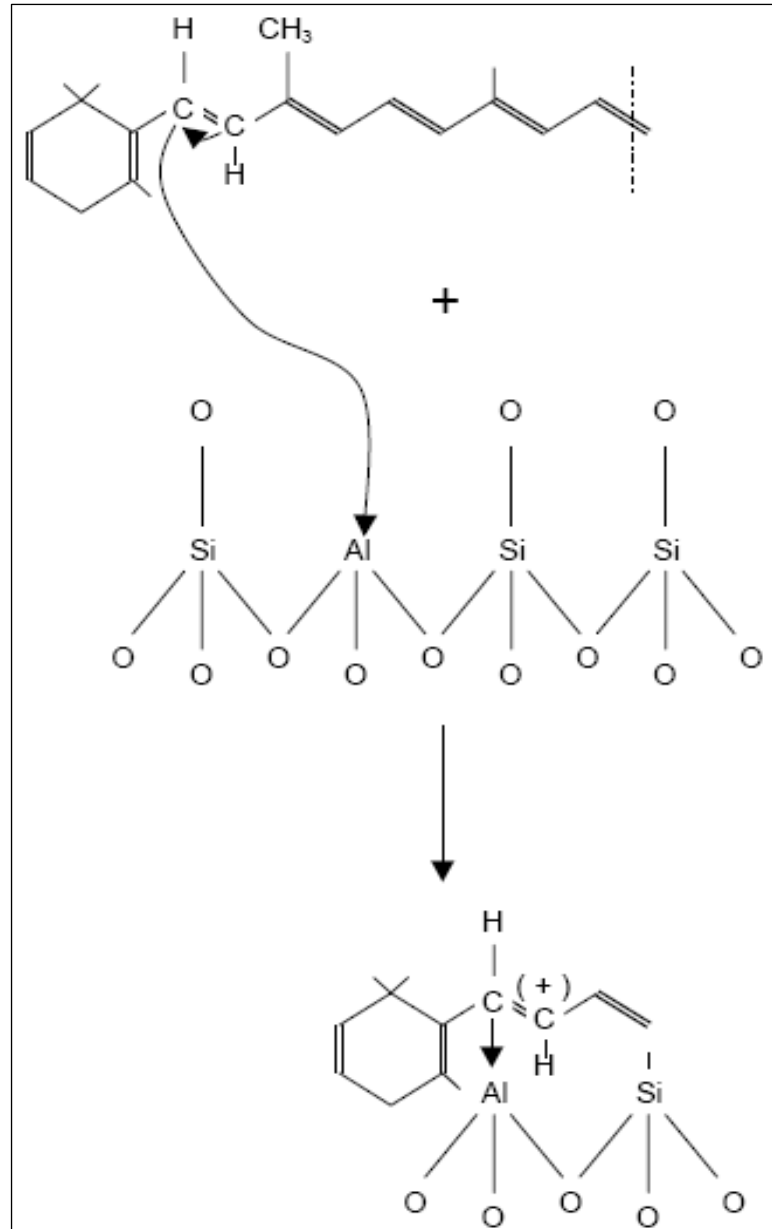


Figura 10. Quimissorção do β -caroteno nos átomos de Al e/ou Si de sítios ácidos Lewis [60].

Segundo Díaz e Santos [33] o processo de clarificação, com argilas esmectitas naturais, ativadas ou comerciais, é geralmente conduzido sob vácuo, com níveis de temperatura e tempo de contato variando de 80-120 °C e de 20-40 minutos, respectivamente. A dosagem da terra clarificante é uma variável que depende do tipo de processo e do óleo empregado. Para clarificação da maioria dos óleos vegetais, emprega-se de 0,25-2% de argila. Entretanto, para clarificar óleos e gorduras mais escuras a quantidade de argila requerida é maior, variando de 2-4%.

Em síntese, pode-se concluir, com base nessa revisão, que o máximo de eficiência no processo de clarificação de óleos vegetais é obtido quando empregam-se os seguintes parâmetros: temperatura (100 °C), tempo de tratamento (25 minutos), razão argila/óleo (0,8 % (m/m)), tamanho das partículas sólidas (< 0,074mm) e velocidade de agitação constante e igual a 800 rpm (calculada pela correlação de Zwietering).

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- COLETA DAS ARGILAS E DAS ZEÓLITAS

A decisão com relação aos locais de coleta das amostras (Tabela 6) foi tomada com base na pesquisa geológica intitulada: argilas nobres e zeólitas na bacia do Parnaíba, realizada por Rezende [29].

Tabela 6. Localização geográfica das amostras dos sólidos em estudo.

AMOSTRAS	COORDENADAS GEOGRÁFICAS		MUNICÍPIO
	Latitude(S)	Longitude(W)	
A1	05 ⁰ 48' 53"	47 ⁰ 21' 28"	Gov. Edson Lobão
A2	05 ⁰ 46' 17"	47 ⁰ 17' 32"	Montes Altos
A3	05 ⁰ 50' 40"	47 ⁰ 12' 24"	Gov. Edson Lobão
A4	05 ⁰ 48' 26"	47 ⁰ 10' 08"	Montes Altos
A5	05 ⁰ 54' 49"	47 ⁰ 04' 38"	Montes Altos
A6	05 ⁰ 30' 12"	45 ⁰ 15' 53"	Barra do Corda
A7	05 ⁰ 05' 42"	44 ⁰ 16' 42"	Presidente Dutra
A8	05 ⁰ 17' 17"	44 ⁰ 32' 26"	Presidente Dutra
A9	06 ⁰ 08' 18"	46 ⁰ 52' 16"	Grajaú
A10	05 ⁰ 04' 38"	44 ⁰ 16' 25"	Presidente Dutra
A11	05 ⁰ 46' 42"	47 ⁰ 21' 30"	Gov. Edson Lobão
A12	04 ⁰ 29' 35"	44 ⁰ 08' 11"	Codó
A13	05 ⁰ 21' 46"	44 ⁰ 44' 41"	Barra do Corda
A14	07 ⁰ 18' 16"	47 ⁰ 25' 00"	Carolina
A15	05 ⁰ 24' 54"	45 ⁰ 04' 29"	Codó
A16	04 ⁰ 32' 05"	44 ⁰ 01' 45"	Codó
A17	05 ⁰ 47' 23"	47 ⁰ 16' 26"	Montes Altos

Na execução da coleta dos sólidos empregou-se GPS para verificar as coordenadas geográficas de cada amostra, enxada e pá para coletar as argilas, ao passo que para as zeólitas, por serem mais duras, necessitou-se de quebrá-las com

auxílio de uma marreta. Depois de cada coleta a amostra foi acondicionada em saco plástico, o qual foi devidamente identificado. Por fim, todo esse processo de coleta resultou numa massa de sólidos de aproximadamente 200 Kg.

3.2- TRATAMENTO FÍSICO DOS SÓLIDOS COLETADOS

As amostras foram trazidas do campo para o laboratório e, inicialmente, passaram por processo manual de limpeza, sendo retirados os restos de matéria orgânica (raízes, galhos, folhas e sementes). Em seguida, elas foram desagregadas, manualmente ou com auxílio de ferramentas adequadas e colocadas para secar em estufa a 110 °C durante 12 horas. Com isto, eliminou-se a umidade das amostras, condição imprescindível antes de efetuar a sua moagem.

A moagem inicial das amostras foi realizada num moinho de martelos (modelo TE-330, da Tecnal) com o objetivo de obter partículas com diâmetros médios. Isto é importante porque a moagem para a obtenção de partículas finas, menor do que 75 microns, é feita empregando-se um moinho de bolas (modelo TE-350, da Tecnal), o qual é alimentado com partículas vindas do moinho de martelos. Os sólidos que passaram pelo moinho de martelos, antes de passarem pelo moinho de bolas, foram separados em sistema de peneiramento composto por um conjunto de peneiras e um agitador de peneiras eletromagnético (Bertel), de modo a separar as partículas que já apresentavam diâmetro inferior a 200 mesh ($< 75 \mu\text{m}$). Esta atitude se justifica pelo fato de que a caracterização físico-química, a ativação ácida e as medidas de capacidade de adsorção destes sólidos, são efetuadas, na grande maioria das vezes, com partículas nessa faixa de tamanho. Assim, depois de feito este primeiro peneiramento, a fração da amostra que não atendeu àquela especificação de tamanho foi levada ao moinho de bolas e em seguida, voltou a ser peneirada. Por fim, as amostras com diâmetro menor do que 200 mesh, num total de 7,5 Kg, foram armazenadas em frascos plásticos (devidamente identificados), compondo um banco de amostras naturais para posterior utilização.

3.3- ATIVAÇÃO QUÍMICA DAS ARGILAS

Visando aumentar a área específica e a acidez superficial das argilas e, conseqüentemente, suas capacidades de adsorção, as mesmas foram ativadas (Figura 11), empregando-se para tal, condições otimizadas obtidas depois de uma

minuciosa revisão de literatura sobre ativação química de argilas [37, 49, 51, 56-59] Com base nisso, foi adotado o seguinte procedimento experimental: num balão de fundo redondo de três bocas com capacidade para 2,0 L, 150 g de argila foi colocado em contato com 225 g de solução de ácido clorídrico 3 mol/L (P.A, da Vetec). Logo após, acionou a agitação constante e igual a 500 rpm (agitador mecânico, modelo 712, da Fisatom) conforme calculada pela correlação de Zwiétring [56], mantendo-se o sistema à temperatura ambiente, até homogeneização. Depois de homogeneizada, a suspensão foi aquecida em manta aquecedora (modelo 202, da Fisatom) até 90 °C, por um período de 2 horas, sob refluxo e mantendo-se a agitação constante igual a 500 rpm.

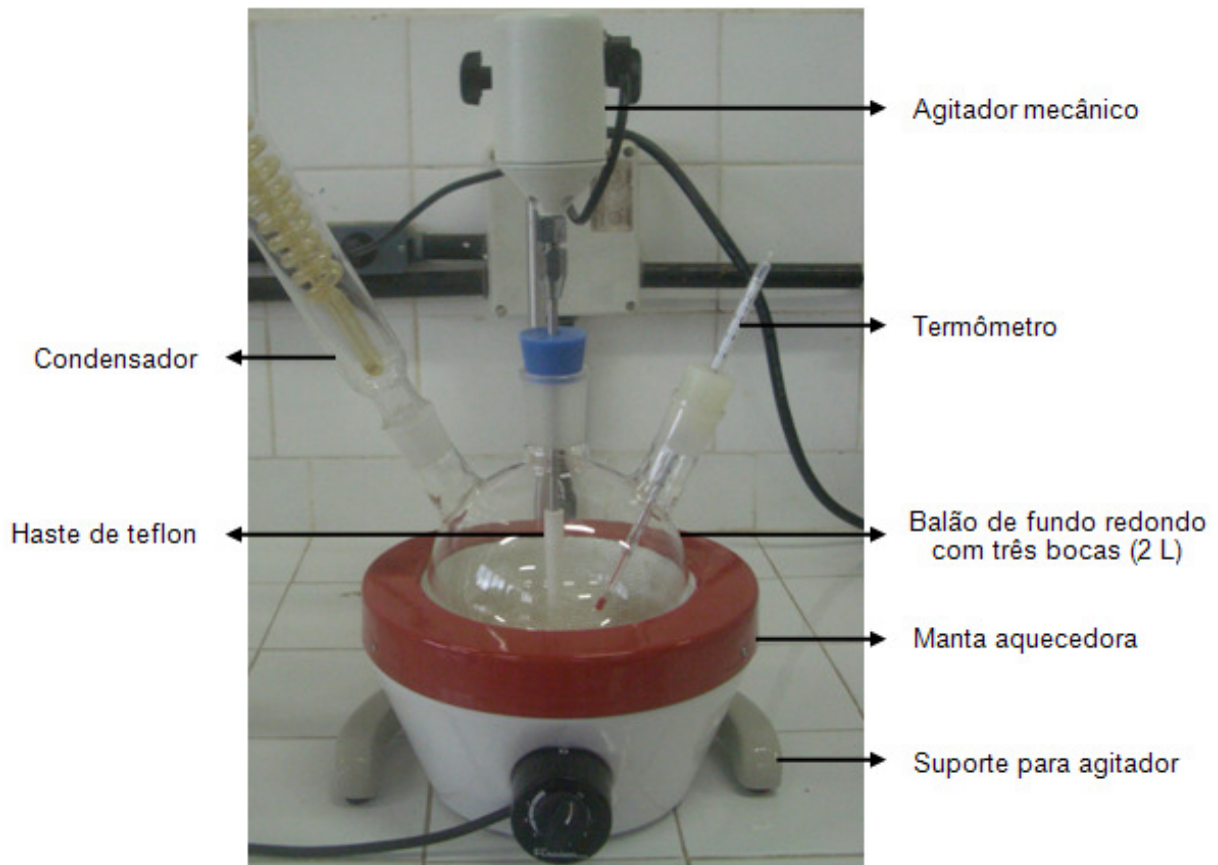


Figura 11. Sistema empregado na ativação ácida das argilas.

Em seguida, efetuou-se a filtração a vácuo em funil de Büchner, utilizando papel de filtro quantitativo (faixa azul, da Whatman), até a eliminação dos íons cloretos (medidos no filtrado com Nitrato de Prata), presentes na pasta argilosa. Após a filtração, a argila foi seca em estufa microprocessada (Modelo Q317M-42, da Quimis) a uma temperatura de 110 °C, por um período de 24 horas. Logo após este

período, retirou-se a amostra da estufa e deixou-a esfriar em dessecador, para posteriormente, efetuar a desagregação no moinho de bolas, seguida de peneiramento, obtendo-se, assim a argila com a granulometria menor que 200 mesh. Por fim, a argila ativada foi acondicionada em frascos plásticos (devidamente identificados) para posterior determinação das suas propriedades físico-químicas. Essas amostras ativadas são identificadas com a inclusão da letra “T” junto ao código da respectiva amostra natural.

3.4- CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS SÓLIDOS

Os sólidos coletados foram submetidos a análises físico-químicas específicas, visando determinar a composição mineralógica e química, a estabilidade térmica, a área específica, a acidez superficial bem como as suas capacidades de adsorção. Além disso, as argilas comerciais Terrana e Supreme (ativada) também foram submetidas às análises de área, acidez e capacidade de adsorção.

A seguir, serão descritas os tipos de análises realizadas, bem como as condições experimentais sob as quais elas foram executadas.

3.4.1- Análise por difração de raios X (DRX)

Esta análise foi realizada objetivando determinar a composição mineralógica qualitativa das argilas e das zeólitas. Para tanto, as amostras em estudo foram analisadas em um difratômetro Rigaku Miniflex usando radiação $\text{CuK}\alpha$, na faixa de $1 - 85^\circ$ (2θ) sob velocidade de $0,01^\circ/\text{s}$, conforme indicado por Santos [20]. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) e seus resultados serviram para identificar os possíveis argilominerais presentes nos materiais coletados. Esta identificação foi feita com auxílio do software Search-Match e do banco de dados PDF-ICDD (Powder Diffraction File – International Center for Diffraction Data).

3.4.2- Análise química

Esta análise foi realizada visando obter informações adicionais para explicar a composição mineralógica dos sólidos em estudo. Neste sentido, a

determinação da composição química real das amostras foi feita, de modo semiquantitativo, por Fluorescência de raios X (FRX) utilizando-se um espectrômetro Shimadzu, modelo EDX-700, que varre desde o elemento Sódio até o Urânio. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Ensaio de Materiais do Centro de Tecnologia do Gás (CTGás), em Natal–RN. Para tanto, o material foi prensado de modo a formar uma pastilha com diâmetro de cerca de 15 mm. Todas as análises foram conduzidas sob atmosfera de hélio.

3.4.3- Análises térmicas

Com o intuito de obter informações a respeito da estabilidade térmica das argilas e das zeólitas, bem como determinar as temperaturas onde ocorre a eliminação dos vários tipos de água, a desidroxilação e a decomposição/formação das fases minerais presentes nestes materiais, foram executadas análises termogravimétricas (TGA), análises térmicas diferenciais (DTA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Estas medidas também foram realizadas no Laboratório de Catálise do INT. As condições experimentais empregadas para a realização destes ensaios foram as seguintes: as amostras foram colocadas sob fluxo (100 mL/min) de ar sintético (5.0 da WHITE MARTINS) e sua temperatura foi variada desde 40 °C até 1087 °C, sob taxa de aquecimento de 20 °C/mim.

3.4.4- Determinação da área específica

A área específica é uma medida que está diretamente relacionada com a capacidade adsortiva das argilas e das zeólitas. Desta forma, sua determinação foi realizada num equipamento ASAP modelo 2020 da MICROMERITICS, do Laboratório de Catálise do INT, a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio (N₂) obtidas a temperatura de -196 °C, empregando-se o modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

3.4.5- Determinação da acidez superficial

Assim como a área específica, a acidez superficial é uma propriedade importante de materiais empregados em processos de adsorção, tais como as argilas e as zeólitas. Os resultados desta análise fornecem informações acerca da capacidade desses sólidos na adsorção de compostos que sejam doadores de

elétrons. Neste sentido, a acidez total dos sólidos foi determinada, no Laboratório de Catálise do INT, através da adsorção de n-butilamina (Figura 12) e quantificada por termogravimetria [91]. Inicialmente, as amostras foram secas *in situ* sob fluxo de nitrogênio de 30 mL/min à temperatura de 150 °C durante 30 min. Em seguida, foi feita a adsorção da amina com auxílio de um saturador, contendo n-butilamina, o qual foi mantido a 0 °C e fluxo de nitrogênio de 30 mL/min por um período de 30 minutos. Durante a adsorção, as amostras foram mantidas a 150 °C. Após este procedimento, o reator foi purgado com nitrogênio e então resfriado à temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram submetidas ao processo de dessorção da n-butilamina, empregando-se para tal uma termobalança SDT Q600 da TA Instruments. As análises foram feitas em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min, até 600 °C, sob taxa de aquecimento de 20°C/min. Estas medidas também foram realizadas no Laboratório de Catálise do INT.

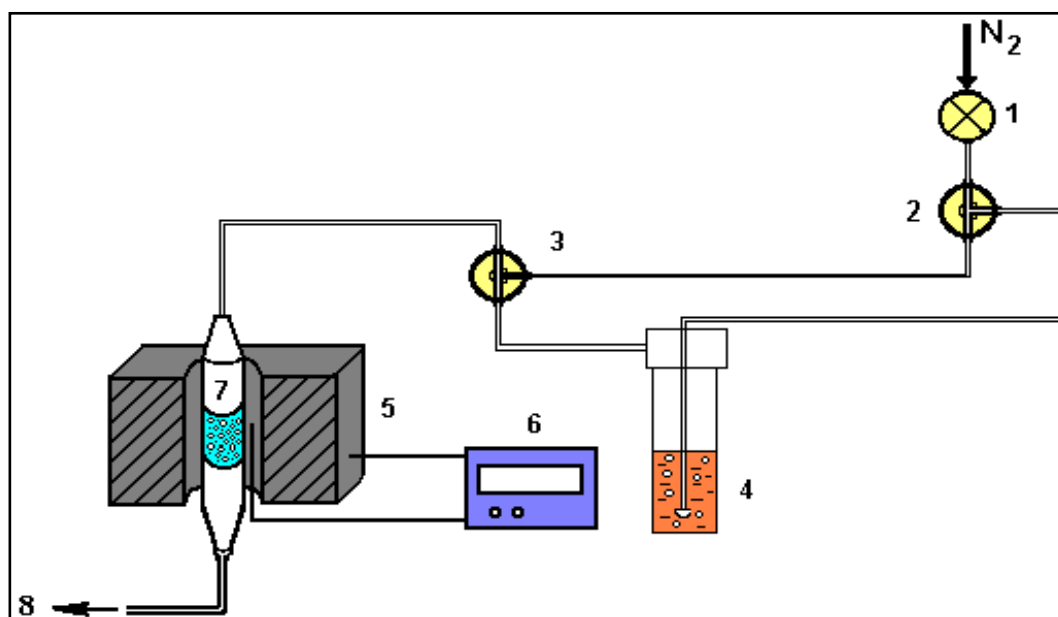


Figura 12. Diagrama esquemático do sistema de adsorção de bases utilizado para as medidas de acidez. Onde: 1 - válvula para ajuste da vazão de N₂; 2 e 3 - válvula de três vias; 4 - saturador contendo n-butilamina; 5 – forno; 6 - controlador de temperatura do forno; 7 - reator contendo a amostra; 8 - saída de gases do sistema [91].

3.5- AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS SÓLIDOS

Este teste é realizado para estimar o potencial dos sólidos em estudo

para processos de adsorção. Este é um ponto importante no caso do Estado do Maranhão, visto que além das indústrias de processamento de óleos vegetais, tem-se também, indústrias de bebidas, minério de ferro, alumínio, estações de tratamento de águas residuárias, indústria de papel e, num futuro próximo, uma refinaria de petróleo. Neste sentido, nada mais natural do que avaliar a capacidade de adsorção das argilas e das zeólitas em estudo, através do teste de clarificação de óleos vegetais, empregando-se, especificamente, o óleo de babaçu, o qual compõe a matriz oleaginosa do Estado do Maranhão.

3.5.1- Clarificação do óleo de babaçu

O óleo de babaçu usado neste trabalho foi gentilmente cedido pela Indústria Oleaginosas Maranhense S/A (OLEAMA). O processo de clarificação deste óleo foi realizado em um sistema similar ao aplicado, anteriormente, na ativação ácida das argilas, porém, com algumas poucas mudanças, conforme pode ser visto na Figura 13 e também sob condições operacionais diferentes.



Figura 13. Sistema empregado na clarificação do óleo de babaçu.

O procedimento experimental padrão para clarificação de óleos comestíveis é estabelecido pelo método oficial da American Oil Chemists' Society (Cc8f-91) [92]. Em conjunto com os parâmetros do referido método oficial, empregou-se também, condições otimizadas obtidas depois de uma minuciosa revisão de literatura sobre clarificação de óleos vegetais [59, 83-88]. Com base nisso, foi adotado o seguinte procedimento experimental: num balão de fundo redondo de três bocas com capacidade para 1,0 L, foram colocados 300 g de óleo e, em seguida iniciou-se a agitação constante e igual a 800 rpm conforme calculada pela correlação de Zwietring [52], aquecendo o óleo até a temperatura de 60°C por um período de 15 minutos, sob vácuo, para eliminação da umidade do mesmo. Encerrada esta etapa, a temperatura do óleo foi elevada até 100°C, momento no qual o vácuo foi interrompido para permitir a adição de 2,4 g do adsorvente. Depois disto, a mistura argila/óleo foi aquecida à 100°C sob agitação constante (800 rpm) durante 25 minutos. Transcorrido este período, efetuou-se a filtração da amostra usando para isto o sistema de filtração mostrado na Figura 14. Por fim, as amostras do óleo clarificado foram analisadas para verificar o grau de remoção de sua cor.



Figura 14. Sistema empregado na filtração do óleo de babaçu após clarificação.

3.5.2- Determinação da cor das amostras de óleo

Através da quantificação da variação da cor do óleo de babaçu, pode-se inferir acerca da capacidade de adsorção dos sólidos em estudo. Para tanto,

realizou-se a análise deste parâmetro seguindo o método oficial da American Oil Chemists' Society (Cc-13d-55), o qual consiste em analisar o grau de coloração da amostra de óleo, antes e depois da sua clarificação, com a ajuda de equipamento chamado Tintometro Lovibond (Figura 15), o qual é composto por uma cubeta 5 $\frac{1}{4}$ ", discos com filtros das cores padrões e visor de leitura. Estas medidas foram gentilmente realizadas nos laboratórios da OLEAMA seguindo o seguinte procedimento: foram pesados aproximadamente 100 g de óleo e posto em aquecimento a uma temperatura de 70 °C durante 2 minutos, de modo a diminuir a viscosidade do óleo, facilitando, desta forma, a leitura de sua cor. Em seguida, o óleo foi colocado na cubeta 5 $\frac{1}{4}$ ", para proceder a leitura. Para tanto, liga-se o equipamento e giram-se os discos que contém os filtros com as cores padrões (amarelo, vermelho e azul), até se encontrar a mesma cor que a amostra teste apresenta. Vale ressaltar que para a finalidade desta pesquisa, foram realizadas apenas as leituras das cores amarela e vermelha, as quais são as principais cores presentes nos óleos vegetais, devido, sobretudo, a presença de misturas de β -caroteno e clorofila.

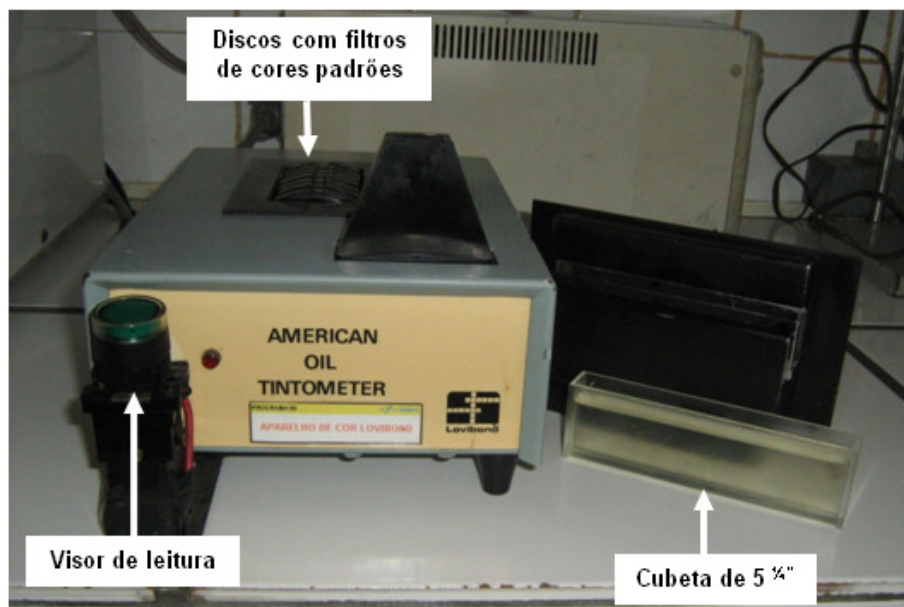


Figura 15. Tintometro Lovibond empregado na leitura da cor do óleo de babaçu.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- CARACTERÍSTICAS DAS OCORRÊNCIAS MINERAIS

Observações feitas a olho nu mostram que as amostras de zeólitas coletadas no presente estudo, apresentam, em geral, textura e cor similares e que contêm, em seu interior, verdadeiros filamentos tubulares de cor branca (Figura 16).



Figura 16. Amostras de zeólitas empregadas neste estudo.

Por sua vez, no tocante as argilas, observou-se uma grande variedade de tipos, com cores variadas (Figura 17) as quais são um reflexo de sua composição química mostrada mais adiante.



Figura 17. Amostras de argilas empregadas neste estudo.

4.2- PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS ARGILAS E DAS ZEÓLITAS

Os resultados da caracterização físico-química a que foram submetidos os sólidos em estudo, assim como a discussão pertinente serão apresentados a seguir.

4.2.1- Identificação mineralógica dos sólidos naturais

Os resultados obtidos através das análises de difração de raios X das argilas e das zeólitas, ambas no seu estado natural, são importantes no sentido de identificar, qualitativamente, quais os argilominerais e os componentes zeolíticos presentes nestes sólidos, respectivamente. Esta identificação, quando confrontada e comprovada por outras técnicas de caracterização, fornece informações valiosas das propriedades físico-químicas destes materiais.

As Figuras 18, 19 e 20 mostram os difratogramas de raios X das argilas no seu estado natural. Estes difratogramas revelam que, de um modo geral, a composição mineralógica das argilas é variada e que todas contêm partículas de quartzo. A presença deste último é perfeitamente esperada do ponto de vista geológico, uma vez que a fração granulométrica menor que 75 μ m contêm, além dos argilominerais, considerável teor de silte (partículas finas de quartzo) [46]. Essa elevada quantidade de quartzo, associada ao fato de que seus planos cristalográficos têm grande facilidade de orientação resultam em picos bem definidos e de grande intensidade, mascarando, muitas vezes, as demais fases cristalinas do material argiloso [46]. Entretanto, considerando as semelhanças mineralógicas apresentadas pelas argilas estudadas, foi possível discutir os seus resultados de caracterização de modo agrupado, facilitando assim, o entendimento dos dados obtidos a respeito desses sólidos.

A Figura 18 mostra os difratogramas de raios X das amostras A5 e A8, onde pode-se observar que estas duas argilas contêm, como principais constituintes argilosos, os argilominerais esmectíticos. Além destes, elas também contêm hematita, goetita, calcita e ortoclásio.

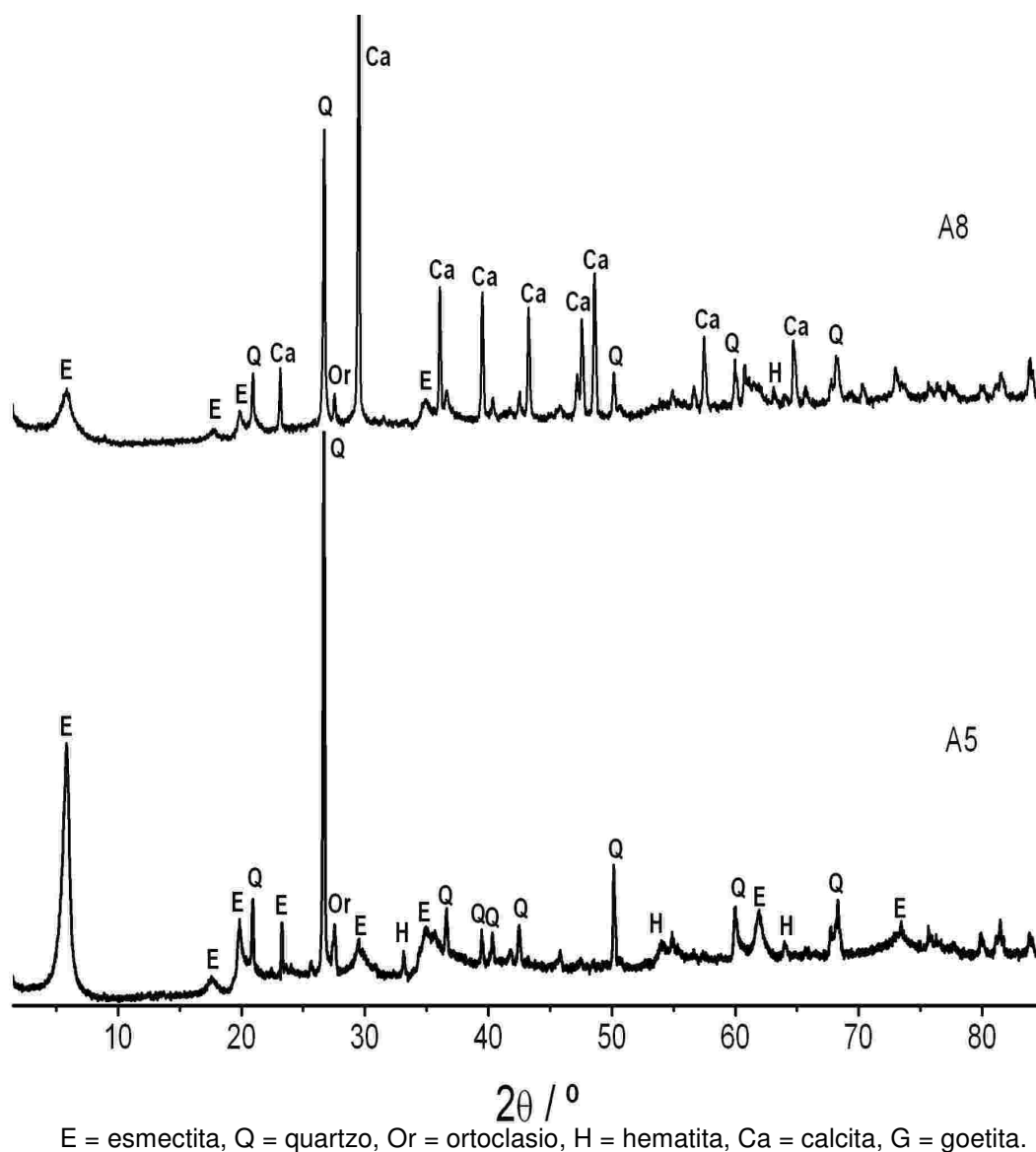


Figura 18. Difratogramas de raios X das argilas esmectitas (A5 e A8)

Do ponto de vista geológico, a presença dos picos de hematita e goetita nos difratogramas da Figura 18 é uma indicação de que a drenagem do solo de formação destas argilas, não foi suficientemente lenta para transformar todos os minerais ferrosos e magnesianos em esmectita [20]. Sob a ótica geoquímica, o ortoclasio identificado nas amostras A5 e A8, com reflexão em $2\theta \approx 27,5^\circ$, é comum em aluminossilicatos com presença de potássio [20].

As várias reflexões de calcita, principalmente aquela a $2\theta = 29,5^\circ$ (mais intensa) observadas no difratograma de raios X da amostra A8 (Figura 18) indicam que esta argila, apesar de conter o argilomineral esmectítico, foi formada em

condições geoclimáticas diferente da argila A5, uma vez que o cálcio, elemento pouco encontrado nas argilas brasileiras, é facilmente afetado pelo elevado grau de intemperismo [20].

A Figura 19 mostra os difratogramas de raios X das amostras A7, A10, A12, A13, A15 e A16, onde pode-se observar que essas argilas são constituídas pelo argilomineral caulinita e por contaminações de quartzo. O fato dos picos de difração do quartzo sobressair-se, em intensidade, aos de caulinita, é uma indicação de que essas argilas sejam do tipo siltosas, como aquelas encontradas em Campos dos Goytacazes - RJ, as quais são matéria-prima para produção de cerâmica vermelha (blocos de vedação, tijolos e telhas) [95]. Vieira et al. [93] constataram que devido o elevado percentual de quartzo, as argilas caulinitas siltosas apresentam uma textura mais grosseira (maior porosidade) e uma microestrutura mais porosa em relação as argilas caulinitas plásticas quando submetidas a queima. Essas características são importantes, dentro de certo limite, uma vez que a porosidade permite a permeabilidade de gases durante a queima o que evita a retração demasiada da massa, diminuindo, desta forma, os defeitos do produto final [94]. Além disso, a quantidade de água requerida para que esses materiais adquiram a consistência adequada ao processo de conformação é significativamente menor que para os materiais de elevada plasticidade [94]. Desta forma, as argilas apresentadas nos difratogramas da Figura 19, em seu estado natural, são potenciais matérias-primas para a confecção de materiais cerâmicos, mas também não se descartam as possibilidades de seu aproveitamento, após etapas de beneficiamento físico-químico, para fins mais nobres tais como os processos adsortivos e catalíticos.

A Figura 20 mostra os difratogramas de raios X das amostras A4, A6, A11 e A14, onde pode-se observar que estes sólidos são quase completamente compostos por quartzo. Todavia, pequenas reflexões de caulinita, como aquela a $2\theta \approx 19,9^\circ$, são observadas, com exceção da amostra A14. Pode-se inferir, através destes difratogramas, que o percentual de material argiloso presente nestes sólidos é muito inferior àqueles das amostras representadas na Figura 19. Deste modo, essas argilas são mais siltosas e até arenosas que as descritas anteriormente. Entretanto, as informações obtidas nos difratogramas da Figura 20 são muito restritas a ponto de tecer discussão mais detalhada acerca das propriedades físico-químicas dessas amostras.

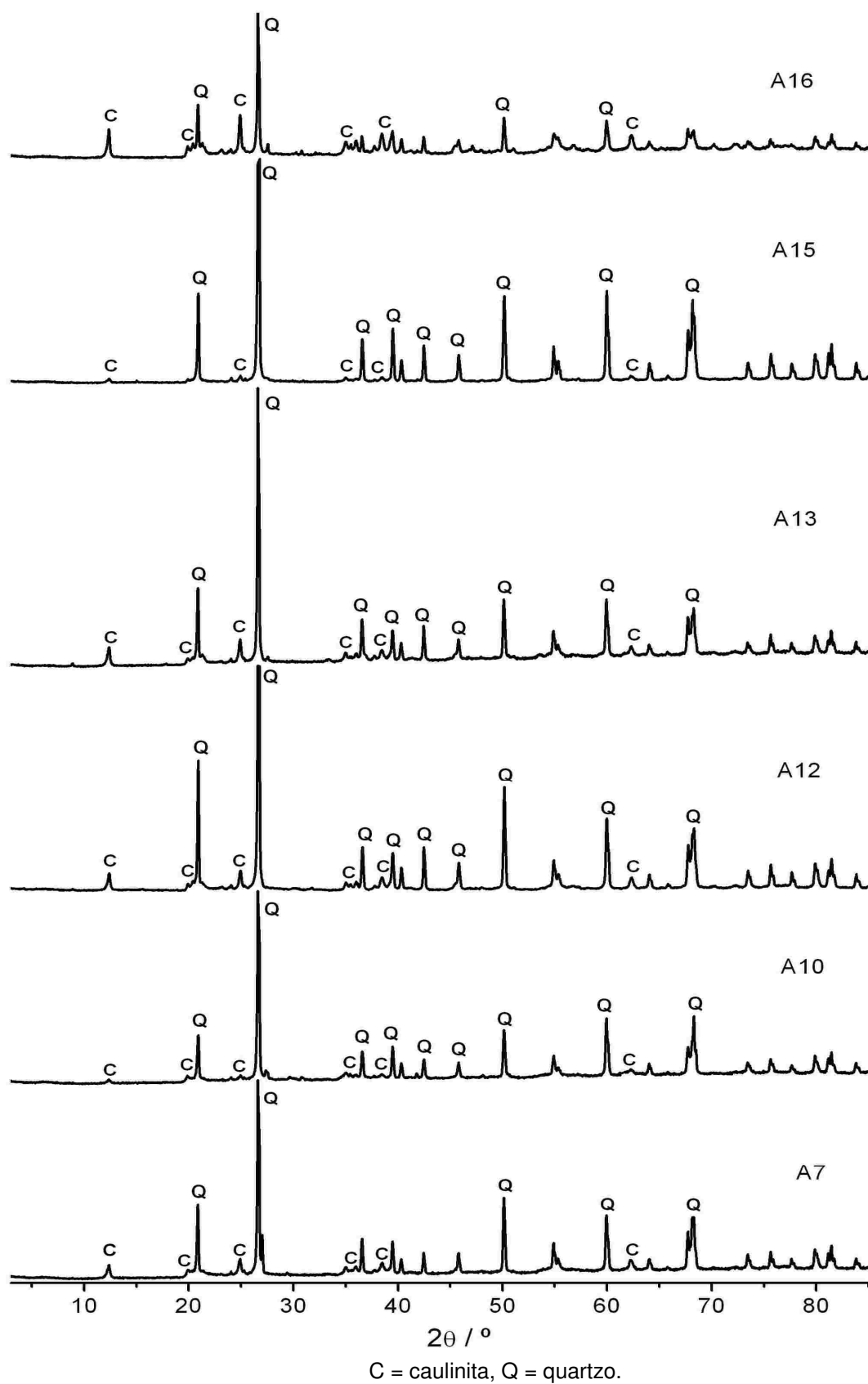


Figura 19. Difratogramas de raios X das argilas caulinitas (A7, A10, A12, A13, A15 e A16).

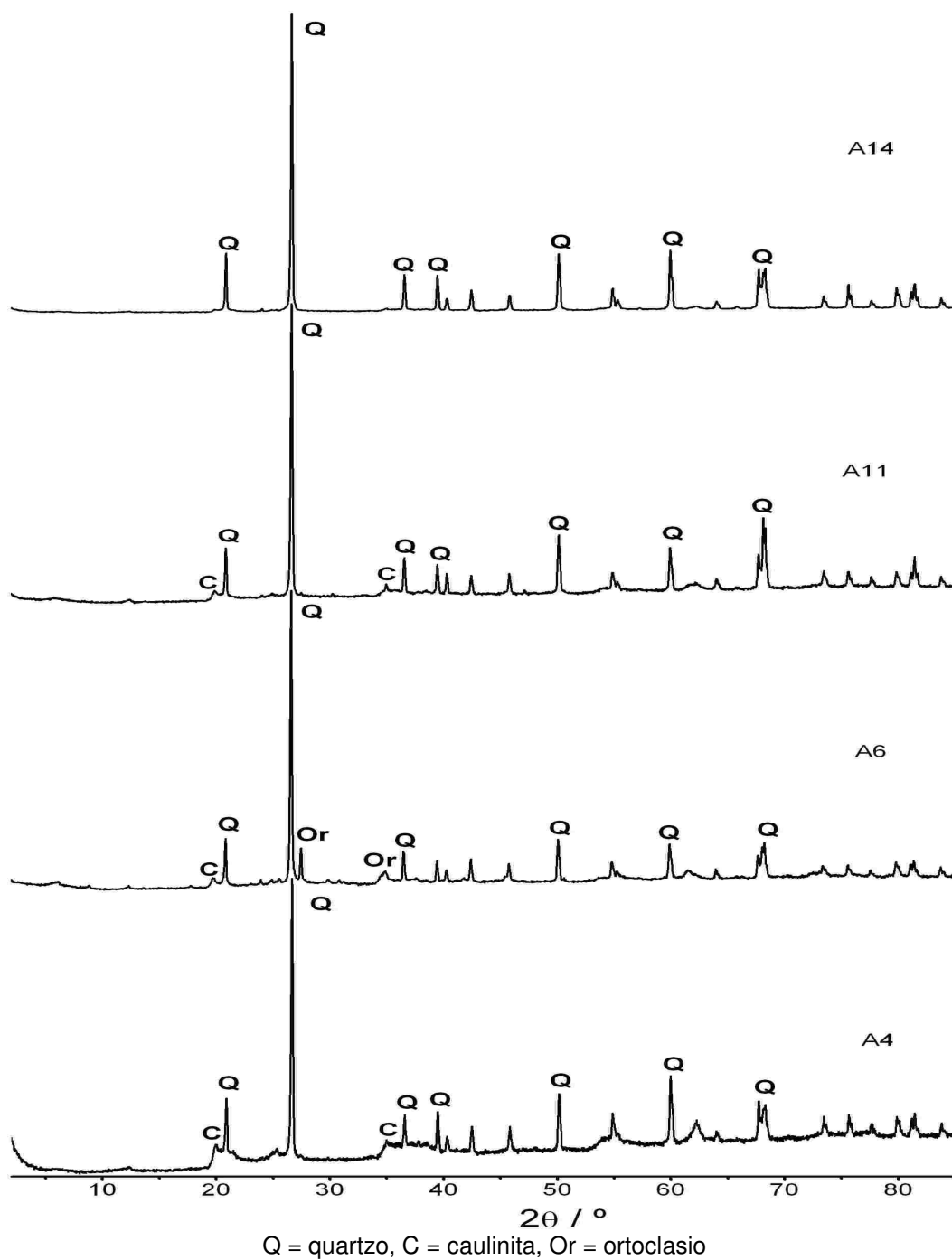


Figura 20. Difratogramas de raios X das argilas com alto teor de areia (A4, A6, A11 e A14).

O difratograma de raios X da amostra A9, apresentado na Figura 21, guarda semelhanças com aqueles típicos de minerais de ferro, devido a presença três picos de hematita ($2\theta \approx 54^\circ$, 64° e $75,7^\circ$) e dois de geotita ($2\theta \approx 36,6^\circ$ e $61,8^\circ$). Todavia, uma fase zeolítica, com reflexão em $2\theta = 9,76^\circ$, atribuída à estelerita, é

também observada. Essa característica é resultado do ambiente geológico onde esse material foi formado. É interessante ressaltar que esse material misto pode ter desempenho diferente dos demais sólidos, o que amplia o seu potencial.

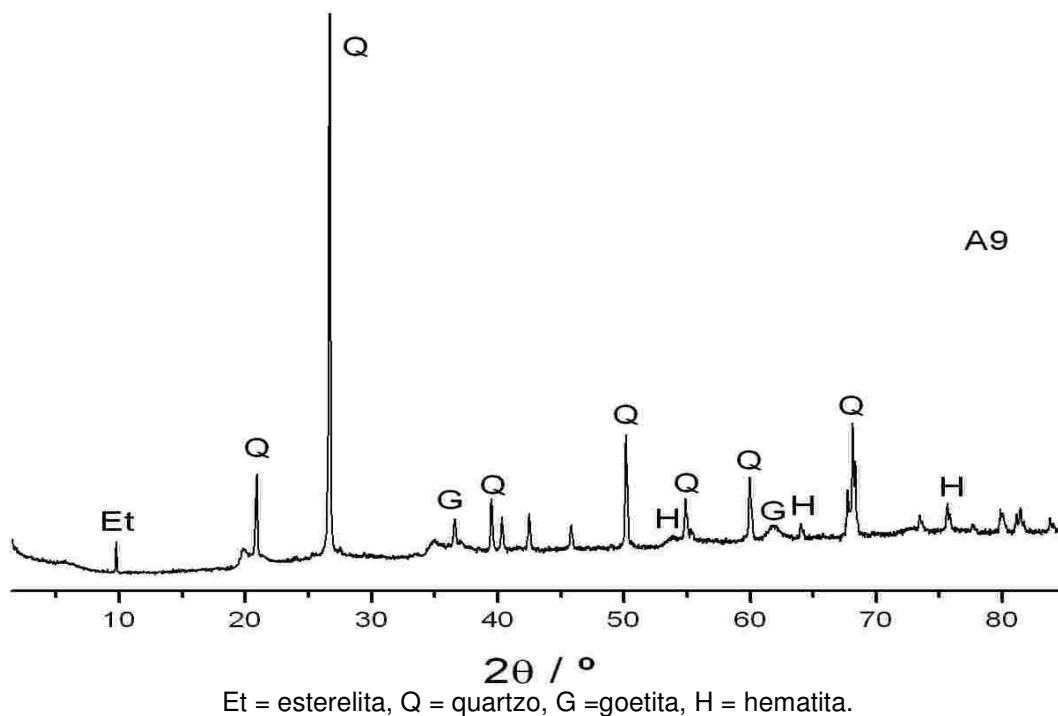
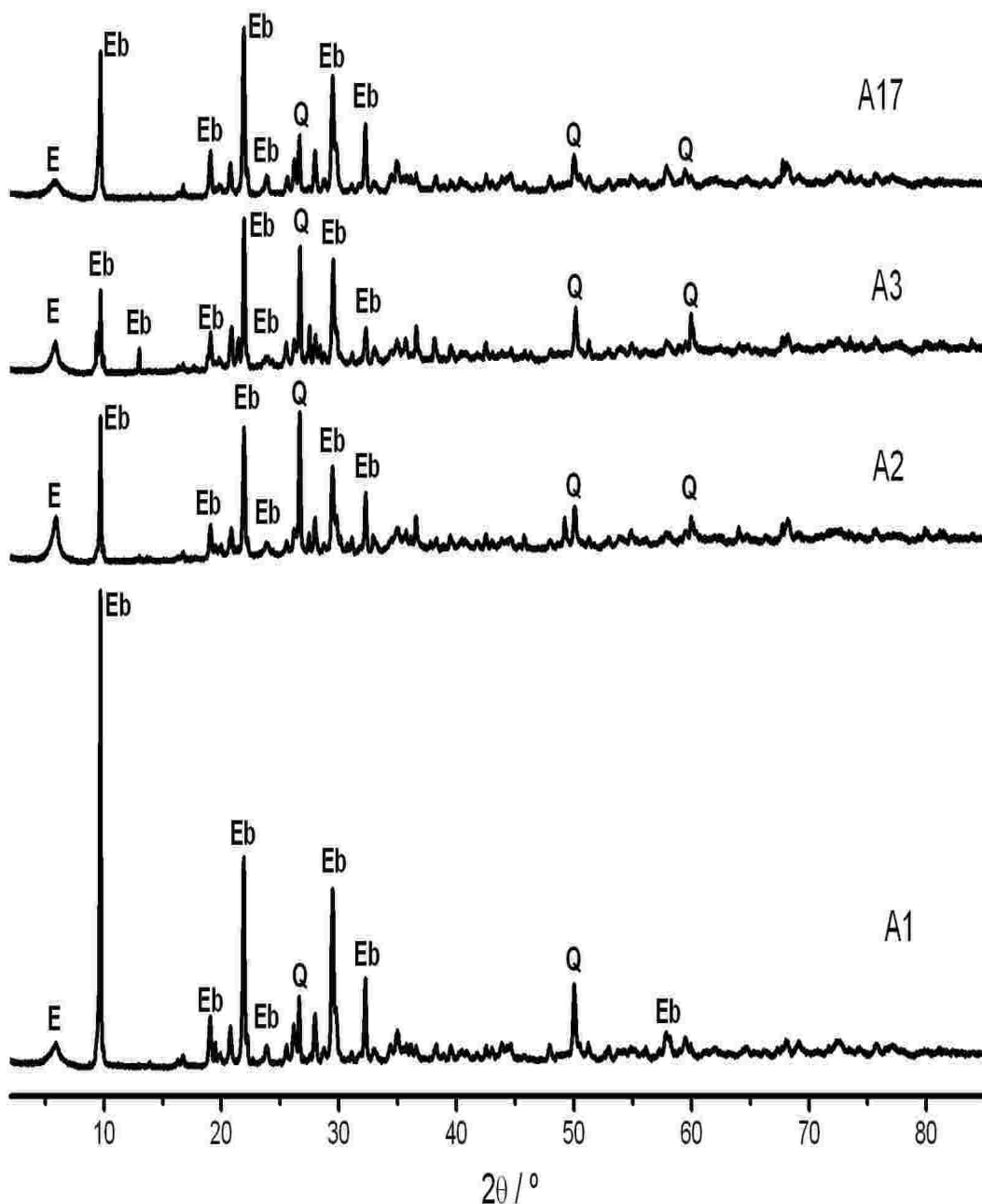


Figura 21. Difratoograma de raios X da amostra A9 (material misto).

A Figura 22 mostra os difratogramas de raios X das zeólitas. Pode-se constatar através destes, que elas apresentam composição mineralógica semelhante, sendo que todas pertencem ao grupo das estilbitas, mais particularmente da estilbita cálcica. Esse tipo zeolítico também foi detectado em estudo de prospecção geológica realizado por Rezende [29]. Além do material zeolítico, as zeólitas coletadas na presente pesquisa, também apresentam na sua composição uma fase argilosa, com pico em $2\theta = 5,9^\circ$, atribuído a esmectita. Essa propriedade das zeólitas de virem associados à argilominerais é resultado do ambiente geológico onde elas foram formadas, devido, principalmente, ao fenômeno da associação litológica [42]. Essas zeólitas que são formadas em associação a jazimentos sedimentares e/ou vulcão-sedimentares, são classificadas como zeólitas sedimentares, as quais apresentam, sob a ótica de prospecção, grande potencial de aproveitamento econômico [42].



Eb = estilbita cálcica, E = esmectita, Q = quartzo.

Figura 22. Difratogramas de raios X das zeólitas (A1, A2, A3 e A17).

A Tabela 7, elaborada a partir de uma análise geral dos difratogramas de raios X mostrados nas Figuras 18, 19, 20, 21 e 22, apresenta a composição mineralógica qualitativa das amostras de argilas e de zeólitas, ambas no seu estado natural, onde pode-se observar que as mesmas apresentam composição mineralógica diversificada. Este fato é importante, pois amplia o campo de aplicação de tais materiais.

Tabela 7- Composição mineralógica das argilas e das zeólitas, ambas no seu natural (P = presente; V = vestígio).

Amostras	E	C	Q	H	G	Ca	Or	Et	Eb
A1	P		P						P
A2	P		P						P
A3	P		P						P
A4		V	P						
A5	P		P	P			V		
A6		V	P				V		
A7		P	P						
A8	P		P	V		P	V		
A9			P	P	P			P	
A10		P	P						
A11		V	P						
A12		P	P						
A13		P	P						
A14			P						
A15		P	P						
A16		P	P						
A17	P		P						P

Legenda:

E = Esmectita; C = Caulinita; Q = Quartzo; H = Hematita; G = Goetita; Ca = Calcita; Or = Ortoclasio; Et = Esterelita; Eb = Estilbita cálcica.

4.2.2- Composição química dos sólidos naturais

Os resultados obtidos através das análises químicas das argilas e das zeólitas, ambas em seus estados naturais, são importantes no sentido de determinar

quais os elementos químicos, sob a forma de óxidos, estão presentes nestes sólidos. Esta determinação serve para comprovar os dados da composição mineralógica e possibilitar maior detalhamento das propriedades físico-químicas dos materiais em estudo. Neste sentido, seguem abaixo os resultados, assim como, a discussão sobre tal determinação.

A Tabela 8 apresenta a composição química das argilas nos seus estados naturais. Os resultados revelam que as argilas A5 e A8 (esmectitas), no seu estado natural, são bem similares no tocante aos teores dos óxidos de ferro, potássio, titânio e zircônio, mas distinguem-se bem quanto a quantidade de sílica, alumina e dos óxidos de magnésio e cálcio, tendo a argila A5 um teor mais elevado de magnésio e a argila A8 um teor muito alto de cálcio, o que justifica a presença dos intensos picos de difração, referente a esmectita e a calcita, nos difratogramas de raios X das argilas A5 e A8 (Figura 18), respectivamente. Já no caso da amostra A9, no seu estado natural, pode-se observar as baixas concentrações de sílica e alumina, as altas concentrações dos outros óxidos constituintes, principalmente, o óxido de ferro, o que explica a presença dos cinco picos de difração, referente aos minerais ferrosos (hematita e goetita), conforme pode ser visto no difratograma da Figura 21. Apesar da diferença existente entre as concentrações de sílica e alumina das amostras A5 e A8, pode-se observar que a razão sílica/alumina (calculada a partir dos dados de FRX) apresentada por estas duas amostras (Tabela 8) são equivalentes e apresentam valores próximos aquele calculado a partir da fórmula teórica do argilomineral montmorilonita (do grupo das esmectitas), que corresponde a 3,20 [20].

O teor de sílica presente na argila A5 (Tabela 8), ao contrário daquele observado para a argila A8, encontra-se dentro da faixa de valores daqueles geralmente encontrados em argilas esmectitas dos municípios de Cubatí [21] e Boa Vista [39, 58], no Estado da Paraíba. As esmectitas encontradas nestas localidades apresentam percentagem de óxido de ferro variando de 7% a 9%, tal qual encontrado nas amostras A5 e A8 (Tabela 8). Já no caso do teor de alumina, percebe-se que a argila A5 apresenta percentual semelhante aos encontrados em esmectitas dos municípios de Cubatí [21] e Boa Vista [39, 58], no Estado da Paraíba, Monte Alegre [95] e Serra do Maicuru [22], no Estado do Pará e da Província de Mendoza (Argentina) [37]. Além disso, pode-se observar na Tabela 8,

que as argilas do grupo das esmectitas não contêm sódio em sua constituição, mas que os teores dos outros metais alcalinos e alcalinos terrosos, são bem superiores aqueles encontrados em esmectitas paraibanas [11, 21, 39, 58], argentinas [37] e paraenses [22] e semelhantes aqueles encontrados em esmectitas maranhenses [29]. Esses metais, em sua maioria, estão sob a forma de cátions trocáveis o que confere a esses sólidos uma elevada capacidade de troca catiônica (CTC), propriedade essa típica de argilas esmectitas [20], o que as tornam ótimos adsorventes.

Tabela 8. Composição química (% em peso) das argilas naturais.

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	
E	A5	59,02	17,45	7,20	6,43	6,33	2,31	-	0,89	0,05	3,38
	A8	36,75	10,72	8,86	1,85	37,53	2,60	-	0,86	0,05	3,43
C	A7	68,49	21,43	4,74	-	1,66	0,70	0,44	1,78	0,26	3,20
	A10	69,01	18,40	5,76	0,39	0,28	3,57	0,38	1,57	0,18	3,75
	A12	73,08	22,67	0,82	-	-	0,70	0,53	1,45	0,17	3,22
	A13	69,03	21,16	5,81	0,26	0,08	1,46	0,38	1,41	0,09	3,26
	A15	81,91	12,33	1,62	0,25	0,14	1,38	0,39	1,53	0,22	6,64
	A16	56,59	34,07	3,72	0,20	0,40	2,11	0,50	1,81	0,19	1,66
A	A4	55,60	27,85	10,71	0,98	0,21	1,68	0,40	2,05	0,18	2,00
	A6	62,14	17,97	7,14	1,34	0,85	7,55	0,66	1,60	0,17	3,46
	A11	65,46	18,29	10,18	0,94	0,45	2,22	0,36	1,63	0,17	3,60
	A14	74,26	17,48	4,39	0,26	-	1,33	0,47	1,30	0,26	4,25
M	A9	10,56	1,12	68,52	-	3,23	5,84	-	6,20	2,02	9,43

Legenda:

E = esmectitas, C = caulinitas, A = argilas com alto teor de areia, M = material misto

No tocante aos metais de transição, chama-se atenção especial para as elevadas concentrações de titânio e zircônio, principalmente, na amostra A9. Esses são elementos químicos de larga utilização em catálise, o que demonstra ser essa amostra promissora para aplicações onde catalisadores são demandados.

Em relação às argilas caulinitas, os resultados revelam, conforme pode ser visto na Tabela 8, que as amostras A7, A10 e A13 são bem similares no tocante aos teores de sílica, alumina, metais de transição e, com relação aos metais alcalinos e alcalinos terrosos, diferem apenas nos teores de potássio e cálcio. Já no caso das amostras A15 e A16 pode-se observar os maiores e menores teores de sílica e alumina e, conseqüentemente, as maiores e menores razão sílica/alumina. O valor da razão sílica/alumina apresentada pela amostra A16 é da ordem daquela calculada a partir da fórmula teórica de uma argila caulinita, que corresponde a 1,50 [94]. De modo contrário, as demais argilas caulinitas apresentadas na Tabela 8, apresentam valores muito superiores ao valor teórico, com máximo de 6,64, referente à amostra A15. Essas observações revelam que a amostra A16 é composta principalmente por material argiloso, ao passo que nas demais amostras há uma excessiva quantidade de sílica livre na forma de quartzo, principalmente na amostra A15 (maior razão sílica/alumina) e, isso justifica a argila A16 possuir o maior pico de reflexão referente a caulinita, principalmente aquele a $2\theta = 12,37^\circ$.

Também pode-se observar na Tabela 8 que as amostras A12 e A15, coletadas no município de Codó, têm o menor teor de óxido de ferro e isso explica a sua cor branca, ao passo que as demais argilas desse grupo, devido os altos teores desse elemento, apresentam cor avermelhada. No tocante aos teores de óxido de titânio, todas apresentam valores similares, de aproximadamente 2%, valores esses típico de caulinitas brasileiras [20]. Nesse sentido, e considerando os percentuais de óxido de titânio presente nas argilas A12 e A15, pode-se inferir que esses sólidos são potenciais matérias-primas para indústrias de papel onde argilas de cor branca são requeridas. Para aplicações como refratários, chama-se atenção especial para os pequenos teores agentes fundentes, principalmente os metais alcalinos, associado aos baixos teores de ferro, referentes as amostras A12 e A15. Já no caso das amostras A10 e A16, chama-se atenção especial os altos teores de ferro e agentes fundentes, os quais tornam essas amostras excelentes matérias-primas para indústria de cerâmica vermelha. Além das aplicações listadas, onde essas

caulinitas podem ser empregadas, não se descarta aquela relacionada à adsorção e catalise [50, 51], desde que esses sólidos sejam submetidos a tratamentos adequados.

Em relação as argilas com alto teor de areia, os resultados revelam, conforme pode ser visto na Tabela 8, que essas argilas são similares no tocante aos teores dos óxidos de metais de transição, alcalinos e alcalinos terrosos, com exceção do óxido de potássio da amostra A6, mas distinguem-se bem quanto aos teores de sílica e alumínio e, conseqüentemente, na razão sílica/alumínio. Esses valores são bem superiores aqueles apresentados pelas caulinitas, o que explica a presença de quase 100% de picos de quartzo nos difratogramas da Figura 20, classificando esses materiais como sendo compostos, na sua maioria, por partículas finas de areia e silte. Entretanto, atenção especial merece o alto teor de óxido de potássio (agente fundente) presente na amostra A6, pois este diminui a temperatura de queima do material cerâmico devido a rápida formação de fase líquida para preenchimento dos espaços vazios e conseqüente sinterização do material.

Por sua vez, a Tabela 9 apresenta a composição química das zeólitas (amostras A1, A2, A3 e A17). Os resultados revelam que essas zeólitas são bem similares em relação a sua composição química e que apresentam altos teores dos óxidos de cálcio e magnésio, justificando as mesmas serem do tipo cálcicas, como pode ser visto nos difratogramas da Figura 22. Pode-se observar também que a zeólita A1 apresenta o maior teor de óxido de cálcio e, conseqüentemente, o maior pico de difração em $2\theta = 9,70^\circ$, atribuído a estilbita cálcica. Já no caso da zeólita A2, pode-se observar a maior quantidade de óxido de magnésio, justificando essa zeólita apresentar, dentre as demais, o maior pico de difração em $2\theta = 5,9^\circ$, referente a esmectita. Em relação à razão sílica/alumínio, pode-se observar que as zeólitas do presente estudo, apresentam valores superiores aos geralmente empregados na síntese de zeólitas [96, 97]. Entretanto, isso pode ser um ponto positivo, uma vez que o alumínio é o principal elemento responsável pela acidez desses materiais [96, 97].

Tabela 9. Composição química (% em peso) das zeólitas.

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
A1	60,01	19,47	3,37	1,23	12,56	1,55	-	-	0,04	3,08
A2	59,78	16,19	6,37	5,67	9,05	1,66	0,66	0,89	0,09	3,69
A3	56,87	15,94	7,65	3,61	11,04	2,11	0,52	0,96	0,16	3,57
A17	60,67	18,07	4,11	1,91	11,51	1,49	0,51	0,36	0,04	3,36

4.2.3- Comportamento térmico dos sólidos naturais

As análises térmicas, ao serem comparadas com àquelas apresentadas por amostras de referência, juntamente com a composição química, são meios auxiliares à confirmação dos dados de difração de raios X. Desta forma, estas análises irão esclarecer ainda mais a cerca dos argilominerais e outras substâncias presentes nas argilas e zeólitas.

Os termogramas das argilas naturais do presente estudo, de um modo geral, não diferem muito daqueles apresentados por Santos [20], a respeito destes materiais. Na Figura 23 é apresentado o termograma da argila A5 que apresenta os fenômenos térmicos típicos das argilas em estudo, em especial daquelas que contêm esmectita (amostras A5 e A8). Os demais termogramas das argilas encontram-se no Anexo A. Nota-se, ao observar a curva de DTA, que a eliminação dos diversos tipos de água (evento endotérmico): a água líquida nos poros, adsorvida e coordenada a cátions, ocorreu na faixa de 95 °C a 160 °C. Observa-se, também, a ocorrência do maior decaimento da curva termogravimétrica (TGA) com perda de 12 % em massa. A partir de 160 °C inicia-se um novo evento referente, provavelmente, combustão da matéria orgânica. Este fenômeno tem um máximo em 350 °C e processa-se até 500 °C. A partir deste ponto inicia-se uma nova perda de massa, resultado de dois pequenos picos endotérmicos que finaliza em 580 °C, os quais são atribuídos, sobretudo, a desidroxilação dos hidróxidos de alumínio. Esta eliminação de hidroxilas pode ou não causar, de imediato, a destruição da estrutura cristalina da argila. No caso destas argilas não há indicação de que a desidroxilação destruiu, imediatamente, a estrutura, pois de acordo com a curva da DTA, tal

destruição ocorre por volta dos 900 °C (evento endotérmico), com imediata formação de uma nova fase cristalina (evento exotérmico), provavelmente de quartzo mulita, típico dos argilominerais esmectíticos. A partir de 900 °C a massa da amostra ficou constante com a temperatura, sem ocorrer nenhum fenômeno perceptível. Assim, depois de analisar os termogramas das argilas anteriormente identificadas como sendo do grupo das esmectitas (A5 e A8) e compará-los com análises térmicas similares, disponíveis na literatura [20], constata-se que as mesmas são parecidas com aquelas da região de Tremembé (SP) e da região de Boa Vista (PB), regiões tradicionais na exploração de argilas esmectitas.

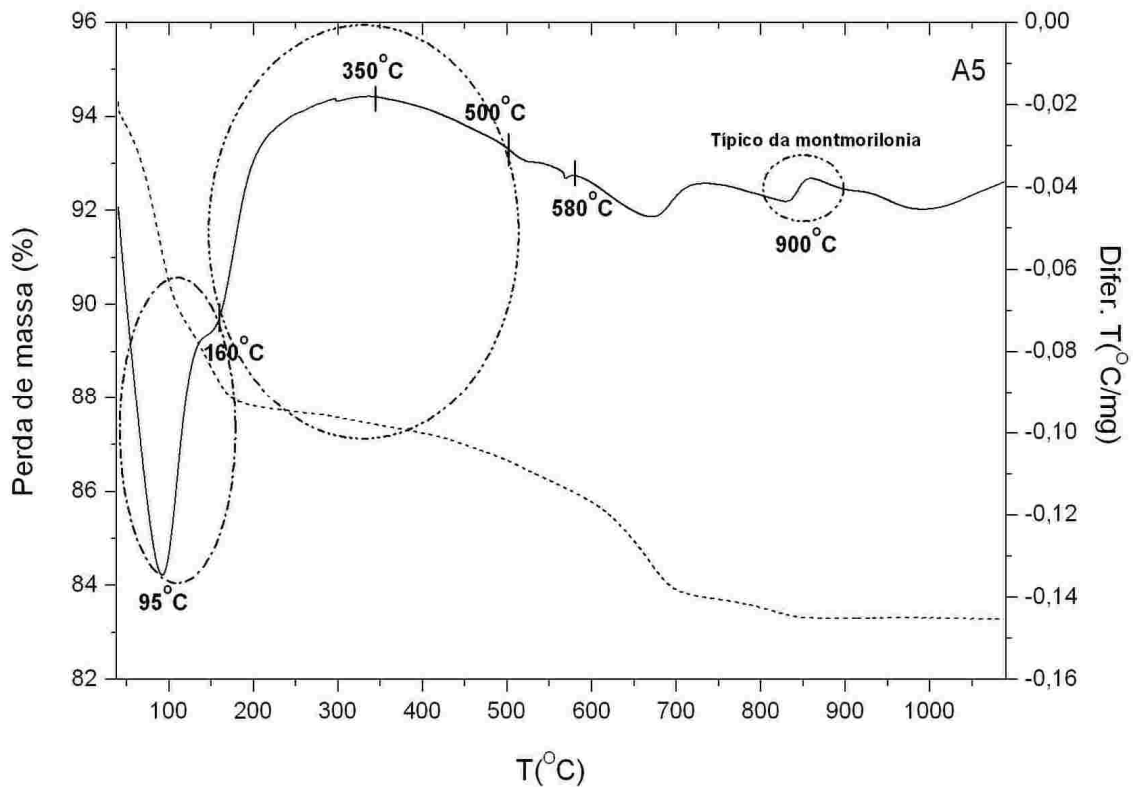


Figura 23. Termograma (TGA/DTA) da argila A5.

Embora a descrição acima seja válida, de uma maneira geral, para todas as argilas, existem algumas amostras que apresentam perfis térmicos diferenciados e merecem ser detalhados. Primeiramente cita-se a argila A8, a qual apresentou a maior perda de massa depois da análise térmica. Esta amostra (Figura 24), diferentemente das demais, não apresenta o pico endo-exotérmico por volta dos 900°C e, principalmente, mostra um pico endotérmico de grande intensidade na faixa

de 600 °C e 800 °C, característico da calcita (CaCO_3), como aquela de Ponta Alta (SP) [20]. Este pico não apareceu em nenhum outro termograma das argilas analisadas, sendo isto mais uma evidência que comprova o pico de calcita no difratograma de raios X (Figura 18) e o elevado teor de óxido de cálcio dessa amostra (Tabela 8).

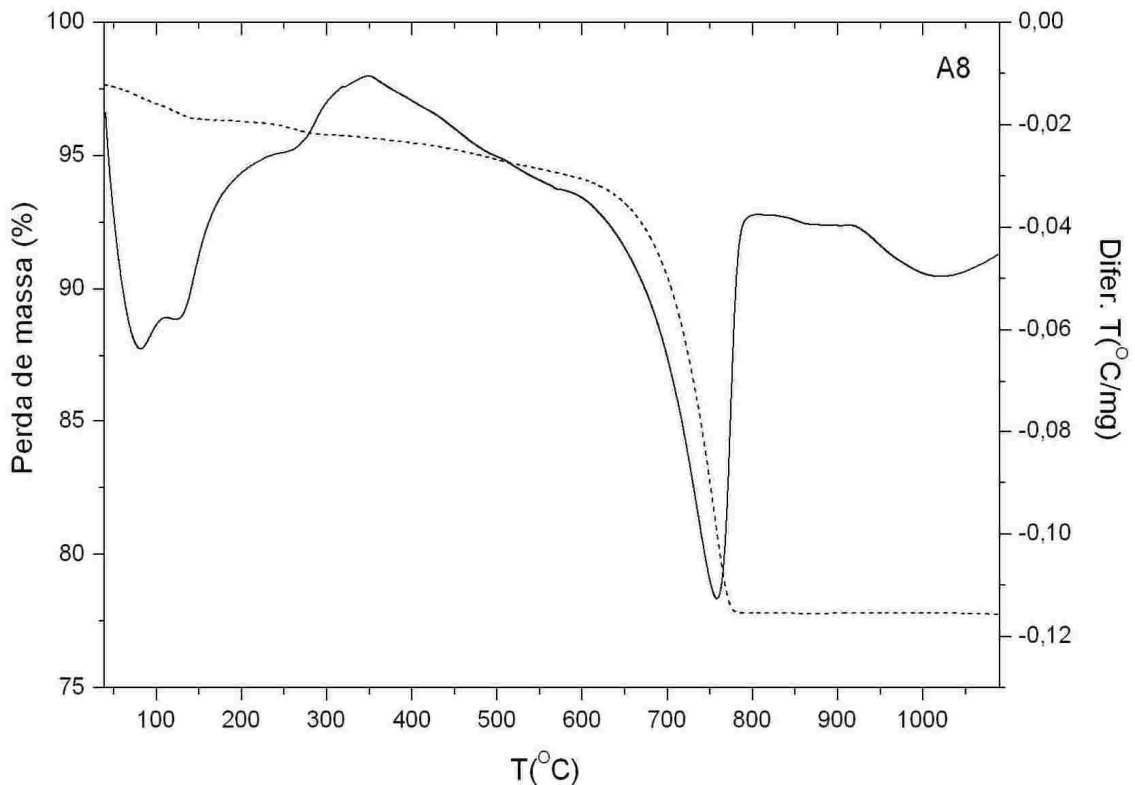


Figura 24. Termograma (TGA/DTA) da argila A8.

Outra argila que merece menção é a amostra A16 a qual representa o grupo de argilas classificadas como sendo caulinitas, conforme exposto no difratograma de raios X da Figura 19. O diferencial no comportamento térmico desta argila é um pico endotérmico intenso entre 400 °C e 700 °C, com máximo próximo a 600 °C, relativo à perda de hidroxila, sendo que, nessas condições forma a metacaulinita que pode ser amorfa ou com alguma estrutura residual. A partir deste ponto forma-se um pequeno pico endotérmico que ocorre apenas em caulinita bem cristalizada e é devido à perda da estrutura da metacaulinita e um pico exotérmico agudo com máximo em 1000 °C evidenciando a nucleação e formação de mulita (Figura 25).

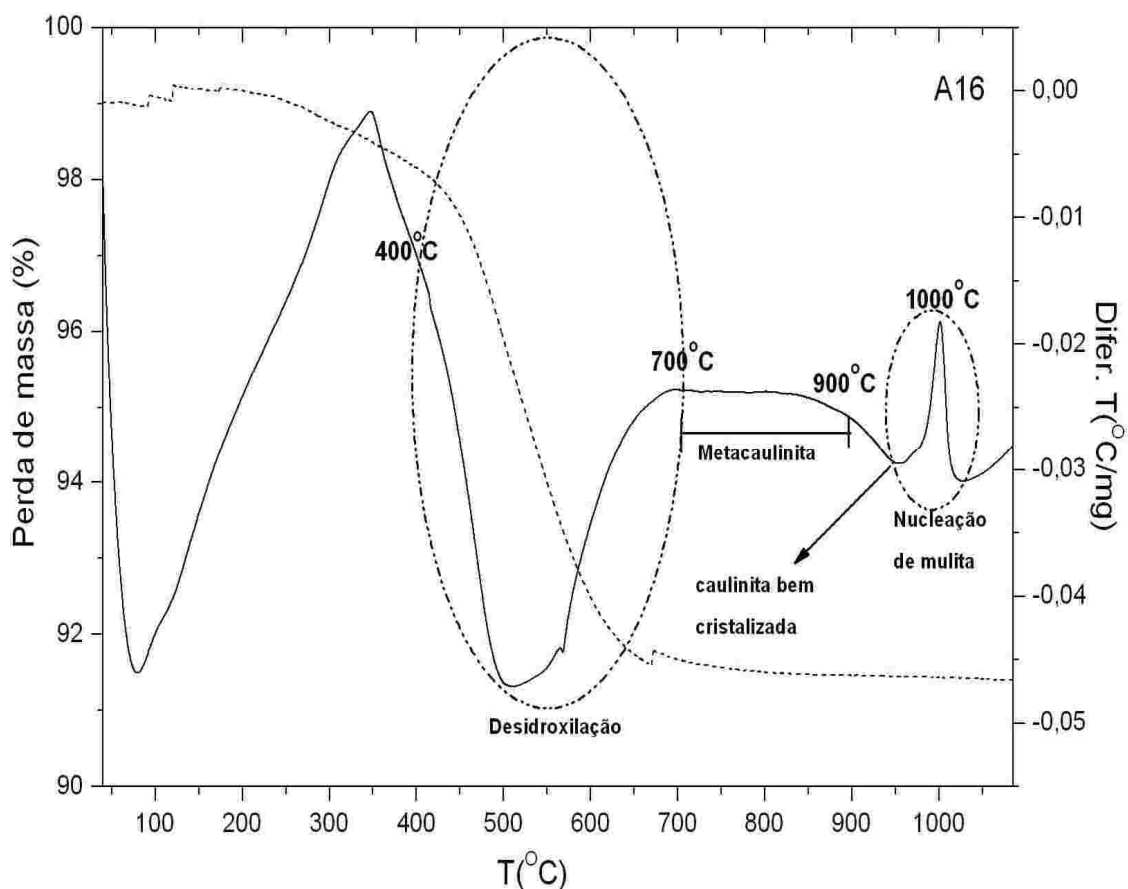


Figura 25. Termograma (TGA/DTA) da argila A16.

As Figuras 26 e 27 mostram os termogramas (TGA/DTA) das zeólitas A1 e A3. Pode-se observar que os mesmos apresentam como principal diferença com relação àquelas das argilas, a presença de um pico com um máximo próximo em 350 °C relativo à eliminação de outro tipo de água típica das zeólitas, chamada de água zeolítica. Além disso, percebe-se pelo termograma da Figura 27 que a zeólita A3 apresenta um pico duplo endo-exotérmico com máximos a 850 °C, evento este também observado para a argila A5 (Figura 23), tipicamente esmectita. Este pico é também observado para a zeólita A2 (Anexo B). Isto é a confirmação da presença de esmectita outrora observado nos difratogramas de raios X da Figura 22. O fato de as amostras A1 (Figura 26) e A17 (Anexo B) não apresentarem esse tipo de evento é percebido nos difratogramas correspondentes, os quais revelam apenas um pequeno pico de esmectita face aos diversos picos de estilbita cálcica (Figura 22).

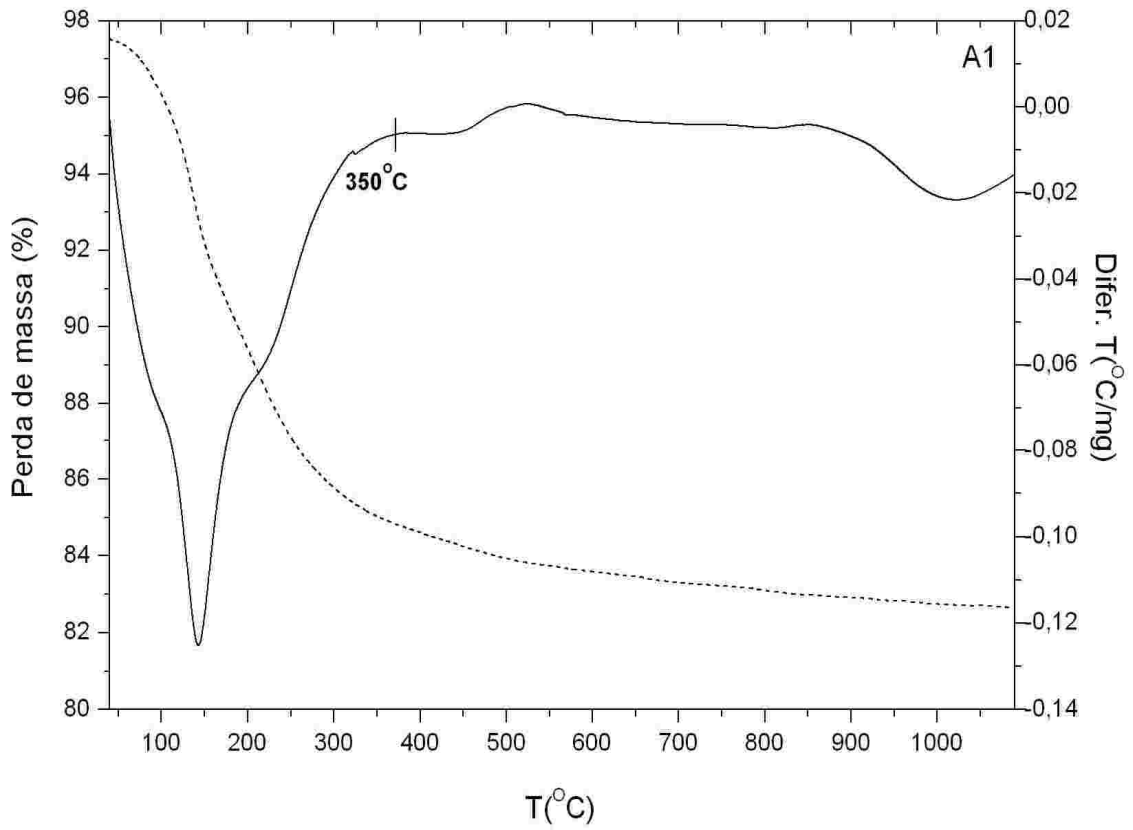


Figura 26. Termograma (TGA/DTA) da zeólita A1.

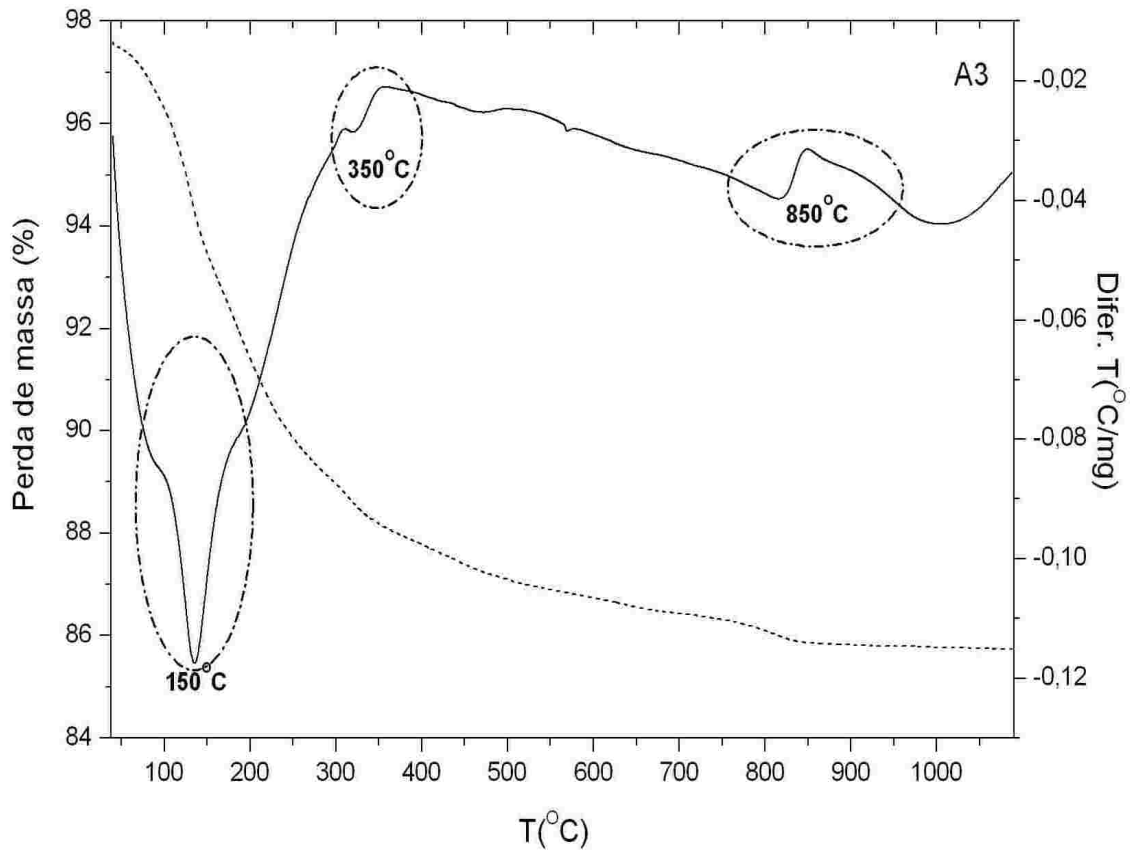


Figura 27. Termograma (TGA/DTA) da zeólita A3.

4.2.4- Áreas específicas dos sólidos naturais

Os resultados obtidos através da adsorção-dessorção de gases sobre a superfície específica das argilas e das zeólitas, são importantes no sentido de mensurar suas características texturais, uma vez que estas variam sensivelmente com diversos fatores, dentre os quais estão à composição mineralógica e as condições do ambiente de formação e de deposição desses sólidos [20].

A Tabela 10 apresenta as áreas específicas (S_{BET}) tanto das argilas como das zeólitas. Os resultados revelam que não existe homogeneidade nos valores das S_{BET} das argilas, nem mesmo daquelas com composição mineralógica semelhante, como foi visto nos difratogramas das Figuras 18, 19, 20 e 21. Já no caso das zeólitas, percebe-se que os valores das S_{BET} são similares, com exceção da zeólita A2, a qual apresenta uma medida relativamente menor. Pode-se observar, de modo geral, que as medidas de S_{BET} variam de 1,73 m²/g, referente a argila A15 (caulinita) até 84,53 m²/g, referente a argila A9 (material misto) e que, na média, a S_{BET} das argilas é, aproximadamente, três vezes maior do que àquela das zeólitas.

As argilas A4, A6 e A11 (arenosas) e o material misto (A9), apresentam valores de S_{BET} superiores àquelas encontradas em esmectitas da Serra do Maicuru [22], no Estado do Pará e na Região de Western (Índia) [49], os quais são referenciados como excelentes materiais adsorventes. No entanto, essas medidas são inferiores àquela apresentada pela esmectita comercial, no seu estado natural (Terrana). Já no caso das argilas caulinitas, percebe-se que as medidas de S_{BET} são inferiores a 20 m²/g, medidas estas típicas de argilas caulinitas reportadas na literatura [20], e isso evidencia a presença dos picos de difração deste argilomineral apresentados nos difratogramas da Figura 19.

Essa diversidade de medidas de S_{BET} é reflexo da diversidade mineralógica e, também, dos teores dos minerais presentes nessas amostras, conforme já foi discutido.

Tabela 10. Área específica (S_{BET}) das argilas e das zeólitas, ambas em seu estado natural.

Grupos	Amostras	S_{BET} (m ² /g)
Esmectitas	A5	29,27
	A8	32,67
Caulinitas	A7	16,22
	A10	18,28
	A12	3,93
	A13	8,76
	A15	1,73
	A16	18,12
Argilas com alto teor de areia	A4	70,58
	A6	44,34
	A11	45,25
	A14	19,64
Material misto	A9	84,53
Zeólitas	A1	11,18
	A2	5,41
	A3	13,32
	A17	12,15
Argila comercial	Terrana	96,41

4.2.5- Acidez superficial dos sólidos naturais

Os resultados obtidos através da adsorção-dessorção de n-butilamina sobre as argilas e as zeólitas são fundamentais no sentido de avaliar seu potencial como adsorventes e catalisadores ácidos em processos industriais.

A Tabela 11 apresenta uma estimativa quantitativa da acidez total das argilas e das zeólitas. Nos cálculos foi considerado que 1 mol de n-butilamina quimissorvida sobre as amostras corresponde a 1 mol de sítios ácidos [91]. Os

resultados revelam que a acidez total das argilas varia de 0,29 mmol/g a 1,28 mmol/g, referente às amostras A15 e A4, respectivamente. Dentro de um mesmo grupo de argilas, pode-se perceber que há uma relação direta entre os teores de metais de transição, principalmente o alumínio (Tabela 8) e a acidez total (Tabela 11). E isso confirma ser esse metal o principal responsável pela adsorção da *n*-butilamina nos sítios ácidos, conforme já reportado na literatura, para o caso particular das zeólitas [96, 97].

Tabela 11. Acidez total das argilas e das zeólitas, ambas no seu estado natural.

Grupos	Amostras	Acidez (mmol/g)
Esmectitas	A5	1,01
	A8	0,61
Caulinitas	A7	0,89
	A10	0,62
	A12	0,58
	A13	0,66
	A15	0,29
	A16	1,04
Arenosas	A4	1,28
	A6	0,61
	A11	0,90
	A14	0,37
Zeólitas	A1	1,42
	A2	1,17
	A3	0,96
	A17	1,34
Material misto	A9	0,89
Argila comercial	Terrana	1,17

Uma análise global destes dados revela que as zeólitas são mais ácidas do que a maioria das argilas. Porém, deve-se ressaltar que a acidez superficial das argilas é também apreciável, principalmente se comparados com a acidez da argila comercial (Tabela 11) e com os valores reportados na literatura para alguns óxidos reconhecidamente ácidos, comumente usados em processos catalíticos. É o caso, por exemplo, da zircônia sulfatada comercial reportada por Rodrigues e Fraga [98].

De modo particular, as zeólitas apresentam acidez total superior àquela reportada na literatura referente à zeólitas sintéticas [96, 97] e isso é um ponto importante, uma vez que esses materiais são amplamente aplicados em processos de adsorção e catálise.

A distribuição de força ácida dos sítios de adsorção foi avaliada em função da temperatura de dessorção da amina (n-butilamina), conforme apresentado nas Figuras 28 e 29 para as argilas A4, A5, A9 e as zeólitas A1 e A17, respectivamente. A escolha das amostras A4 e A9 para tal avaliação foi baseada nas elevadas S_{BET} e acidez das mesmas (Tabelas 10 e 11) e no intenso pico de difração em $2\theta = 5,9^\circ$ apresentado pela argila A5, atribuído a esmectita (Figura 18), no intenso pico de difração em $2\theta = 9,70^\circ$ apresentado pela zeólita A1 (Figura 22), atribuído a estilbita cálcica e, por fim, nos altos valores da acidez total, referentes as zeólitas A1 e A17.

As curvas de dessorção de n-butilamina sugerem a ocorrência de sítios ácidos com forças distintas dependendo da amostra. A argila A4 apresenta sítios ácidos mais fortes, com pico de dessorção em 460°C . De fato, tais sítios constituem quase que a totalidade dos sítios ácidos desta amostra, uma vez que apenas uma pequena contribuição de sítios de força mediana é observada em torno de 265°C . Esse resultado corrobora com aquele obtido pela curva DTA dessa amostra (Anexo A), devido à presença de um pico agudo endotérmico de desidroxilação com máximo na região de 500°C , atribuído a perda de hidroxila, referente ao hidróxido de alumínio, o qual revela, mais uma vez, ser o alumínio o principal responsável pela força de tais sítios [96].

A amostra A9 também apresenta pico de dessorção na mesma região daquele apresentado pela argila A4, mas, de menor intensidade. No caso da amostra A5, a acidez total é também apreciável, mas sua força se revelou ser de mediana a fraca, com dessorção da amina abaixo de 300°C , o que justifica essa

amostra ser uma esmectita com deficiência de carga positiva devido às substituições isomórficas que ocorrem em sua estrutura [20].

Os resultados obtidos para as zeólitas A1 e A17 (Figura 29) evidenciam que apesar da acidez total ser drasticamente mais elevada, elas são, em sua totalidade de força mediana a fraca, com dessorção de n-butilamina em temperaturas baixas (até ≈ 320 °C).

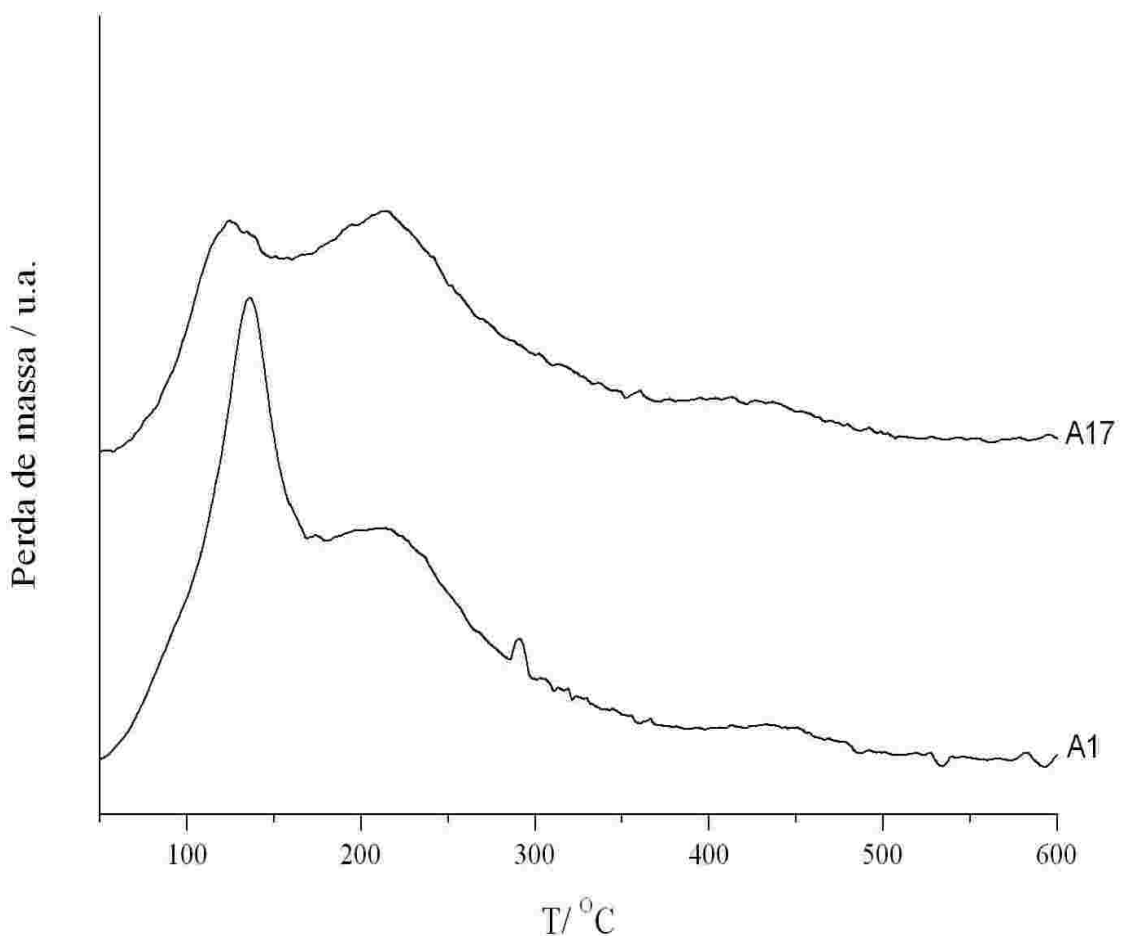


Figura 28. Curvas termogravimétricas (primeira derivada) da dessorção de n-butilamina das argilas A4, A5 e A9.

As características de acidez dessas amostras indicam que tanto as argilas quanto as zeólitas naturais possuem uma potencial aplicação em processos industriais onde adsorventes e catalisadores ácidos são demandados. A diversidade de materiais naturais com concentração e força ácida distintas amplia sua utilização.

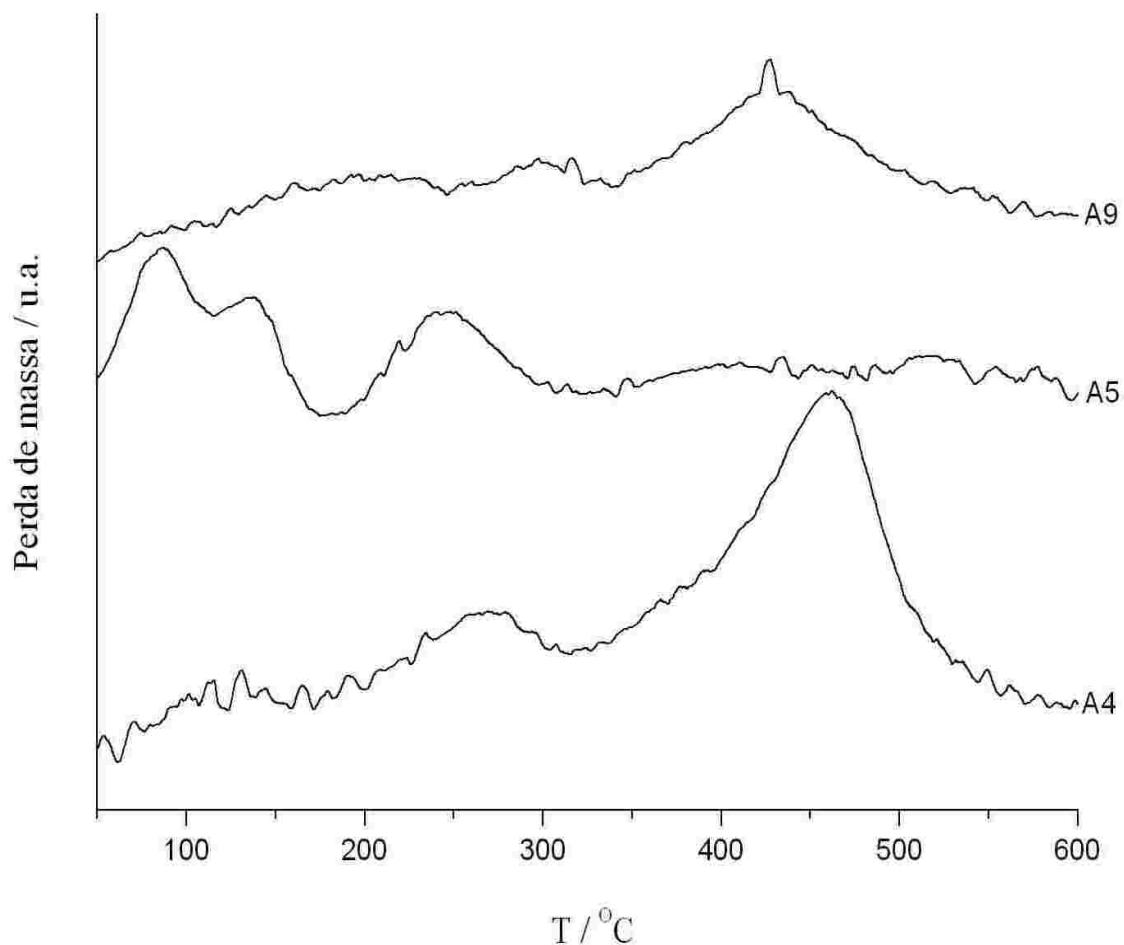


Figura 29. Curvas termogravimétricas (primeira derivada) da dessorção de *n*-butilamina das zeólitas A1 e A17.

4.2.6- Caracterização mineralógica das argilas ativadas

Os resultados obtidos através das análises de difração de raios X das argilas ativadas são importantes no sentido de identificar as mudanças ocorridas na estrutura cristalina dos argilominerais presentes nestes sólidos. Esta identificação, quando confrontada e comprovada por outras técnicas de caracterização, fornece informações valiosas acerca das alterações promovidas nas propriedades físico-químicas das argilas após ativação química. Neste sentido, segue abaixo os resultados, assim como a discussão dessas alterações cristalográficas.

A Tabela 12 apresenta os valores da razão entre a intensidade do principal pico da esmectita $I_E(001)$ e do quartzo $I_Q(2\theta \approx 26,7^\circ)$ obtidos a partir dos difratogramas de raios X das amostras A5 e AT5, A8 e AT8, mostrados nas Figuras

30 e 31, respectivamente.

Tabela 12. Razão entre a intensidade do principal pico da esmectita $I_E(001)$ e do quartzo $I_Q(2\theta \approx 26,7^\circ)$ obtidos a partir dos difratogramas de raios X das amostras A5 e AT5, A8 e AT8, pertencentes ao grupo das esmectitas.

Amostras	Esmectita d(001) Å	I_E/I_Q
A5	15,00	0,415
AT5	15,59	0,117
A8	15,00	0,145
AT8	15,37	0,100

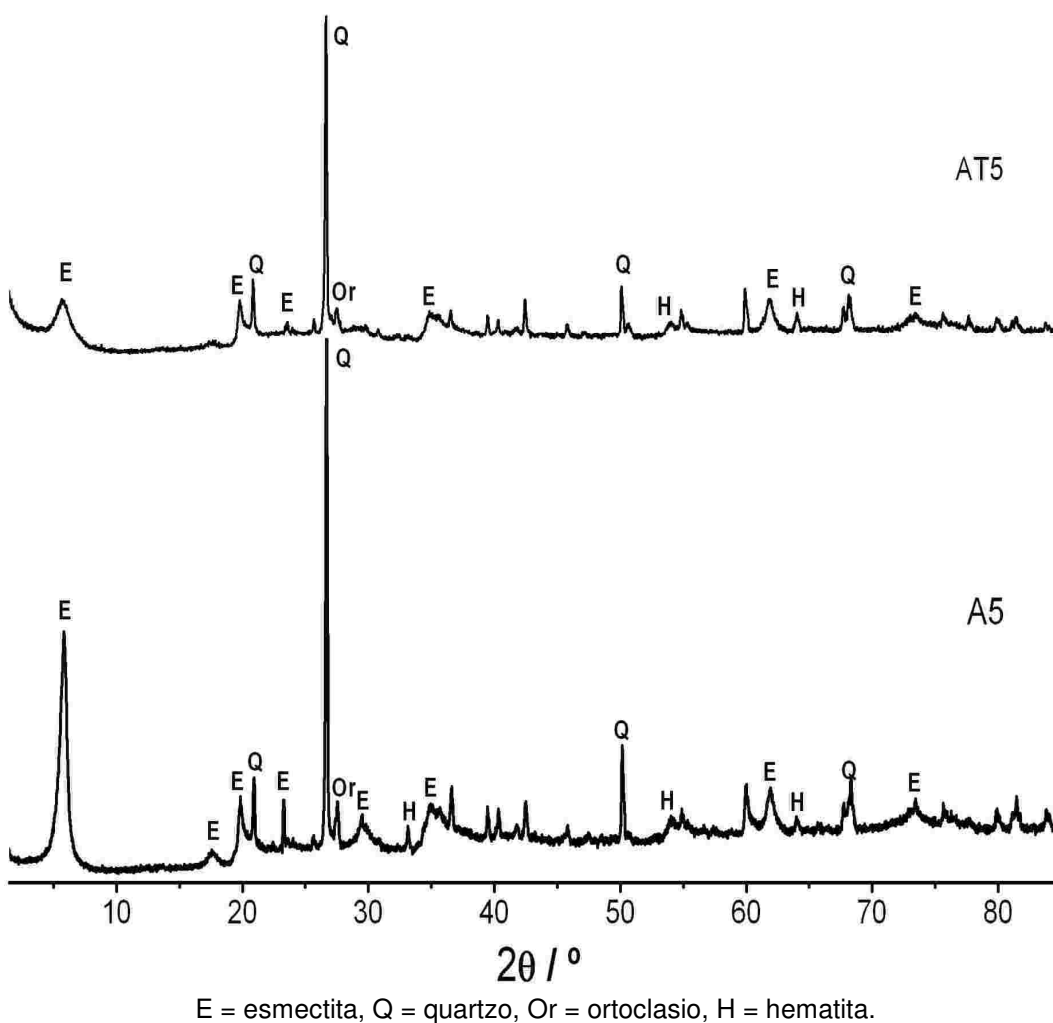
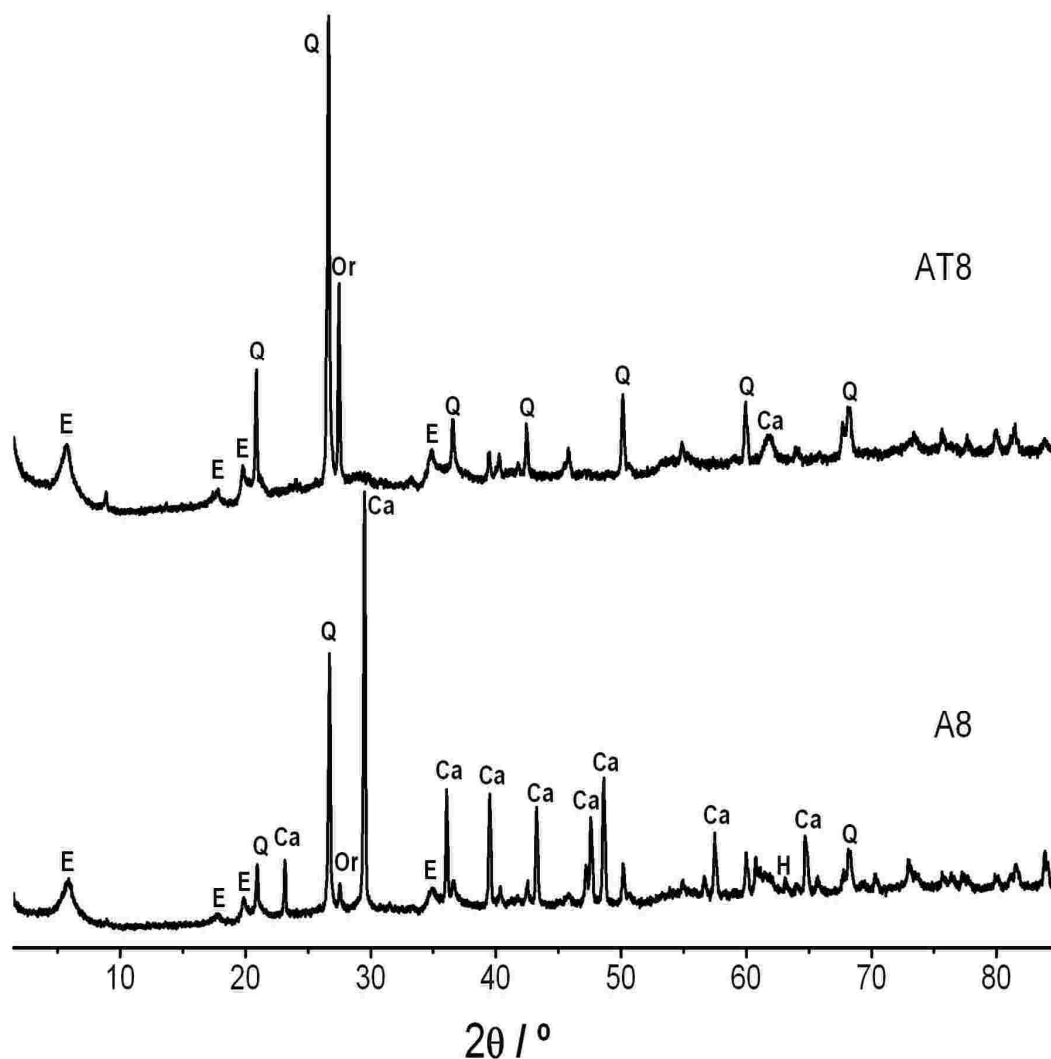


Figura 30. Difratogramas de raios X das amostras A5 e AT5.



E = esmectita, Q = quartzo, Or = ortoclasio, H = hematita, Ca = calcita.

Figura 31. Difratogramas de raios X das amostras A8 e AT8.

Os resultados revelam que as esmectitas ativadas apresentam razões (I_E/I_Q) menores que as naturais, devido, principalmente, a destruição da camada octaédrica da estrutura cristalina da esmectita, provocado pelo ataque ácido. Com isso, há uma diminuição da intensidade do principal pico de difração referente à esmectita. A diferença entre as razões I_E/I_Q da amostra A5 antes e depois da ativação, é superior àquelas apresentadas por Foletto et al. [37] ao ativar uma bentonita natural da Província de Mendoza (Argentina), o que indica ser a amostra A5 uma argila com alto teor de esmectita. Pode-se observar também na Tabela 12 que há um aumento nos valores dos espaçamentos interlamelares $d(001)$ da esmectita após o tratamento ácido, que é uma indicação da expansão das camadas

de sua estrutura cristalina. A distância “d”, referente à esmectita, observado para as amostras A5, AT5, A8 e AT8 são superiores aquelas encontradas por Foletto et al. [37]. Os resultados dos difratogramas dessas argilas revelam também que na amostra A5 há eliminação do pico de difração em $2\theta \approx 33,15^\circ$, referente a hematita. Já no caso da amostra A8, chama-se atenção especial para a eliminação de quase 100% dos intensos picos de difração referente a calcita.

A Figura 32 apresenta os difratogramas de raios X das amostras A7 e AT7. Os resultados apresentados para essa argila, assim como para as demais classificadas anteriormente como sendo tipicamente caulinitas (Anexo C), revelam que a ativação química através de tratamento ácido não desencadeou nenhuma alteração na estrutura cristalina desses sólidos, as quais possam ser observadas por DRX. Neste sentido, pode-se concluir que essas argilas são excelentes materiais para aplicações em meios ácidos, como por exemplo, o revestimento de tanques de armazenamento de substâncias corrosivas.

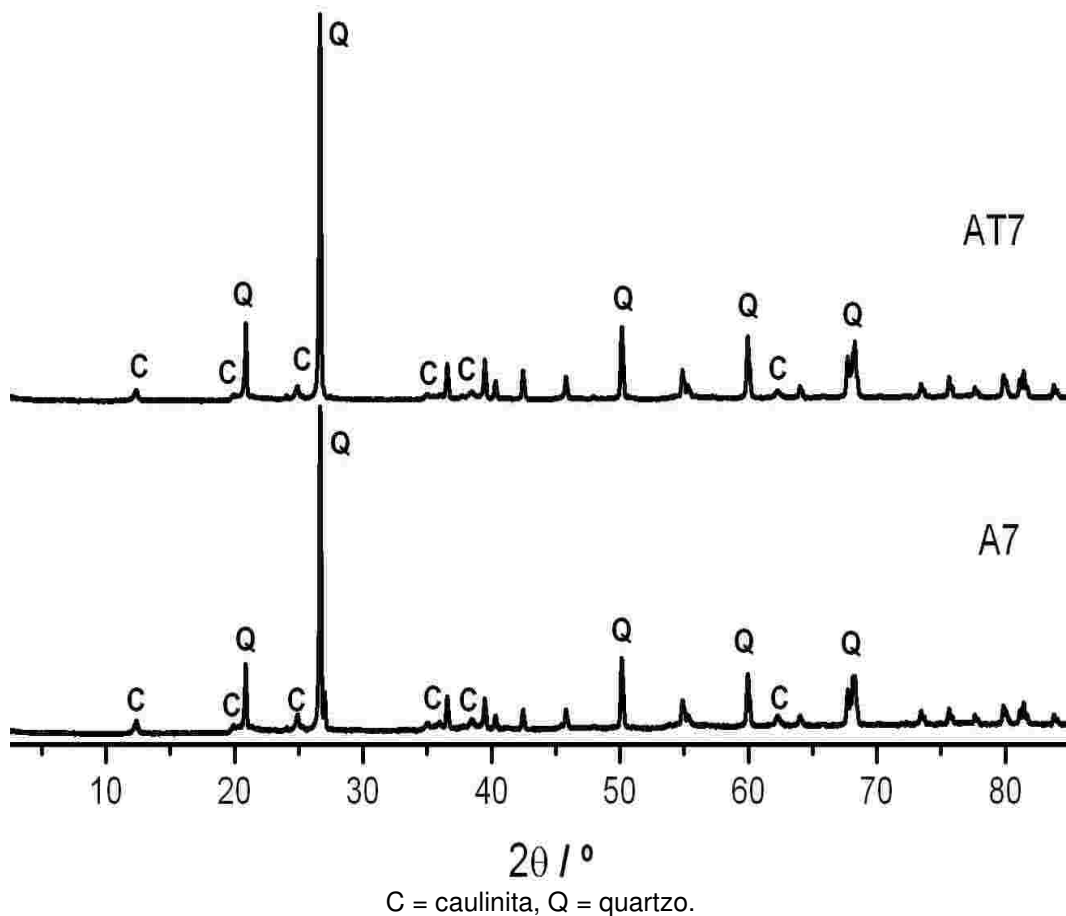
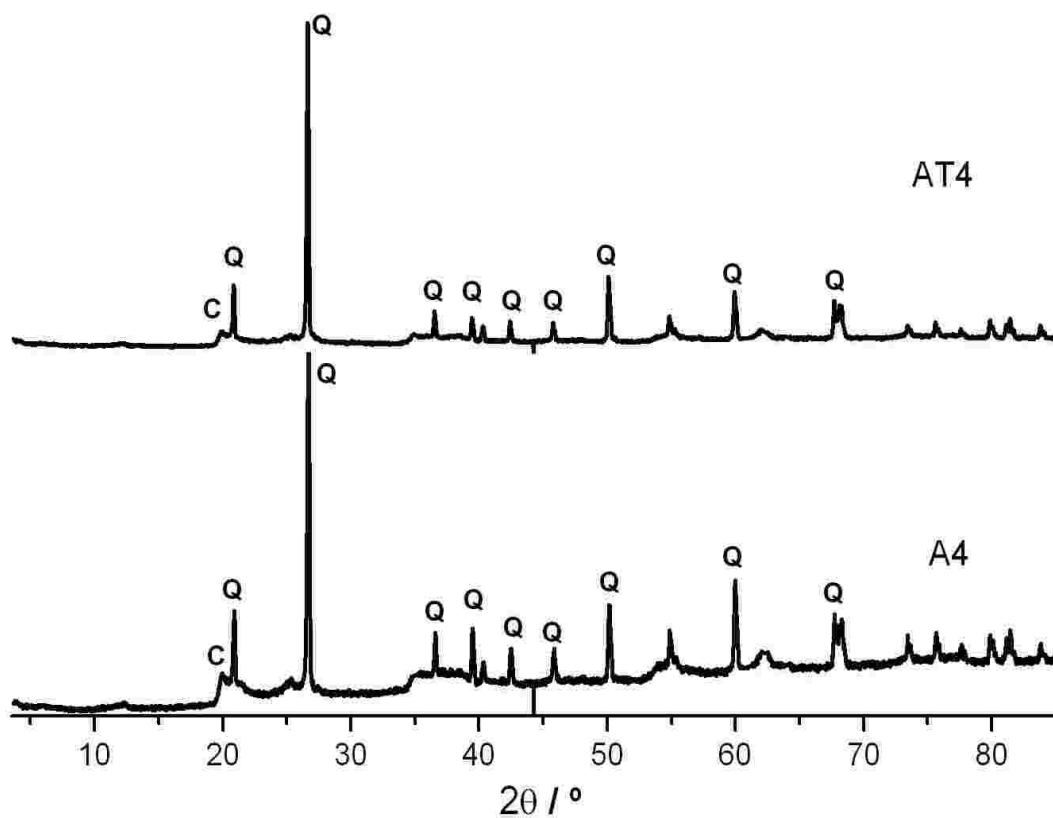


Figura 32. Difratogramas de raios X das amostras A7 e AT7.

A argila A4 e AT4, assim como aquelas classificadas como argilas arenosas (A6 e AT6, A11 e AT11, A14 e AT14), apresentam comportamento mineralógico semelhante àsquelas do grupo das caulinitas, ou seja, nenhuma alteração visível foi detectada por DRX, conforme pode ser visto pelos difratogramas de raios X das amostras A4 e AT4, representado na Figura 33 e, no caso das outras amostras, no Anexo D.

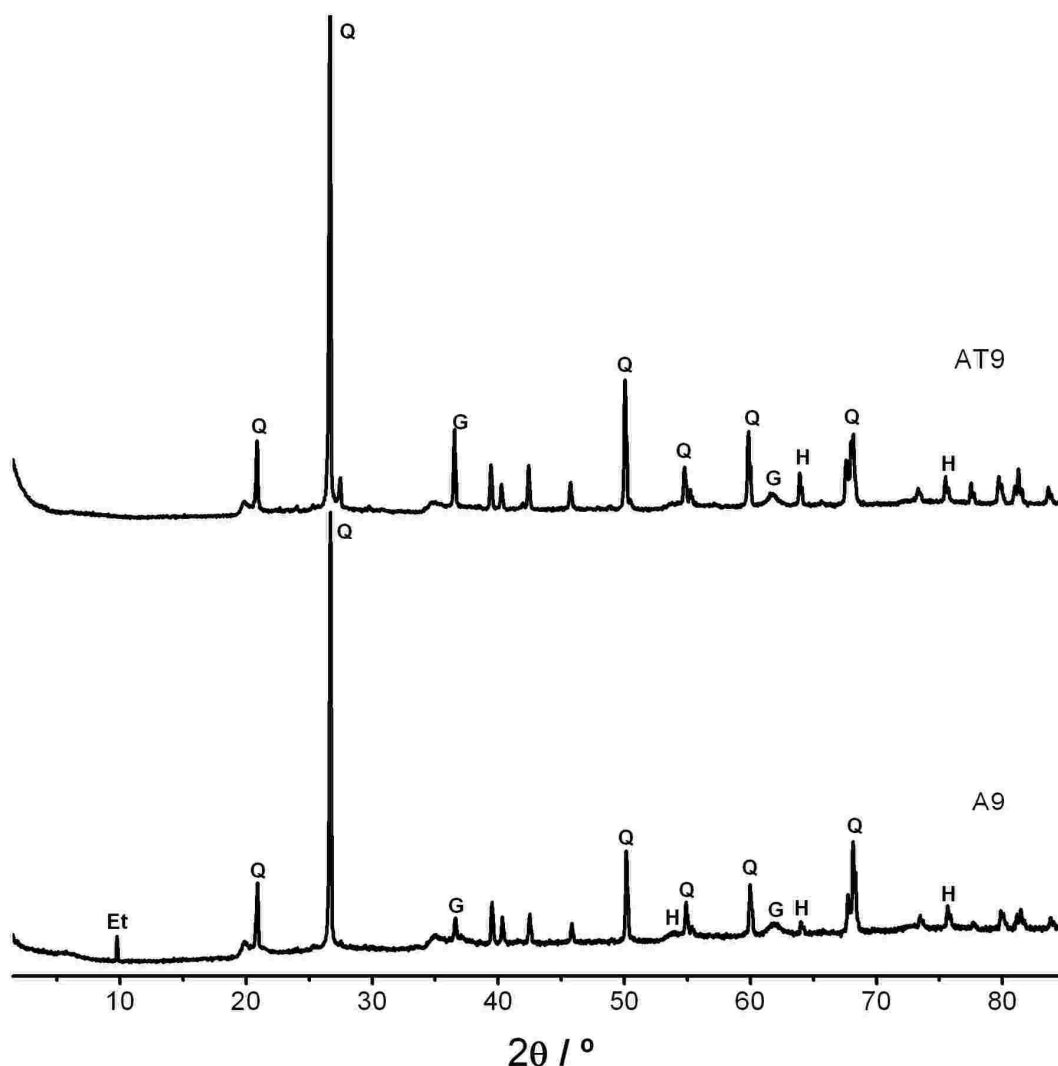
A Figura 34 apresenta o difratograma de raios X da amostra A9 antes e depois da ativação ácida. Pode-se perceber que o único efeito causado pelo ataque ácido foi a destruição do pico em $2\theta \approx 9,77^\circ$, atribuído a esterelita.

De um modo geral, percebe-se que, mineralogicamente, o processo de ativação química, através de tratamento com ácido clorídrico, só surtiu efeitos sobre as propriedades estruturais das argilas com esmectita em sua constituição. Fato que, em teoria, promovido pela composição e disposição estrutural deste grupo de argilominerais [20].



C = caulinita, Q = quartzo.

Figura 33. Difratogramas de raios X das amostras A4 e AT4



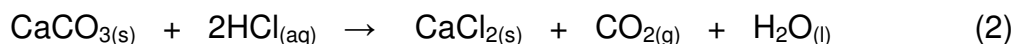
Et = esterelita, Q = quartzo, H = hematita, G = goetita.

Figura 34. Difratogramas de raios X das amostras A9 e AT9.

4.2.7- Composição química das argilas ativadas

A Tabela 13 apresenta a composição química das argilas naturais e ativadas. De um modo geral, os resultados revelam que a ativação ácida desses sólidos levou a uma redução nos teores dos metais presentes, principalmente, no cálcio, onde houve uma redução drástica em, praticamente, todas as amostras, devido, provavelmente, a decomposição da calcita (CaCO_3) pelo ácido clorídrico (HCl) e consequente formação de cloreto de cálcio, gás carbônico e água, conforme pode ser visto na reação abaixo (Equação 2). É importante observar, que durante os

ensaios de ativação, constatou-se que havia efervescência no meio reacional, principalmente na amostra A8, devido à forte efervescência.



Constata-se também, com base na Tabela 13, que ocorreu um aumento significativo no percentual de sílica com relação ao de alumínio, permitindo valores mais elevados das respectivas razões sílica/alumínio. Esse aumento pode ter ocorrido devido à amorfização da sílica provocado pelo ataque ácido ou, em alguns casos, devido à redução no teor de alumínio, provocado pela destruição da camada octaédrica do argilomineral. Os teores de cálcio, sódio e potássio que foram removidos pelo tratamento ácido correspondem aos cátions trocáveis presentes nas amostras. Entretanto, uma quantidade considerável de potássio permanece nas amostras ativadas devido a presença de impurezas como o ortoclásio, que é mineral insolúvel em soluções ácidas [37]. Isso explica a presença dos picos de difração referente ao mesmo, conforme pode ser visto nos difratogramas das amostras A5 e AT5 (Figura 30), A8 e AT8 (Figura 31). No caso particular da amostra A5, merece destacar a forte redução dos seus teores de cálcio e de magnésio. Tal comportamento a tornou mais afetada pela ativação, como pode ser visto no difratograma de raios X da Figura 30, provocando mudanças bruscas nos valores da sua área superficial e quantidade de sítios ácidos, conforme será visto adiante. Já no caso da argila A8, percebe-se a forte redução no teor de óxido de cálcio e isso explica a eliminação dos picos de difração referente à calcita, conforme pode ser visto nos difratogramas de raios X da Figura 31.

Tabela 13. Composição química (% em peso) das argilas naturais e ativadas.

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	
E	A5	59,02	17,45	7,20	6,43	2,31	-	0,89	0,05	3,38	
	AT5	71,16	16,31	4,44	2,36	0,60	0,61	1,03	0,05	4,36	
	A8	36,75	10,72	8,86	1,85	37,53	2,60	-	0,86	0,05	3,43
	AT8	49,73	10,65	23,85	0,79	3,85	6,98	-	2,54	0,22	4,67
C	A7	68,49	21,43	4,74	-	1,66	0,70	0,44	1,78	0,26	3,20
	AT7	72,88	22,21	1,72	-	-	0,72	0,34	1,62	0,25	3,28
	A10	69,01	18,40	5,76	0,39	0,28	3,57	0,38	1,57	0,18	3,75
	AT10	73,69	17,89	2,14	0,33	-	3,49	0,49	1,48	0,17	4,12
	A12	73,08	22,67	0,82	-	-	0,70	0,53	1,45	0,17	3,22
	AT12	75,04	21,33	0,71	-	-	0,57	0,35	1,41	0,18	3,52
	A13	69,03	21,16	5,81	0,26	0,08	1,46	0,38	1,41	0,09	3,26
	AT13	72,52	20,92	2,88	0,18	-	1,35	0,50	1,30	0,09	3,47
	A15	81,91	12,33	1,62	0,25	0,14	1,38	0,39	1,53	0,22	6,64
	AT15	84,99	10,45	0,86	0,10	-	1,28	0,45	1,44	0,20	8,13
	A16	56,59	34,07	3,72	0,20	0,40	2,11	0,50	1,81	0,19	1,66
	AT16	59,88	33,61	1,21	0,21	-	2,53	0,22	1,92	0,19	1,78
A	A4	55,60	27,85	10,71	0,98	0,21	1,68	0,40	2,05	0,18	2,00
	AT4	62,70	28,61	3,49	0,78	0,13	1,57	0,23	2,11	0,18	2,19
	A6	62,14	17,97	7,14	1,34	0,85	7,55	0,66	1,60	0,17	3,46
	AT6	68,15	18,64	3,27	1,18	-	6,66	0,46	1,24	0,13	3,66
	A11	65,46	18,29	10,18	0,94	0,45	2,22	0,36	1,63	0,17	3,60
	AT11	72,14	19,05	3,37	0,92	-	2,19	0,21	1,75	0,16	3,79
	A14	74,26	17,48	4,39	0,26	-	1,33	0,47	1,30	0,26	4,25
	AT14	78,87	16,45	1,08	-	-	1,14	0,45	1,33	0,25	4,79
M	A9	10,56	1,12	68,52	-	3,23	5,84	-	6,20	2,02	9,43
	AT9	13,43	1,71	57,64	-	-	9,42	-	11,37	3,97	7,85

Legenda:

E = esmectitas, C = caulinitas, A = argilas com alto teor de areia, M = material misto

4.2.8- Comportamento térmico das argilas ativadas

Na Figura 35 são apresentadas duas curvas DSC que representam, de um modo geral, os eventos endotérmicos relativos à eliminação dos diversos tipos águas e hidroxilas das argilas naturais e ativadas, sendo que as demais curvas encontram-se no Anexo E. Estas curvas mostram que o tratamento ácido provoca o deslocamento do pico endotérmico correspondente à perda das águas e diminuição da intensidade do pico correspondente a desidroxilação. Essa última ocorre devido à formação dos íons H_3O^+ , indicando um possível aumento da acidez superficial destes sólidos.

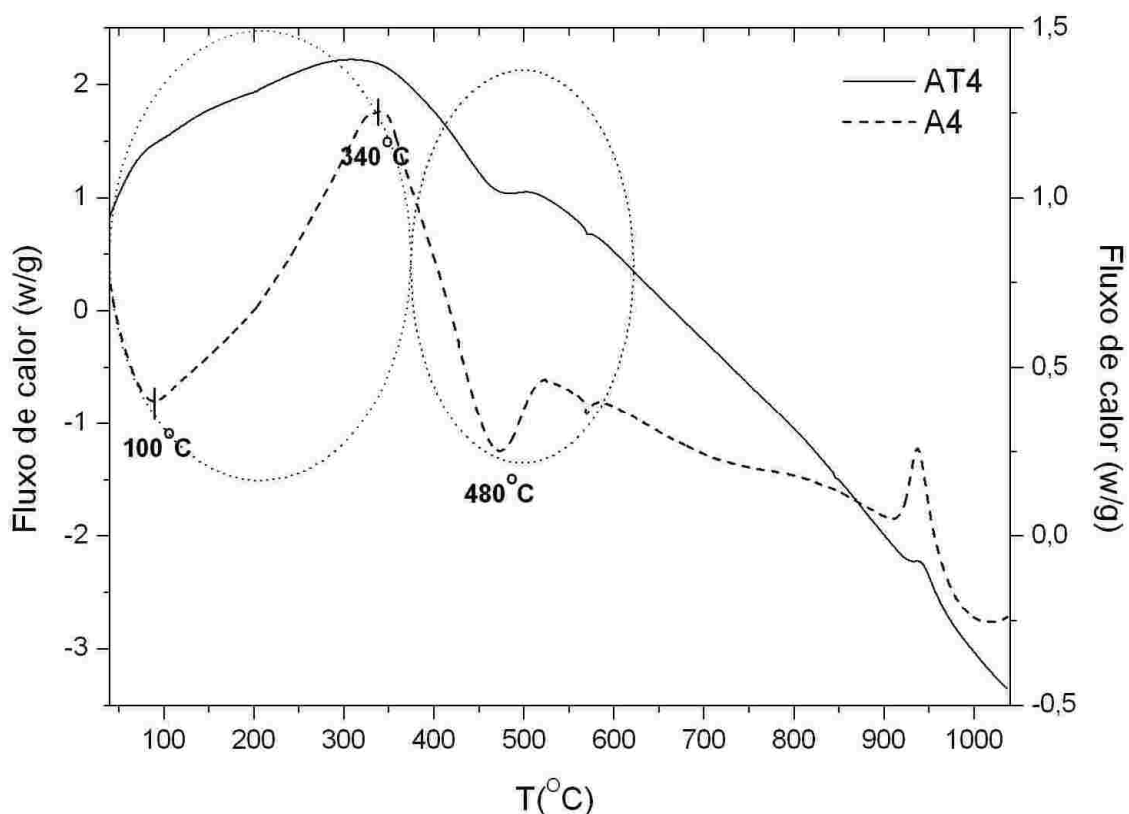


Figura 35. Curva DSC das amostras A4 e AT4.

A Tabela 14 mostra os valores da perda de massa (%), calculados a partir das análises termogravimétricas (Anexo F) das amostras das argilas naturais e depois de ativadas (PM_{TGA}) e a percentagem de destruição da folha octaédrica (DF_{OCT}), provocada pelo tratamento ácido, calculada pela diferença entre a perda de peso da amostra natural no intervalo de temperatura de desidroxilação e a perda de massa ocorrida na amostra ativada no mesmo intervalo de temperatura.

Tabela 14. Perdas de massa calculadas a partir dos dados de TGA e a percentagem de destruição de folha octaédrica.

Grupos	Amostras	PM _{TGA} (%)	DF _{OCT} (%)
Esmectitas	A5	11,03	---
	AT5	10,09	38,74
	A8	19,92	---
	AT8	6,09	nc
Caulinitas	A7	7,23	---
	AT7	5,47	27,35
	A10	6,00	---
	AT10	2,98	26,60
	A12	4,26	---
	AT12	3,77	19,15
	A13	4,88	---
	AT13	4,06	12,62
	A15	2,59	---
	AT15	1,82	12,07
Argilas com alto teor de areia	A16	7,61	---
	AT16	6,89	1,59
	A4	10,56	---
	AT4	7,12	15,61
	A6	4,21	---
	AT6	2,88	9,03
	A11	5,75	---
	AT11	4,39	17,53
Material misto	A14	3,39	---
	AT14	2,37	21,15
	A9	6,44	---
	AT9	5,07	24,56

nc = não calculado

Os resultados mostrados na Tabela 14 revelam que a perda de massa calculada através dos dados de TGA é sempre menor para as amostras ativadas. Isso ocorre, principalmente, devido à eliminação de impurezas, água, hidroxilas e outros constituintes, durante o ataque ácido. Já no caso da percentagem de destruição da folha octaédrica, percebe-se que o maior valor (38,74%) é apresentado pela amostra AT5, devido a forte destruição da folha octaédrica, confirmando os resultados já apresentados pelas demais análises. Já no caso particular da amostra AT8, o valor da DF_{OCT} não foi calculado, uma vez que a perda de massa na região de desidroxilação dessa amostra é mascarada pela decomposição da calcita, a qual ocorre na mesma faixa de temperatura, conforme pode ser visto na Figura 36.

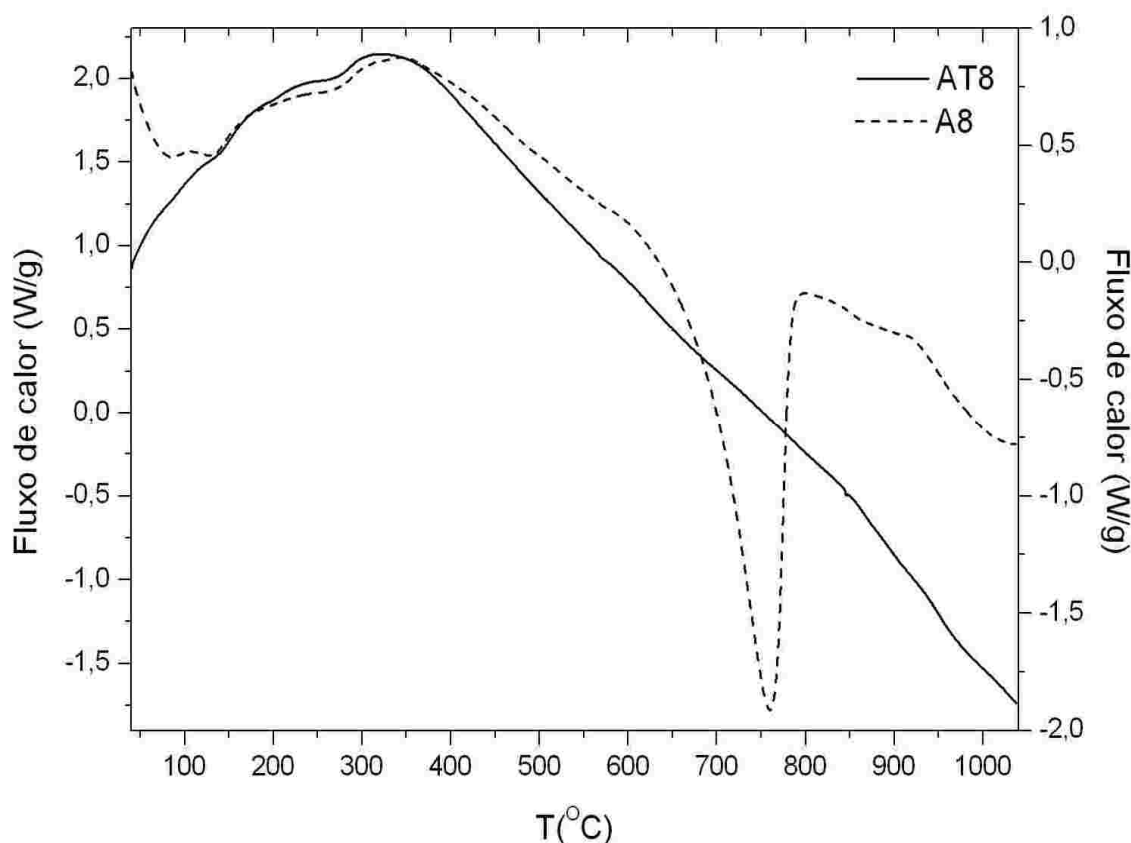


Figura 36. Curva DSC das amostras A8 e AT8.

Ainda com base na Tabela 14, pode-se observar que as argilas caulinitas, apresentam percentagem de destruição da camada octaédrica variando de 1,59% (AT16) a 27,35% (AT7). Estas variações são pouco significativas, pois não foram detectadas como alterações cristalográficas perceptível nos difratogramas de raios X

dessas argilas, conforme pode ser visto na Figura 32 e no Anexo C. Comportamento similar pode ser observado para as argilas arenosas, que apesar de apresentarem percentuais intermediários de destruição da folha octaédrica (Tabela 14), não foram intensas o bastante para serem detectadas nos seus respectivos difratogramas de raios X, os quais são apresentados na Figura 26 e demais, constantes no Anexo D.

4.2.9- Áreas específicas e acidez superficial das argilas ativadas

Os valores das áreas específicas S_{BET} das argilas naturais e ativadas são apresentadas na Tabela 15. Os resultados revelam que 92% dos testes de ativação foram eficientes no sentido de aumentar a área das amostras naturais, sendo alcançado até 366,45% de ganho em área, referente à amostra AT5. Os valores de S_{BET} das argilas ativadas variaram de 4,34 m²/g até 136,53 m²/g, para as argilas AT15 e AT5, respectivamente.

Do ponto de vista específico, percebe-se que as amostras AT5 e AT9, nessa ordem, são os sólidos com os maiores valores de área específica, sendo que a amostra AT5 apresenta medidas de S_{BET} similar àquela obtida em uma esmectita de Boa Vista, Estado da Paraíba, da ordem de 137 m²/g [11]. No entanto, essas medidas são inferiores àquela apresentada pela esmectita ativada comercial (Suprema), a qual é um adsorvente de larga aplicação industrial.

Assim como as áreas, a acidez total das argilas naturais e ativadas é apresentada na Tabela 16. Os resultados revelam, que a ativação química tornou as argilas do grupo das esmectitas (A5 e A8) mais ácidas, sendo que a amostra AT5 apresentou acidez superior a argila comercial ativada. No entanto, as demais argilas tiveram uma leve queda nos valores de sua acidez. Esse aumento na acidez das esmectitas está relacionado à mudança em sua estrutura cristalina, conforme pode ser visto nos difratogramas de raios X apresentados nas Figuras 30 e 31. Para as demais argilas, pode-se inferir que o ácido atacou apenas as impurezas presentes, o que não surtiu efeito positivo sobre a acidez das mesmas. No tocante a distribuição de força dos sítios ácidos no caso particular da amostras AT4, AT5 e AT9, percebe-se que a ativação não induziu a nenhuma mudança, conforme pode ser visto na Figura 37.

Tabela 15. Área específica (S_{BET}) e acidez total das argilas naturais e ativadas.

Grupos	Amostras	S_{BET} (m²/g)	Acidez (mmol/g)
Esmectitas	A5	29,27	1,01
	AT5	136,53	1,52
	A8	32,67	0,61
	AT8	58,62	0,88
Caulinitas	A7	16,22	0,89
	AT7	15,54	0,63
	A10	18,28	0,62
	AT10	20,16	0,50
	A12	3,93	0,58
	AT12	4,93	0,46
	A13	8,76	0,66
	AT13	11,35	0,57
	A15	1,73	0,29
	AT15	4,34	0,27
	A16	18,12	1,04
	AT16	22,89	1,04
Arenosas	A4	70,58	1,28
	AT4	84,13	1,08
	A6	44,34	0,61
	AT6	62,85	0,51
	A11	45,25	0,90
	AT11	63,26	0,65
	A14	19,64	0,37
	AT14	21,35	0,41
Material misto	A9	84,53	0,89
	AT9	117,60	0,68
Argila comercial	Supreme	225,10	1,28

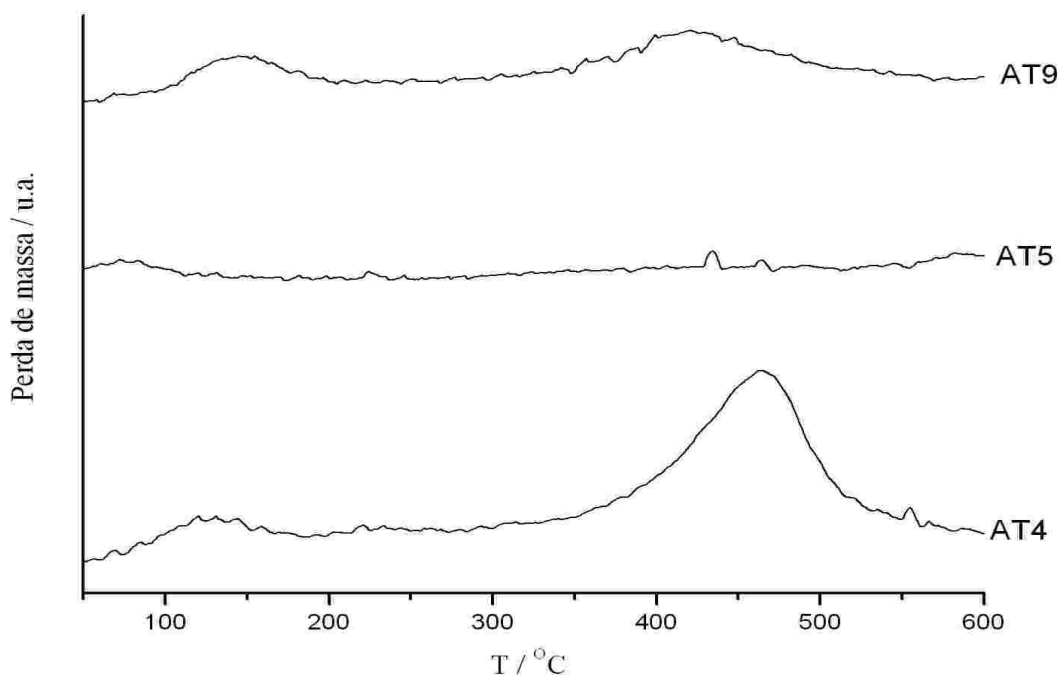


Figura 37. Curvas termogravimétricas (primeira derivada) da dessorção de n-butilamina das amostras AT4, AT5 e AT9.

4.2.10- Aplicação dos sólidos na clarificação do óleo de babaçu

A Tabela 16 apresenta as medidas de cor do óleo de babaçu antes e depois de ser clarificado pelos sólidos do presente estudo. Os resultados revelam que todas as amostras atuaram na remoção de pigmentos que conferem cor ao óleo testado, uma vez que a cor inicial do óleo bruto era de 29A (amarelo) e 1,6V (vermelho). Entretanto, tomando por base a cor do óleo clarificado comercial, padrão Oleama, que é igual a 5A e 0,3V, percebe-se que as zeólitas não apresentaram eficiência na clarificação do óleo, isso é uma indicação de que a maior acidez total das zeólitas não lhes propicia uma maior capacidade de remoção de cor, relativamente, às argilas. Esse fato é muito revelador, pois indica que não basta, somente, ter uma grande quantidade de sítios de adsorção, é necessário que os sítios disponíveis sejam adequados para adsorver os pigmentos do óleo, sendo que essa adequabilidade depende de fatores geométricos da molécula do pigmento, bem como da força dos sítios disponíveis [99]. Contudo, verifica-se, no caso das zeólitas, que quanto maior a área específica maior a remoção de cor amarela e menor a remoção de cor vermelha.

Tabela 16. Resultados dos testes de clarificação. Referências: óleo bruto OLEAMA (29A e 1,6V); óleo clarificado OLEAMA (5A e 0,3V).

Grupos	Amostras	COR	
		Amarelo	Vermelho
Esmectitas	A5	8	0,7
	AT5	3	0,4
	A8	8	0,6
	AT8	5	0,8
Caulinitas	A7	11	0,9
	AT7	8	0,8
	A10	6	0,8
	AT10	5	0,8
	A12	15	1,3
	AT12	9	0,8
	A13	8	0,4
	AT13	7	0,4
	A15	9	1,0
	AT15	9	0,5
	A16	11	0,9
	AT16	5	0,5
Argilas com alto teor de areia	A4	4	0,4
	AT4	4	0,2
	A6	5	0,8
	AT6	4	0,4
	A11	8	0,9
	AT11	6	0,4
	A14	4	0,7
	AT14	6	0,2
Material misto	A9	6	0,4
	AT9	4	0,2
Zeólitas	A1	9	0,5
	A2	9	0,4
	A3	8	1,0
	A17	8	0,7
Argilas comerciais	TERRANA	3	0,4
	SUPREME	4	0,2

Dentre as argilas naturais, pode-se observar na Tabela 16 que as amostras A4, A6, A9, A10 e A14 apresentam capacidades de clarificação com valores próximos ao padrão Oleama. Sendo que a diferença entre tais valores encontra-se dentro da margem de erro do equipamento (± 1 para amarelo e $\pm 0,5$ para vermelho). A maior capacidade de adsorção observada para as amostras A4 e A9, em comparação com as demais, pode está relacionado às suas maiores medidas de áreas específicas e acidez superficial, conforme pode ser visto nas Tabelas 10 e 11, respectivamente.

De um modo geral, pode-se observar que a ativação química, através de tratamento ácido, aplicadas às argilas, promoveu mudanças na estrutura do material sólido, de modo a aumentar sua capacidade de adsorção de pigmentos do óleo de babaçu (Tabela 16). Pode-se constatar que as argilas com alto teor de areia, depois de ativadas, apresentaram capacidade de clarificação próxima ao padrão Oleama, com desvio de um ponto para mais ou para menos, sendo que a amostra AT14 apresentou um valor igual ao obtido com argila comercial ativada (Supreme). No caso da argila composta por material misto, pode-se observar que, depois de ativada (AT9), que a mesma apresentou poder de adsorção superior ao padrão Oleama e igual ao obtido com a argila comercial ativada (Supreme). Para argilas caulinitas, verifica-se que houve um leve aumento em seu poder adsortivo e que as amostras AT10 e AT16 apresentaram capacidades de clarificação similar ao padrão Oleama, considerando a margem de erro do equipamento. Por sua vez, as argilas esmectitas, principalmente a argila AT5, foram visivelmente modificadas pelo ataque ácido, de modo e aumentar suas capacidades de adsorção, constatado pela maior remoção de cor do óleo estudado.

Capítulo 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

CONCLUSÕES

Ao final deste estudo, os resultados obtidos permitem concluir que:

As amostras de argilas e de zeólitas foram coletadas em número e quantidade suficiente para a execução da presente pesquisa e criação de um banco de amostras que serão imprescindíveis para posteriores investigações.

As argilas estudadas foram identificadas como sendo duas esmectitas, seis caulinitas, quatro argilas com alto teor de areia e uma composta por material misto.

As zeólitas são mineralogicamente semelhantes, sendo compostas pela estilbita cálcica dispersa em fase argilosa de esmectita.

Dentre as argilas caulinitas, a A10 e A16 são excelentes matérias-primas para a Indústria de Cerâmica Vermelha, devido seus altos teores de ferro e agentes fundentes ao passo que as amostras A12 e A15 possuem uma potencial aplicação para indústrias onde caulinitas brancas são demandadas, devido seus baixos teores de ferro a alto teor de titânio.

As áreas específicas das argilas são, em média, cerca de três vezes maior do que àquela das zeólitas.

As zeólitas naturais apresentam acidez total maior do que a maioria das argilas e sítios ácidos de força mediana a fraca, ao passo que as argilas apresentam sítios ácidos fortes.

O ataque ácido só provocou modificações na estrutura cristalina das argilas esmectitas. Nas demais argilas, apenas ocorreram modificações na composição química.

A ativação química provocou o aumento das áreas específicas das argilas, principalmente da argila A5, a qual aumentou 366 % com relação à sua área inicial.

Um elevado número de sítios ácidos, tanto nas argilas quanto nas zeólitas, não implica numa maior capacidade de clarificação desses sólidos.

A capacidade de remoção dos pigmentos do óleo de babaçu aumenta com a elevação da área específica do material.

A ativação das argilas induziu a um aumento da capacidade de adsorção das mesmas, quando comparada com a das argilas naturais. Sendo, em alguns

casos, tal capacidade, próxima daquelas obtidas quando se utiliza argilas comerciais (Terrana e Supreme).

SUGESTÕES

Embora os objetivos traçados para o presente estudo tenham sido alcançados de forma satisfatória, este é um estudo geral das propriedades físico-químicas de uma quantidade variada de materiais argilosos e zeolíticos. Assim, certamente, serão necessários estudos mais individualizados visando aprofundar o conhecimento com relação a esses materiais para que, desse modo, seja possível aproveitá-los com finalidade comercial. Neste sentido, algumas sugestões, que poderão ser consideradas para trabalhos futuros, serão apresentadas:

- 1- Estudar o desempenho desses sólidos no processo de purificação de biodiesel e glicerina;
- 2- Testar algumas das argilas e das zeólitas como catalisadores ácidos;
- 3- Modificar a estrutura do material pelo processo de organofilização, visando a sua utilização em meios de natureza apolar;
- 4- Estudar as propriedades cerâmicas das argilas caulinitas.

Capítulo 6

REFERÊNCIAS

- [1] SILVA, D. R. R.; AMARAL, A. M.; OLIVEIRA, A. P. P. L. Patrimônio e cultura material. In: Anais do XIV Encontro Regional de História da ANPUH-MG, Juiz de Fora, 2004, p.1-13, cd rom.
- [2] BARROSO NETO, E. O que é artesanato. Apostila: Módulo I. Curso Artesanato, 2004.
- [3] VARGAS, A. **Artesanato por Matéria-Prima**. Projeto de digitalização do acervo da Divisão de Folclore desenvolvido pelo Departamento de Apoio a Projetos de Preservação Cultural. Instituto Estadual do Patrimônio Cultural. Rio de Janeiro, 2005.
- [4] CORDARO, R. A. A Importância do conhecimento da cerâmica popular brasileira na formação do profissional. In: 51 Congresso Brasileiro de Cerâmica. **Anais eletrônicos do 51 Congresso Brasileiro de Cerâmica**. [Salvador]: [s.n], 2007, p. 1-7.
- [5] TEIXEIRA, S. R.; SOUZA, S. A.; MOURA, C. A. I. Mineralogical characterization of clay used in the structural ceramic industry in west of S. Paulo, Brazil. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, p. 204-207, 2001.
- [6] MELO, M. A. F.; NETO, S. G.; MELO, D. M. A.; CARVALHO, L. P.; GALDINO, J. N.; SILVA, S. A. G. Cor e propriedades mecânicas de algumas argilas do Rio Grande do Norte para uso em cerâmica branca. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 183-186, 2002.
- [7] VIEIRA, C. M. F.; SALES, H. F.; MONTEIRO, S. N. Efeito da adição de argila fundente ílitica em cerâmica vermelha de argilas caulínicas. **Cerâmica**, v. 50, n. 315, p. 239-246, 2004.
- [8] SOUZA, G. P.; SOUSA, S. J. G.; TERRONES, L. A. H.; HOLANDA, J. N. F. Mineralogical Analysis of Brazilian ceramic sedimentary clays used in red ceramic. **Cerâmica**, v. 51, n. 320, p. 381-386, 2005.

- [9] CAMPUS, L. F. A.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C. Utilização do planejamento experimental no estudo do efeito da composição de misturas de bentonitas na reologia de perfuração. Parte I: composições binárias. **Cerâmica**, v. 52, n. 321, p. 69-75, 2006.
- [10] CAMPUS, L. F. A.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C. Utilização do planejamento experimental no estudo do efeito da composição de misturas de bentonitas na reologia de perfuração. Parte II: composições binárias. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 68-73, 2007.
- [11] RODRIGUES, M. G. F. Physical and catalytic characterization of smectites from Boa Vista, Paraíba, Brazil. **Cerâmica**, v. 49, n. 311, p. 146-150, 2003.
- [12] AUGUSTINE, R. L. **Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist**, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [13] AGEE, G. W.; KRUSE, N. F.; MARMOR, R. A.; SANDERS, J. H.; MILNER, R. T. HOULE, R. J.; POTTS, T. J.; RICH, A. D.; ODEEN, H.; FRYER, E. Report of the bleaching methods committee. **Oil and Soap**, v. 22, ed. 6, p. 153-156, 1945.
- [14] LANGSTON, R. B.; RICH, A. D. Nomographs for determining relative bleaching costs of adsorbents. **Oil and Soap**, v. 23, ed. 6, p. 182-184, 1946.
- [15] RICH, A. D. Relationship between the apparent bulk density of a bleaching clay and its oil retention. **Journal of the American Oil Chemistry Society**, v. 37, ed. 6, p. 305-307, 1960.
- [16] RICH, A. D. Fundamental aspects of bleaching fatty oils. **Journal of the American Oil Chemistry Society**, v. 7, ed. 2, 1970.
- [17] SABAH, E.; CELIK, M. S. Sepiolite: An effective bleaching adsorbent for the physical refining of degummed rapeseed oil. **Journal of the American Oil Chemistry Society**, v. 82, n. 12, p. 191-196, 2005.

- [18] SABAH, E.; ÇINAR, M.; CELIK, M. S. Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite. **Food Chemistry**, v. 100, p. 1661-1668, 2007.
- [19] GRIM, R. E. **Applied Clay Mineralogy**. New York, USA: McGraw-Hill, 1962.
- [20] SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. v. 1, ed. 2 revisada e ampliada. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1989, 408 p.
- [21] MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**, v. 55, p. 163-169, 2009.
- [22] GUERRA, D. L.; LEMOS, V. P.; AIROLDI, C.; ANGÉLICA, R. S. Influence of the acid activation of pillared smectites from Amazon Brazil in adsorption process with butylamine. **Polyhedron**, n. 25, p. 2880–2890, 2006.
- [23] FIGUEREDO, G. P.; ZIMMARO, A.; FRAGA, M. A.; da-SILVA, J. W. Propriedades físico-químicas de argilas e zeólitas do Estado do Maranhão. In: Anais do 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul de 13 à 17/09/2009, Rio de Janeiro, 2009, cd rom.
- [24] TIAN, H.; GUO, Q.; XU, D. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using attapulgite clay-supported Co-B catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 2136–2142, 2010.
- [25] SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. T.; COELHO, C. E. S. Principais Depósitos Minerais do Brasil: zeólitas sedimentares no Brasil. Brasília: DNPM/CPRM, 1997, v. IVB.
- [26] MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A. G.; NEVES, R. F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, v. 53, n. 327, p. 319-324, 2007.

- [27] FOLETTTO, E. L. KUHNEN, N. C. JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 210-213, 2000.
- [28] MONTE, M. B. M.; REZENDE, N. G. A. M. **Rochas e Minerais Industriais**, F. F. Lins; A. B. da Luz, Eds.; CETEM, Rio de Janeiro, 2005, p. 699-720.
- [29] REZENDE, N. G. A. M. **Informe de recursos minerais**. Belém: CPRM, 1997. 33p., il., 30 cm. (Série diversos. Argilas nobres e zeólitas na bacia do Parnaíba, 2).
- [30] GUERRA, D. L.; AIROLDI, C.; VIANA, R. R. Performance of modified montmorillonite clay in mercury adsorption process and thermodynamic studies. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, p. 20-23, 2008.
- [31] CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relatórios e Publicações/ Solo/ solo/ Propriedades. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/solo/propriedades.asp>> Acessado em 23 de jan. de 2009.
- [32] COELHO, A. C. V. SANTOS, P. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas: uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 147-152, 2007.
- [33] DÍAZ, F. R.V; SANTOS, P. S. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 345-353, 2001.
- [34] MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, v. 17, p. 207-221, 2000.
- [35] SILVA, A. R. F.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 3.2, p. 26 – 35, 2008.
- [36] SIGUÍN, D.; FERREIRA, S.; FROUFE, L.; GARCÍA, F. Smectites: the

relationship between their properties and isomorphic substitution. **Journal Materials Science**, v. 29, p. 4379–4384, 1994.

[37] FOLETTO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. Influência do tipo de ácido usado e da sua concentração na ativação de uma argila bentonítica. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, p. 208-211, 2001.

[38] DARLEY, H.C.H.; GRAY, G.R. **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**. ed. 5, Houston: Gulf Publishing Company, 1988.

[39] AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. Estudos comparativos entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Revista Matéria**. v. 11, n. 1, p. 30-40, 2006.

[40] ARAÚJO, J. C.; ASSIS, J. T.; MONINE, V. I.; BERTOLINO, L. C. Caracterização da Microestrutura de Caulinitas pela Difração de Raios X. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 361–371, 2006.

[41] LIMA, M. A. B. **Rochas Sedimentares**. Disponível em: <<http://geomarco.com/html/temas/5.htm>>. Acessado em 23 de jan. de 2009.

[42] REZENDE, N. G. A. M.; MONTE, M. B. M. **Zeólitas naturais**: Capítulo 33. Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. p. 699-720, Rio de Janeiro, dez. 2005.

[43] ENGLERT, A. H.; RUBIO, J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. **International Journal de Mineral Processing**, v. 75 p. 21–29, 2005.

[44] MONDALE, K. D.; CARLAND, R. M. The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites. **Miner. Eng.** n. 8 (4–5), p. 535–548, 1995.

- [45] AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1145-1154, 2002.
- [46] ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.
- [47] SKOOG, D. A. Princípios de Análise Instrumental. ed. 2. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- [48] SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; AQUINO, J. M. F. B.; FERNANDES JR, V. J.; ARAUJO, A. S. Acid properties of the HZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio by thermo-programmed desorption. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 76, p. 783–791, 2004.
- [49] KUMAR, P.; JASRA, R. V.; BHAT, T. S. G. Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, p. 1440-1448, 1995.
- [50] CHITNIS, S. R.; SHARMA, M. M. Industrial applications of acid-treated clays as catalysts. **Reactive & Functional Polymers**. n. 32, p. 93 - 115, 1997.
- [51] BELVER, C.; MUÑOZ, M. A. B.; VICENTE, M. A. Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. **Chem. Mater.**, n. 14, p. 2033-2043, 2002.
- [52] BARRIOS, M. S.; GONZALEZ, L. V. F.; RODRIGUES, M. A. V.; POZAS, J. M. M. Acid activation of a palygorskite with HCl: development of physico-chemical, textural and surface properties. **Applied Clay Science**, v. 10, p. 247-258, 1995.
- [53] DÉKÁNY, I.; TUTI, L.; FONSECA, A.; NAGY, J. B. The structure of acid treated sepiolites: small-angle X-ray scattering and multi MAS-NMR investigations. **Applied Clay Science**, v. 14, p. 141–160, 1999.

- [54] BALCI, S.. Effect of heating and acid pre-treatment on pore size distribution of sepiolite. **Clay Minerals**, v. 34, p. 647–655, 1999.
- [55] SRASRA, E.; TRABELSI-AYEDI, M. Textural properties of acid activated glauconite. **Applied Clay Science**, n. 17, p. 71–84, 2000.
- [56] MENDIOROZ, S. PAJARES, J. A. Texture Evolution of Montmorillonite under Progressive Acid Treatment: Change from H3 to H2 Type of Hysteresis. **Langmuir**, n. 3, p. 676-681, 1987.
- [57] GATES, J. P.; ANDERSON, J. S.; RAVEN, M. D.; CHURCHMAN, G. J. Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Australia and characterisation of its acid activation products. **Applied Clay Science**, n. 20, p. 189–197, 2002.
- [58] RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 260-263, 2006.
- [59] BARAÚNA, O. S. **Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectitas ácido-ativadas**. 2006. 231p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- [60] ZWIETERING, T. N., Suspending of solid particles in liquid by agitators, **Chemical Engineering Science**, v. 8, p. 244-253, 1958.
- [61] MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais: processamento e análise**. 2. ed. rev. ampl. Santa Catarina: Editora Universitária/UFSC, 1989, 179 p.
- [62] SANTOS, R. D.; FERRARI, R. A. Industrialização de oleaginosas – Inovações tecnológicas. In: Anais do XI Encontro Anual de Iniciação Científica, de 1 à 4/10/2002, Maringá-PR, 2002. Disponível em: < http://www.ppg.uem.br/Docs/pes/eaic/XI_EAIC/trabalhos/arquivos/11-2132-0.pdf >

- [63] BOHRZ, G. I.; SILVEIRA, J. V. W.; SILVA, P. S. **Extração de óleo de soja**. Material da Disciplina de Indústrias de Processos Orgânicos e Inorgânicos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria, 2005.
- [64] JORNAL DA PAULISTA. Buscar por: óleo de oliva. Disponível em: <<http://www.jornaldapaulista.com.br/site/page.php?key=1070>>. Acessado em 30 de abril de 2009.
- [65] BIODIESELBR. Biodiesel/Sementes/Rendimento de óleos das sementes. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/sementes/rendimento-sementes-oleo.htm>>. Acessado em 16 de abril de 2009.
- [66] BIODIESELBR. Biodiesel/Matéria-prima/Babaçu. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/babacu/babacu.htm>>. Acessado em 11 de novembro de 2008.
- [67] BIBIVIRT. Biblioteca virtual do estudante brasileiro. Disponível em: <<http://www.paty.posto7.com.br/frutababacu.htm>>. Acessado em 06 de janeiro de 2009.
- [68] BEZERRA, O. B. **Localização de postos de coleta para apoio ao escoamento de produtos extrativista – um estudo de caso aplicado ao babaçu**. 1995. 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1995.
- [69] MOVIMENTO INTERESTADUAL DAS QUEBRADEIRAS DE COCO BABAÇU (MIQCB). **Projeto Nova Cartografia Social da Amazônia**. Série: Movimentos sociais, identidade coletiva e conflitos. Fascículo 2: Quebradeiras de coco babaçu do Mearim, São Luís, 2005.
- [70] CODEVASF: Companhia de Desenvolvimento dos Vales do São Francisco e do Parnaíba. Plano de Ação para o Desenvolvimento Integrado da Bacia do Parnaíba, PLANAP: relatório final: Plano de Ações Estratégicas da Bacia do Parnaíba. –

Brasília, DF: TDA Desenho & Arte Ltda., 2006. 130p. il. – (Plano de Ação para o Desenvolvimento Integrado da Bacia do Parnaíba, PLANAP; v. 14)

[71] ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Ministério da Saúde, 2003. Resolução n° 482, de 23 de setembro de 1999. Disponível em <<http://www.anvisa.gov.br/>>. Acessado em 18 jul. 2007.

[72] PATTERSON, H. B. W. **Bleaching and purifying fats and oils: theory and practice.** United States of American: American Oil Chemists' Society. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 1992, 242 p.

[73] GULER, Ç., TUNC, F. Chlorophyll adsorption on acid-activated clay. **Journal. American Oil Chemistry Society**, n. 69, p. 948-950, 1992.

[74] ANDERSEN, A. J. C. **Refining of Oils and Fats Edible Purposes.** 2. ed. Pergamon Press, 1962.

[75] NORRIS, F. A. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. v. 2, 4. ed. **John Wiley & Sons**, 1982.

[76] TAYLOR, D. R., JENKINS, D. B. Acid-activated Clays. **Soc. Min. Eng. A.I.M.E. Trans.**, v. 282, p. 1901-1910, 1987.

[77] SARIKAYA, Y. **Blanqueo de Aceites Vegetables y Tierras de Blanqueo.** Aceites y Graxas, p. 69-72, 1994.

[78] DAVIS, C. W.; MESSER, L. R. **Some properties of fuller's earth and acid bleaching earths as oil-refined adsorbents.** Transactions of the American Institute Mining and Metallurgical Engineers, p. 288, 1929.

[79] GRIM, R. E. Relation of the composition to the properties of clays. **Journal American Ceramic.** n. 22, p. 141-151, 1939.

- [80] RICHARDSON, L. L. Use of Bleaching Clays, in Processing Edible Oils. **Journal. American Oil Chemistry Society**, v. 55. n. 11, p. 777-780, 1978.
- [81] MAG, T. K. **Blanqueo: Teoría y Práctica**. Aceites y Graxas, p. 49-60, 1994.
- [82] OLIVEIRA, C. G.; PORTO, L. M. Influência da presença de umidade em um material adsorvente na cinética da clarificação do óleo de soja. In: Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, maio/junho de 2001. Florianópolis - SC, 2001.
- [83] RICH, A. D. Some basic factors in the bleaching of fatty oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 41, p. 315-321, 1964.
- [84] KAYNAK, G.; ERSOZ, M.; KARA, H. Investigation of the properties of oil at the bleaching unit of an oil refinery. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, p. 131-138, 2004.
- [85] BAYRAK, Y. Adsorption Isotherms in Bleaching Hazelnut Oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 80, p. 1143–1146, 2003.
- [86] BRIMBERG, U. I. Kinetics of bleaching of vegetable oils. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 59, n. 2, p. 74-78, 1982.
- [87] FOLETTO E. L.; VOLZONE, C.; MORGADOA, A. F.; PORTO, L. M. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente modificados para utilização no descoramento de óleo vegetal **Materials Research**, v. 4, n. 3, p. 211-215, 2001.
- [88] OLIVEIRA, C. G.; PORTO, L. M. A Kinetic Model for Bleaching Vegetable Oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 82, p. 537–542, 2005.
- [89] SARIER, N.; GULER, C. The mechanism of β -carotene adsorption on activated montmorillonite. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 66, n. 7, p. 45-49, 1989.

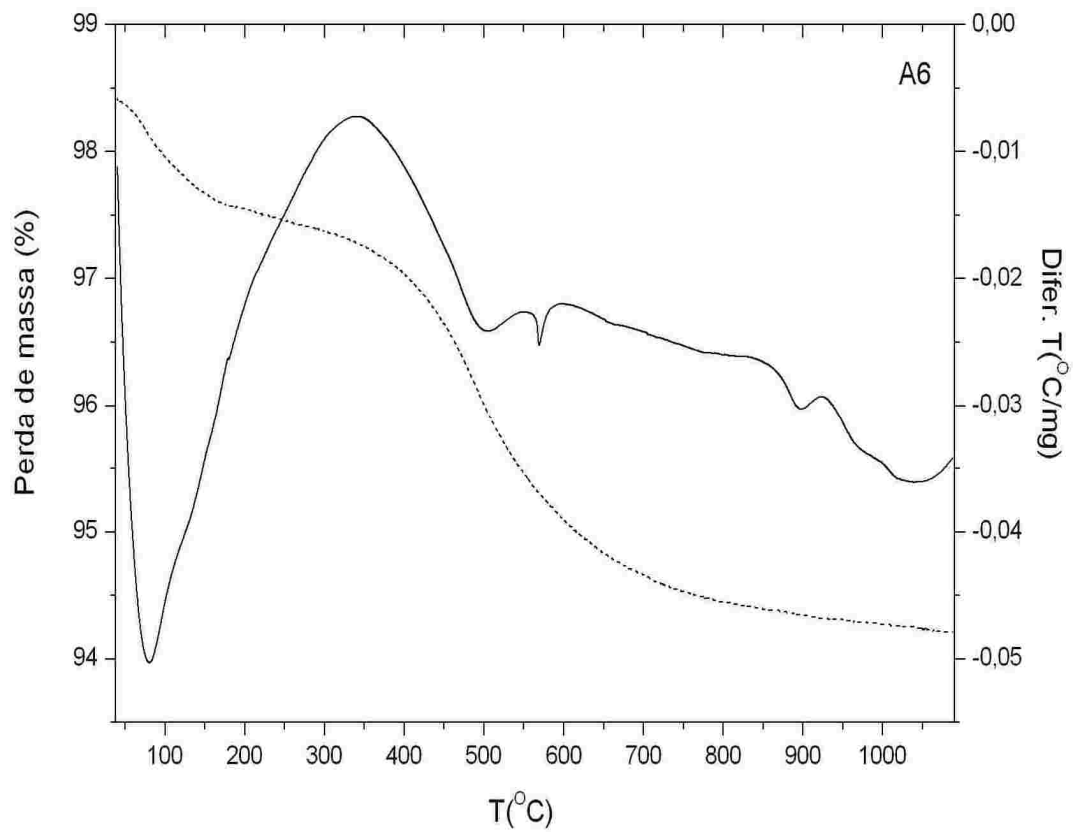
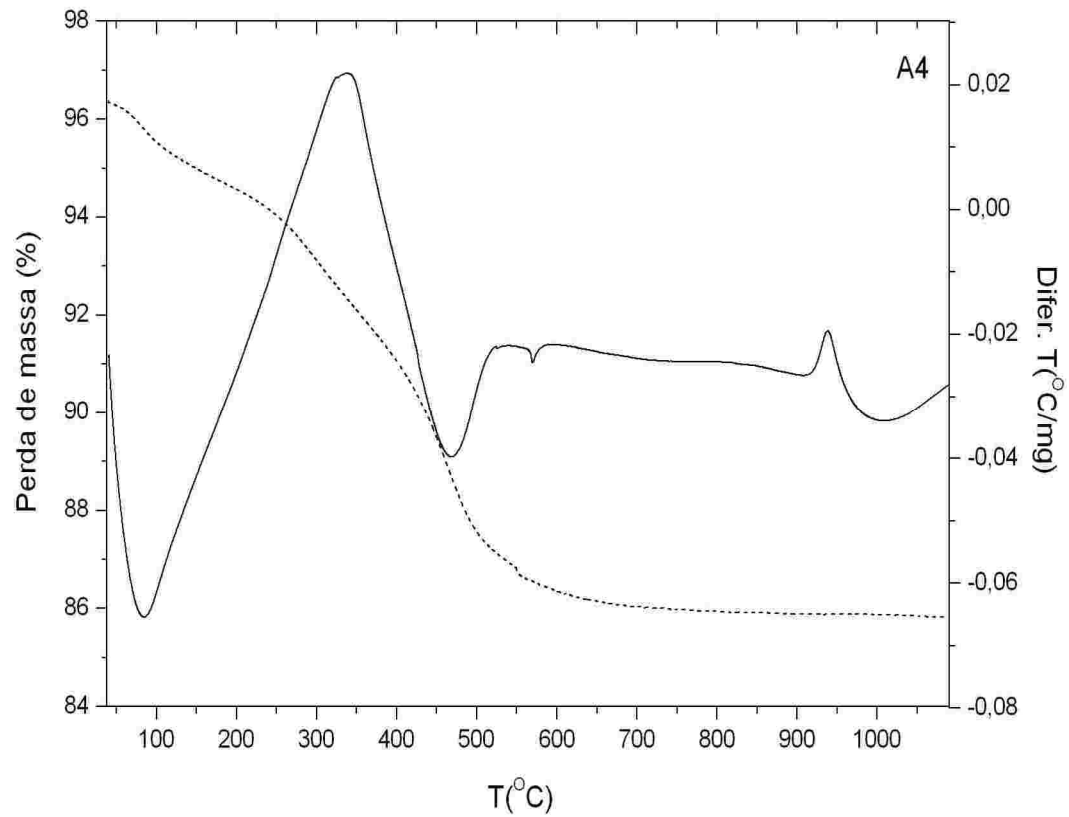
- [90] CHRISTIDIS, G. E.; KOSIARI, S. Decolorization of vegetable oil: a study of the mechanism of adsorption of β -carotene by an acid-activated bentonite from Cyprus. **Clays Clay Miner**, v. 51, n. 3, p. 327–333, 2003.
- [91] SILVA, O. A. S. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**. 2004. 150p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.
- [92] AOCS, *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*, 5th ed., edited by D. Firestone, 1997, AOCS Press, Champaign, AOCS Official Method Cc 8f-91.
- [93] VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. Influência da temperatura de queima na microestrutura de argilas de Campos dos Goytacazes – RJ. **Cerâmica**, v. 49, p. 6-10, 2003.
- [94] VIEIRA, C. M. F.; TERRONES, L. A.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N. Características e efeito da fração granulométrica < 2 μ m no comportamento de queima de uma argila. **Cerâmica**, v. 53, p. 249-254, 2007.
- [95] GUERRA, D. L.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; AIROLDI, C. Influência da razão Al/argila no processo de pilarização de esmectita. **Cerâmica**, v. 52, p.200-206, 2006.
- [96] SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; AQUINO, J. M. F. B.; ARAUJO, A. S. Estudo das propriedades ácidas da zeólita HZSM-12 com diferentes razões sílica-alumina por meio de termogravimetria. In: Anais do IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção de 29 à 31/05/2002, Rio de Janeiro, 2003, cd rom.
- [97] SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; AQUINO, J. M. F. B.; FERNANDES JR, V. J.; ARAUJO, A. S. Acid properties of the HZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio by thermo-programmed desorption. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, p. 783–791, 2004.

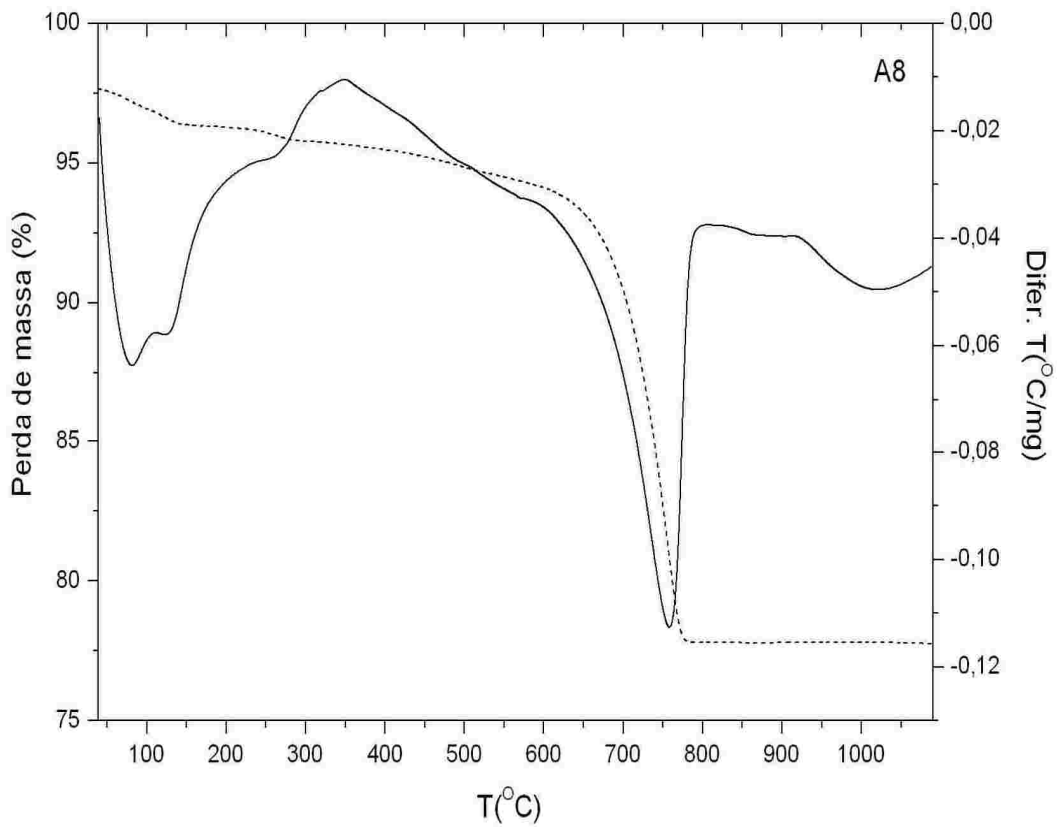
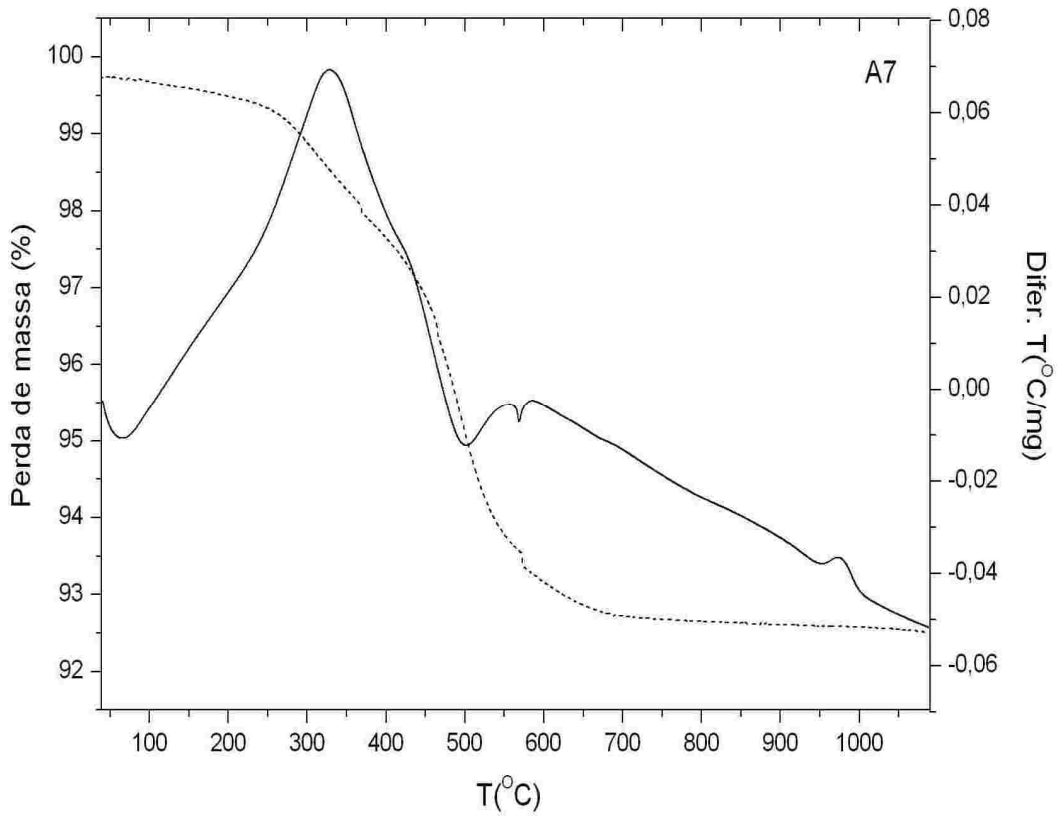
[98] RODRIGUES, M. T.; FRAGA, M. A. Produção de hidrogênio pela reforma em fase aquosa da glicerina sobre catalisadores Pt/ZrO₂. In: Anais do XXI Simpósio Iberoamericano de Catalisis, Málaga, 2008, cd rom.

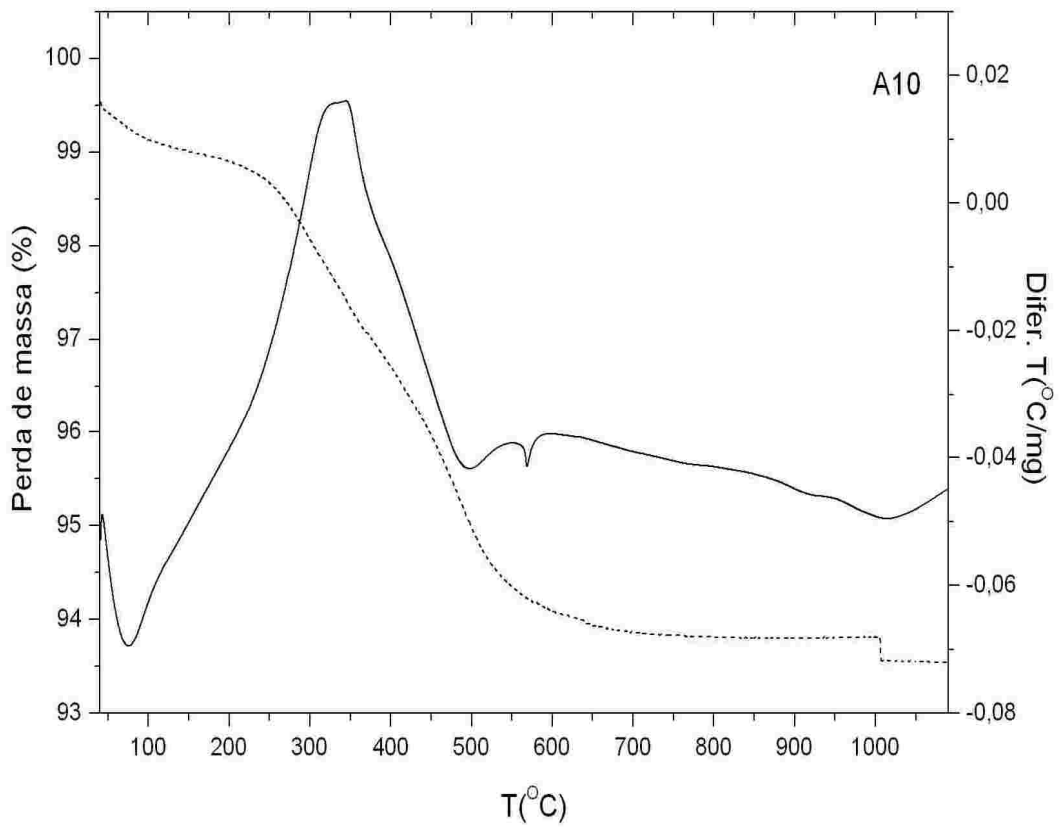
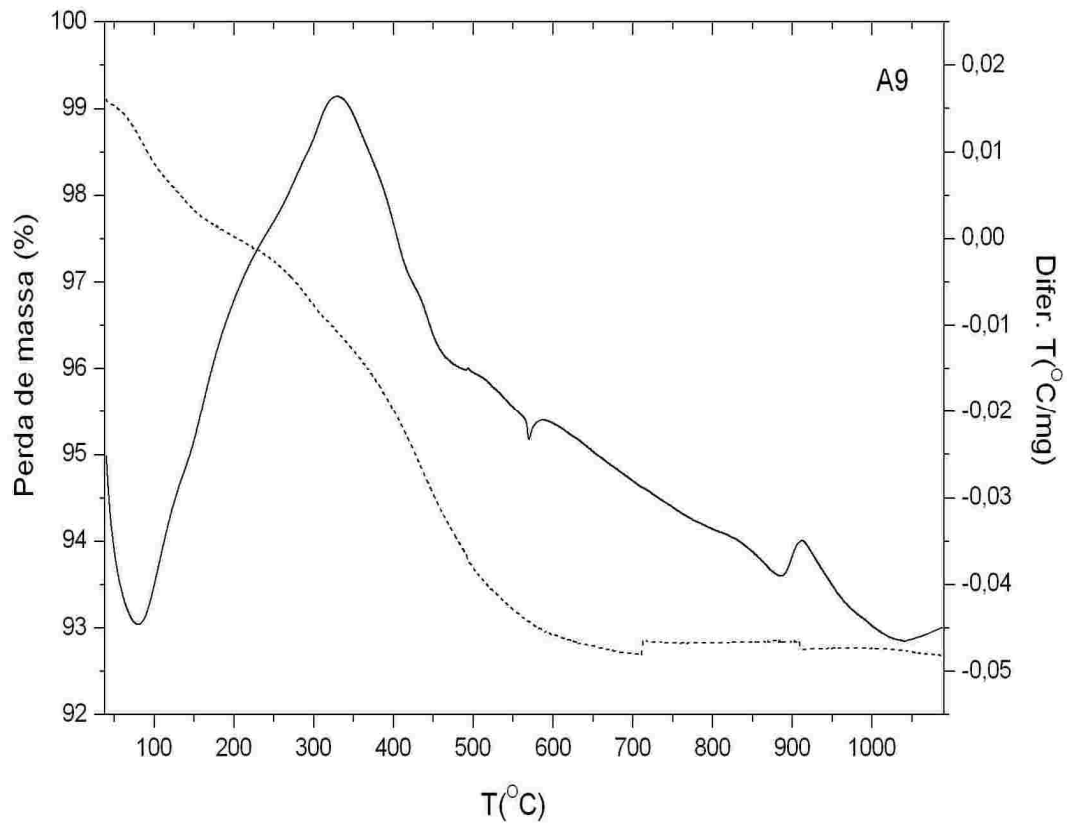
[99] FALARAS, P.; LEZOU, F.; SEIRAGAKIS, G.; PETRAKJS, D. Bleaching of properties of alumina-pillared acid-activated montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**, v. 48, n. 5, p. 549-556, 2000.

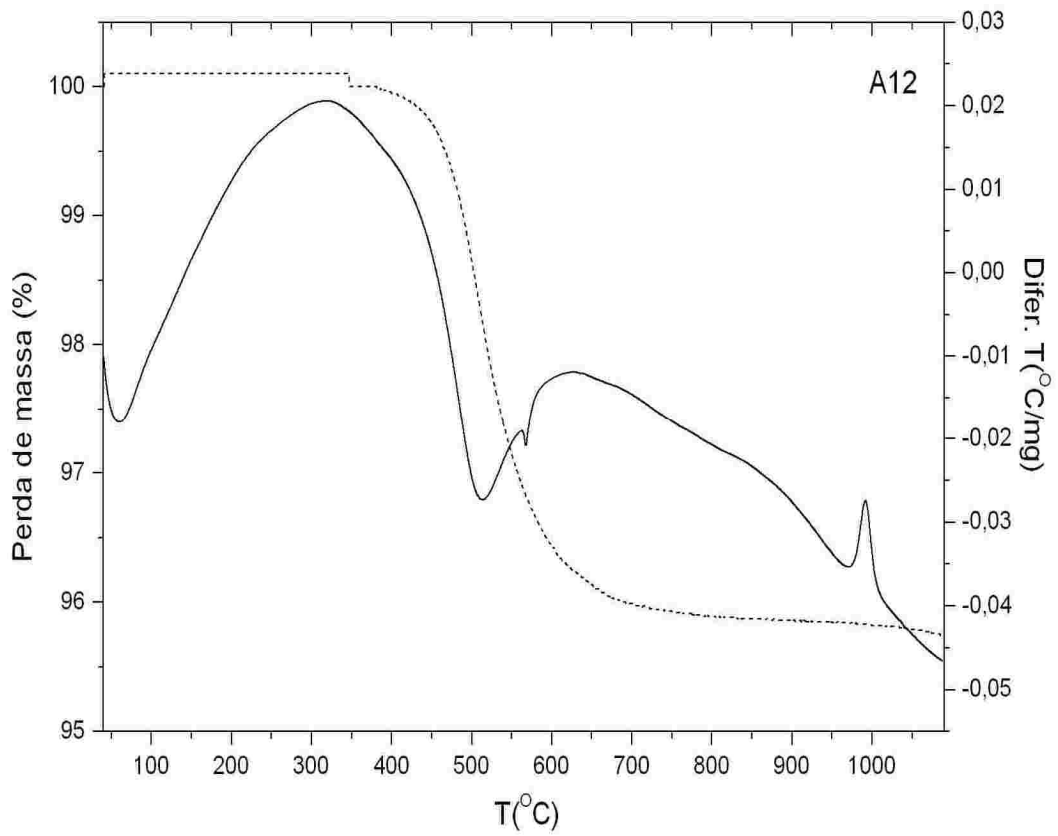
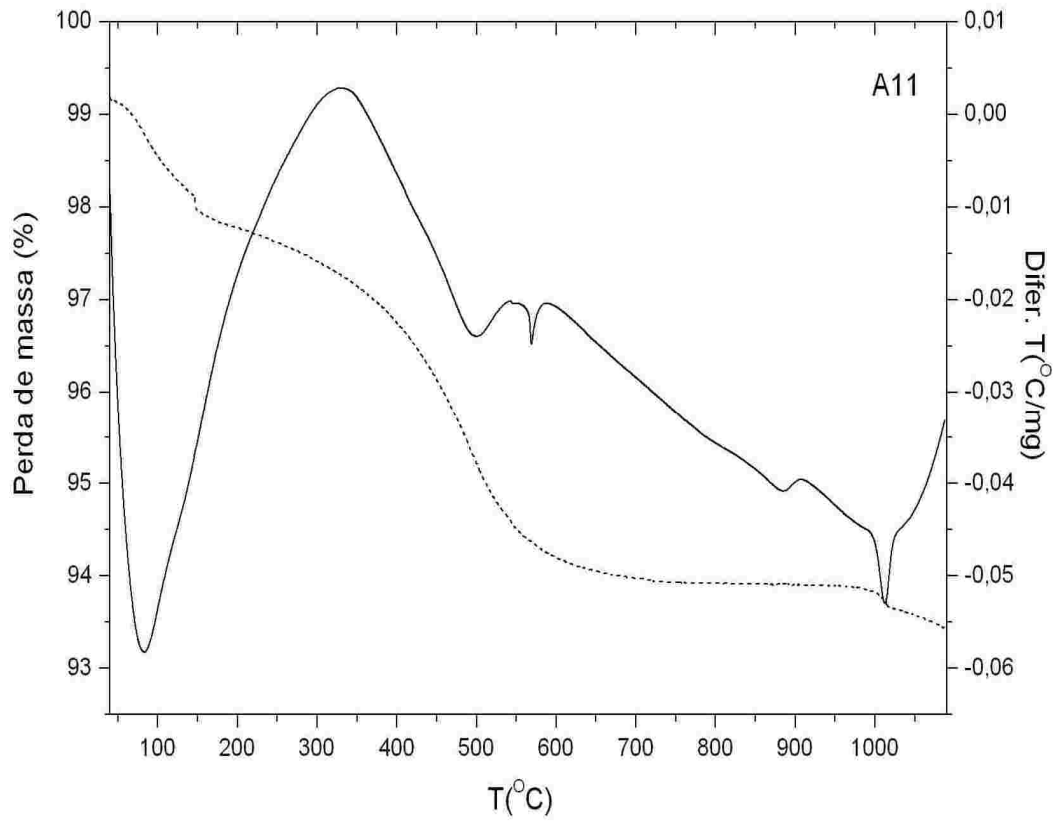
ANEXOS

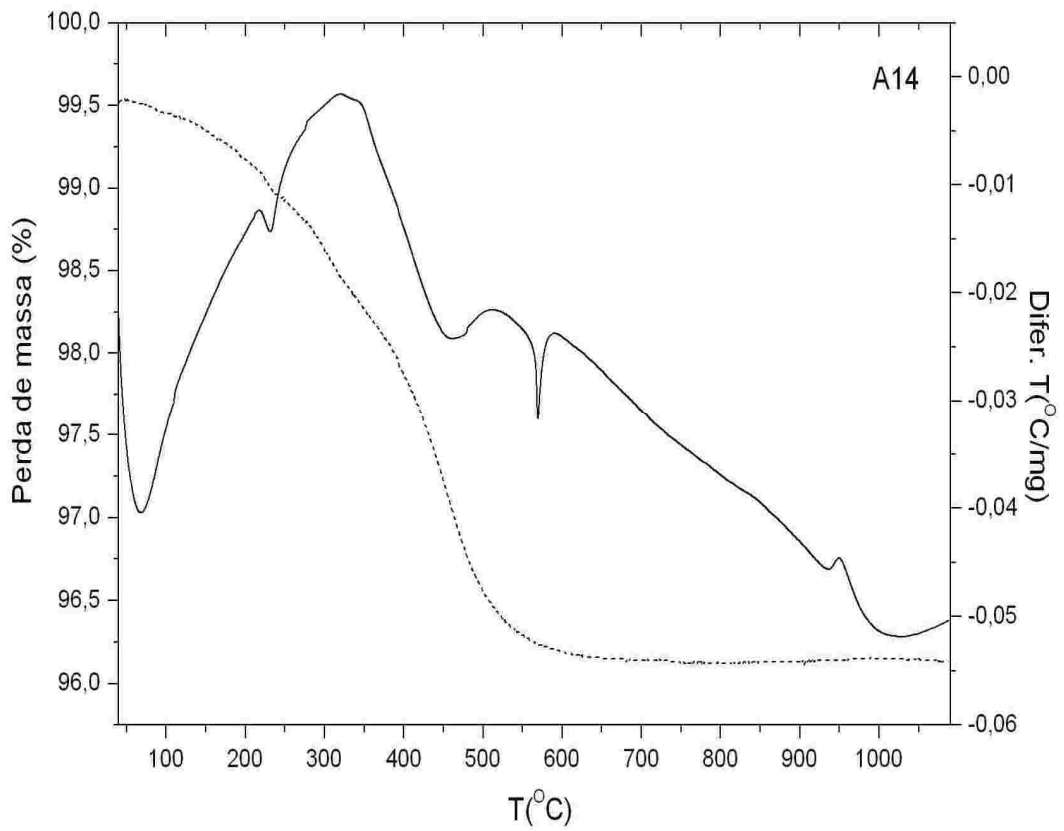
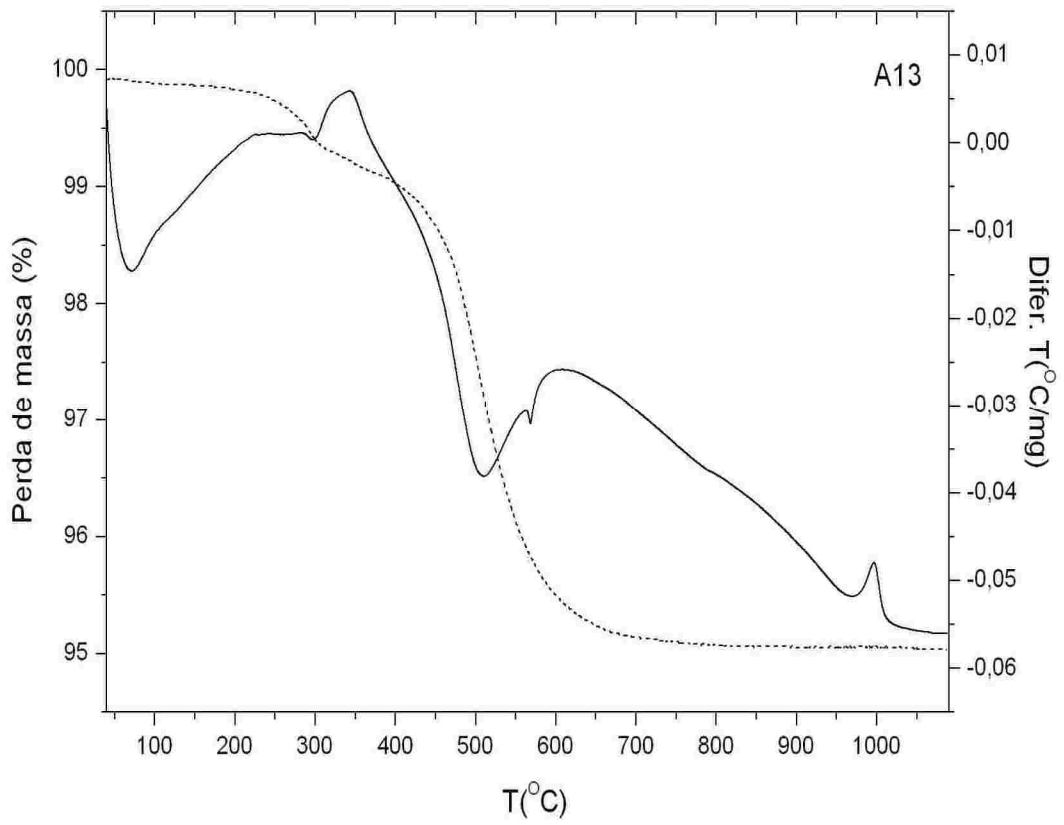
Anexo A. Termogramas (TGA/DTA) das amostras de argilas naturais do presente estudo.

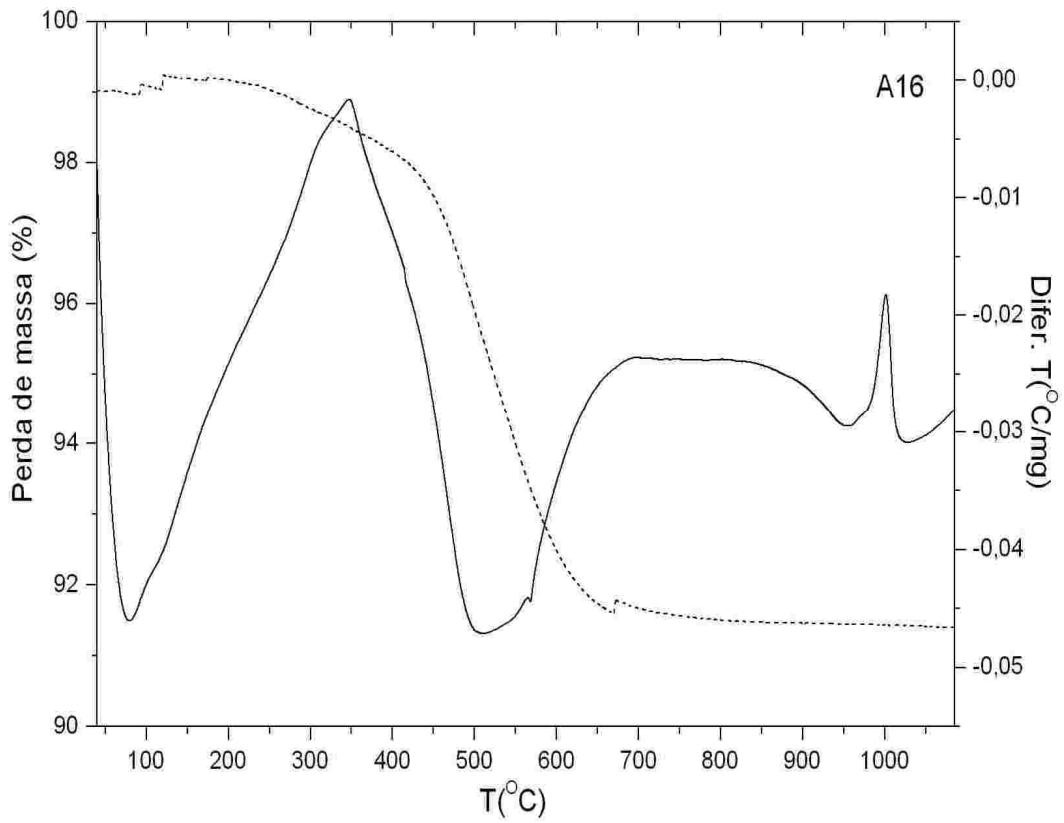
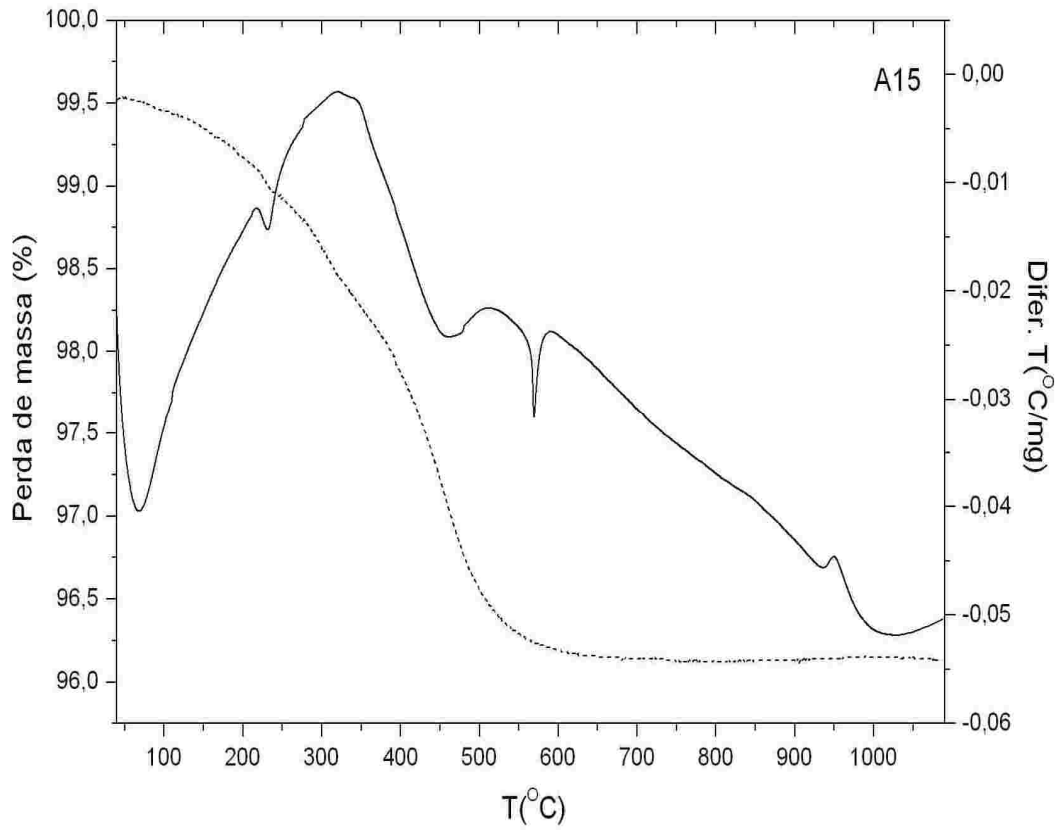


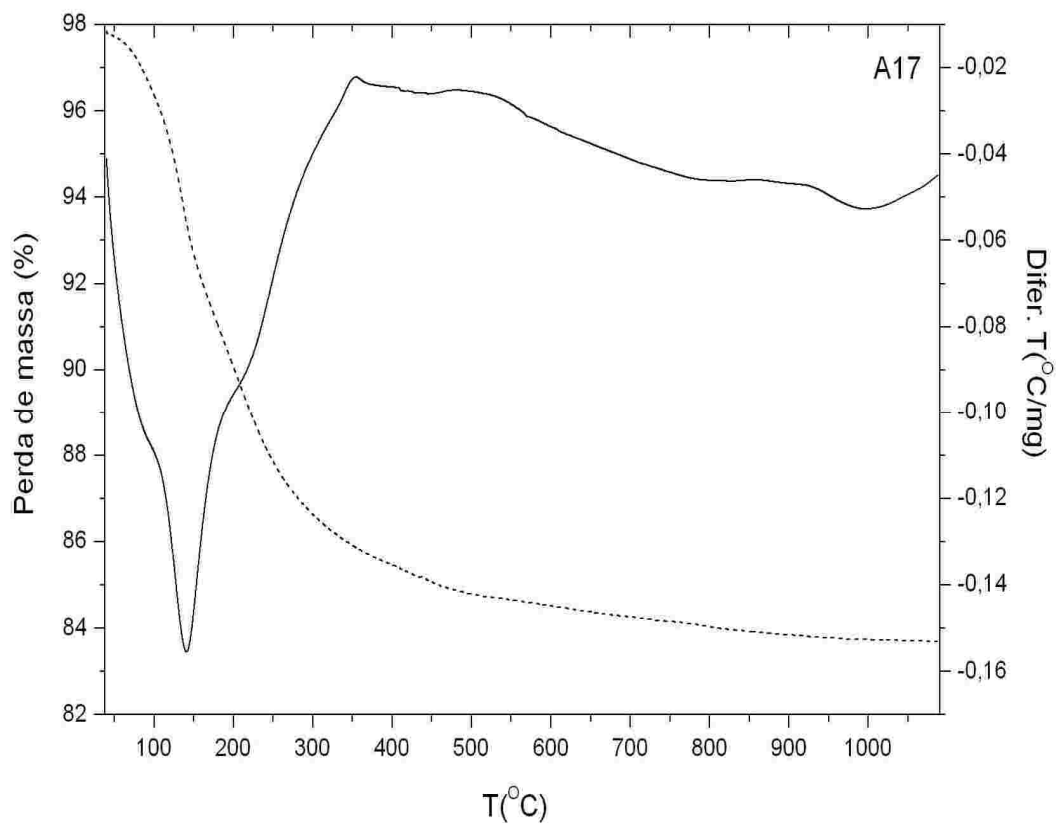
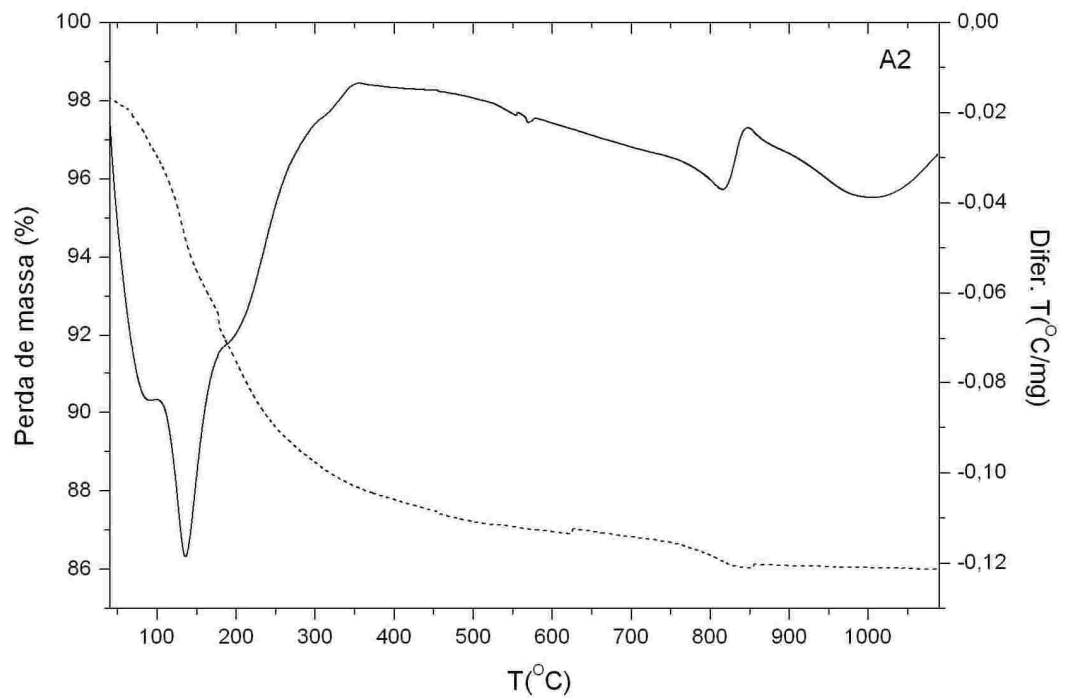




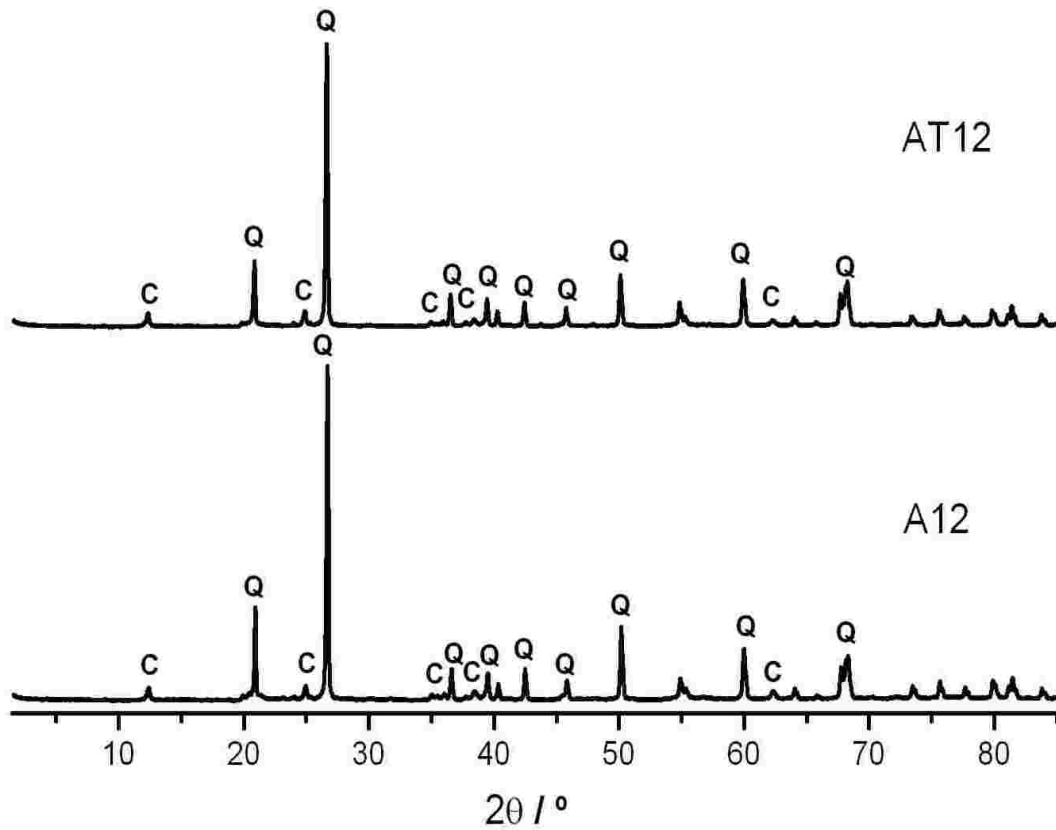
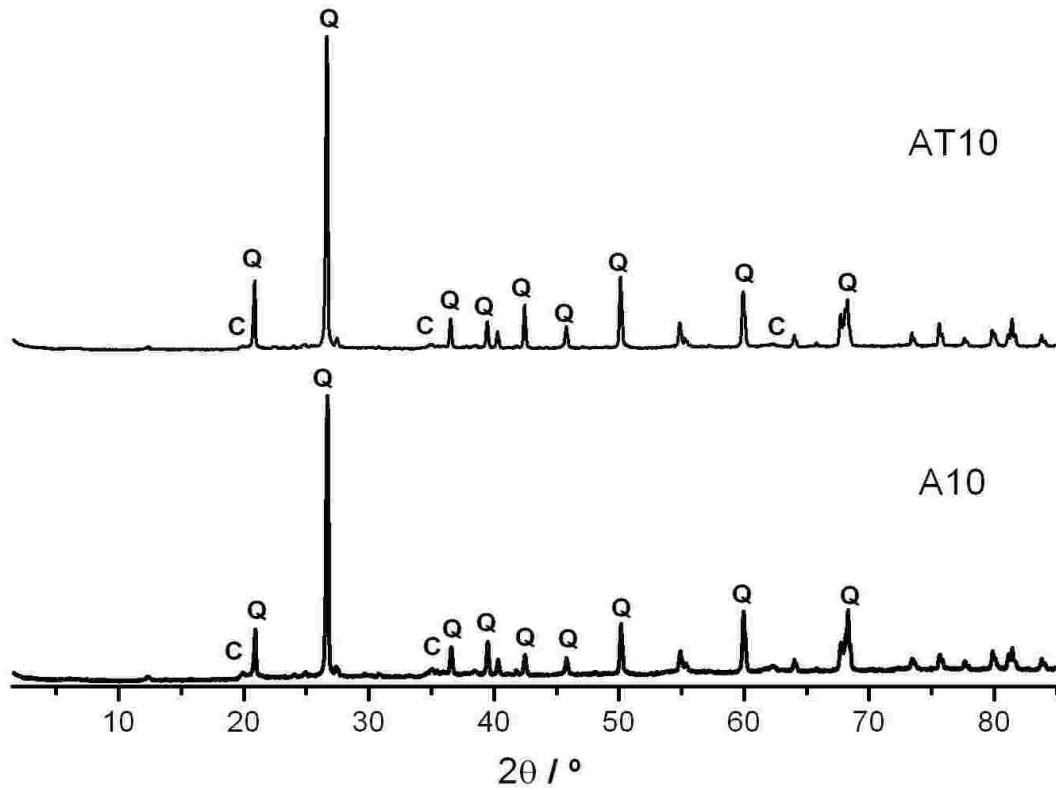


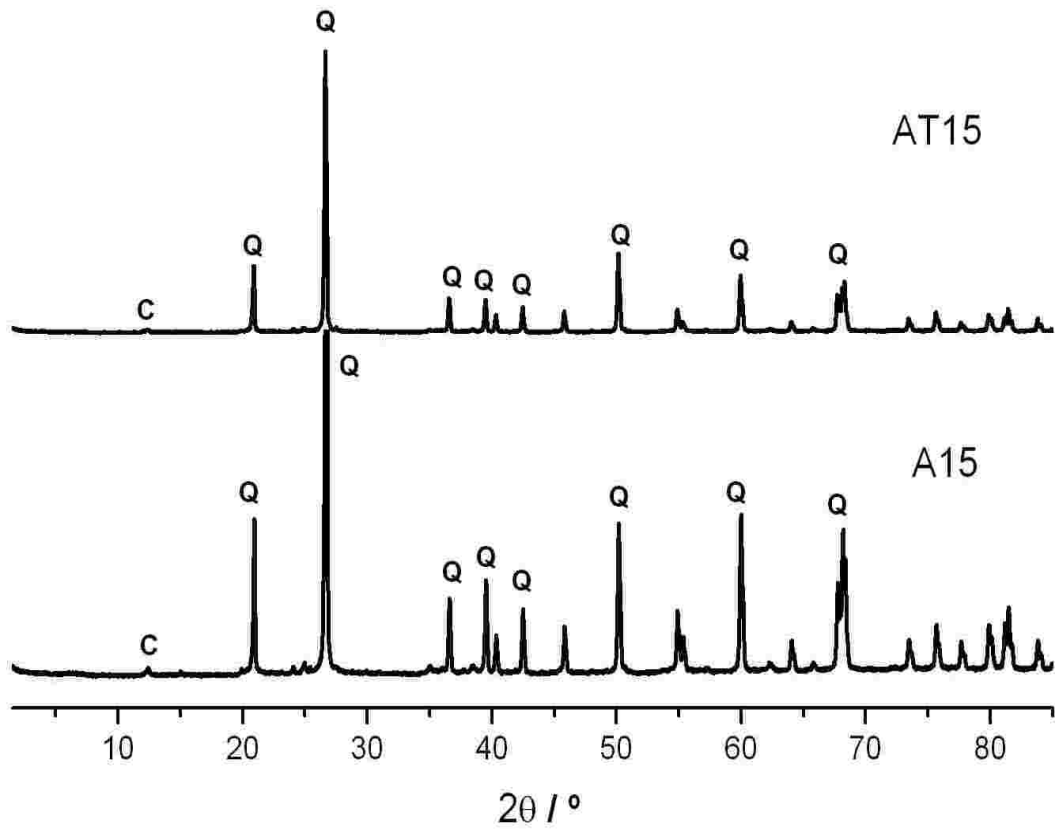
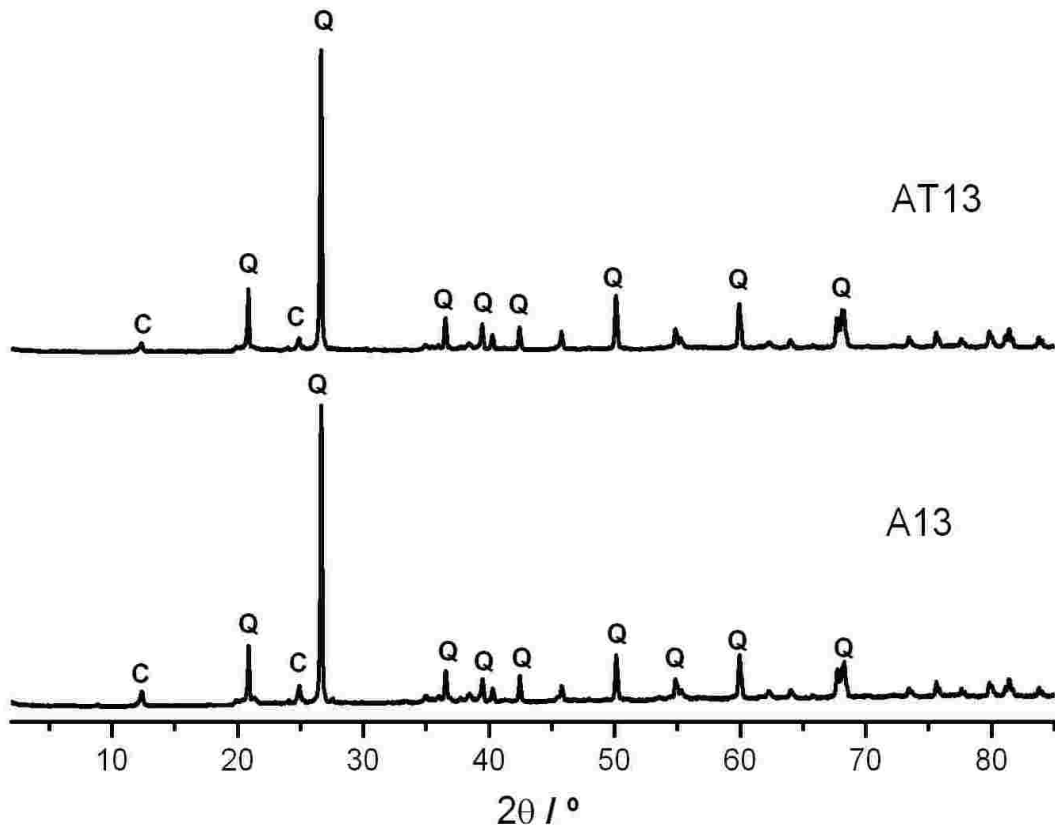


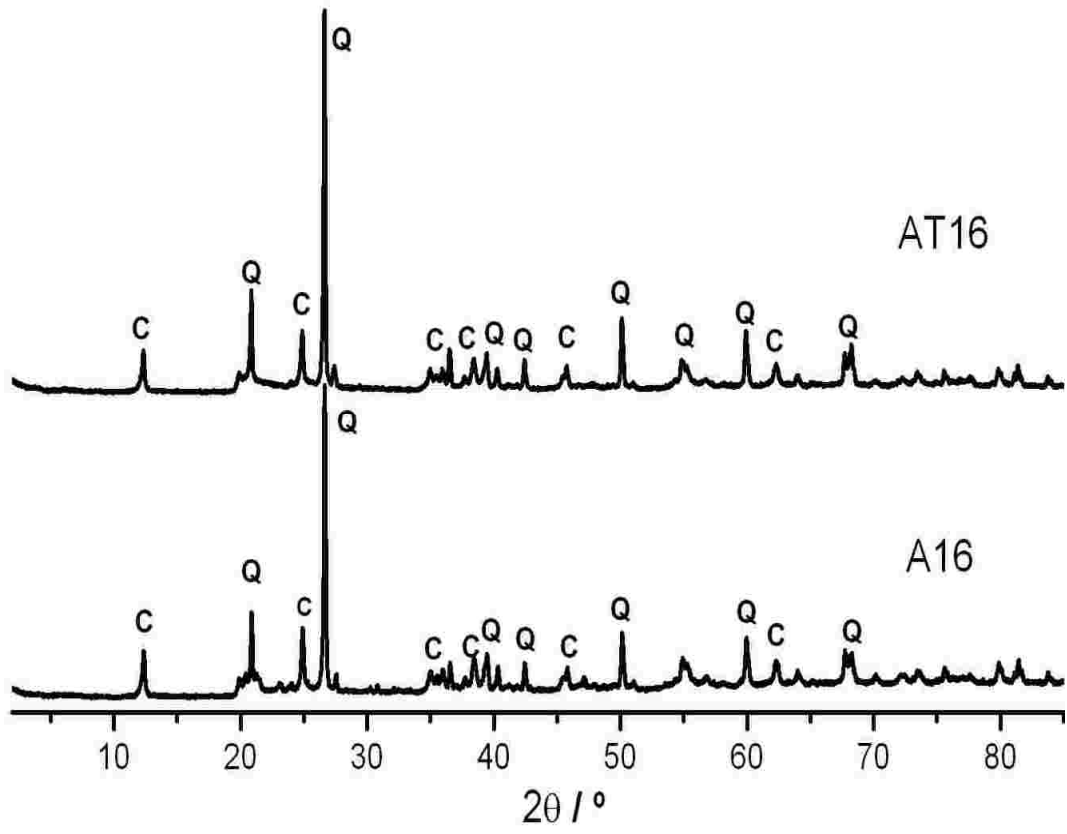


Anexo B. Termogramas (TGA/DTA) das zeólitas A2 e A17.

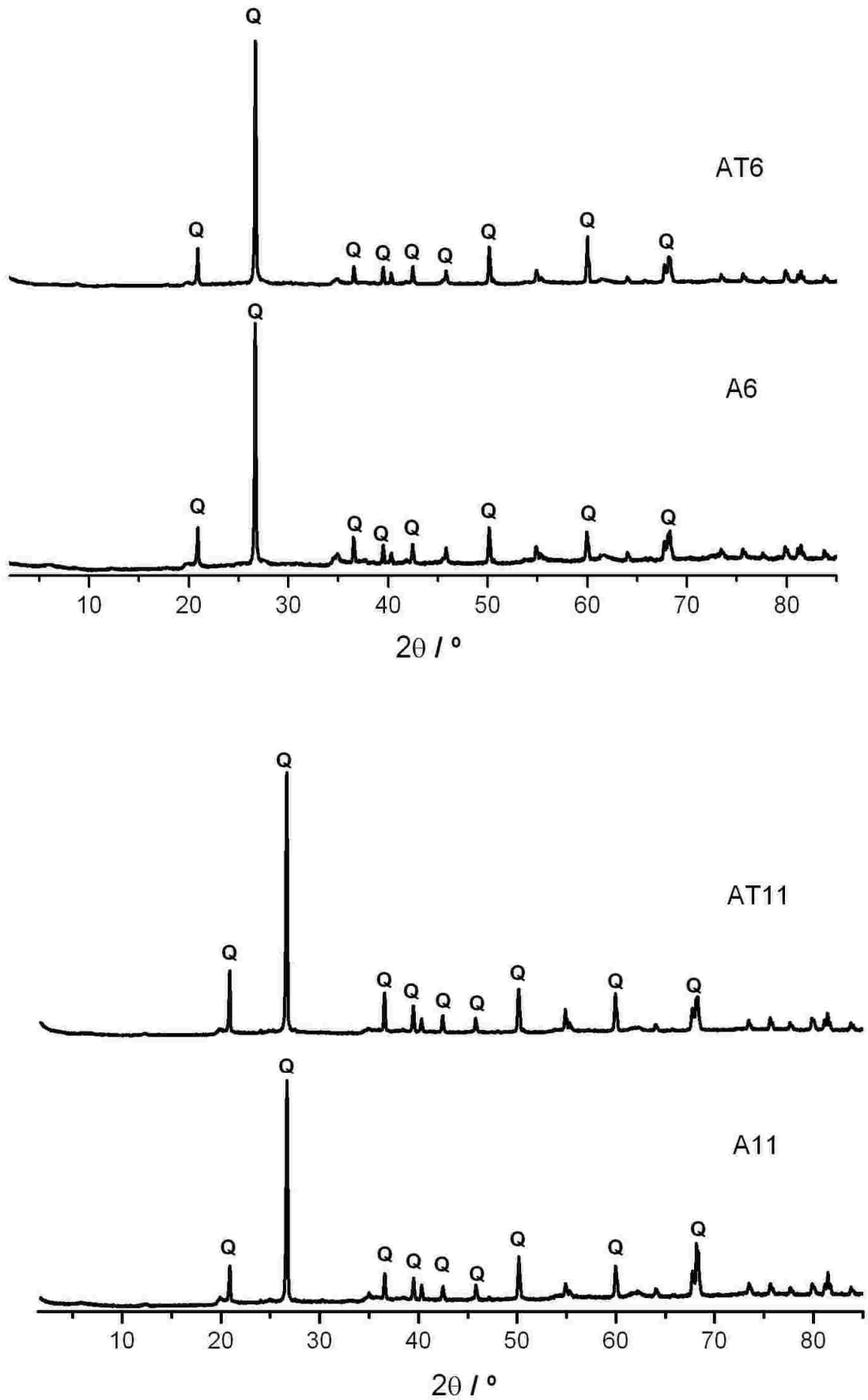
Anexo C. Difratogramas de raios X das argilas A10 e AT10, A12 e AT12, A13 e AT13, A15 e AT15, A16 e AT6, nessa ordem.

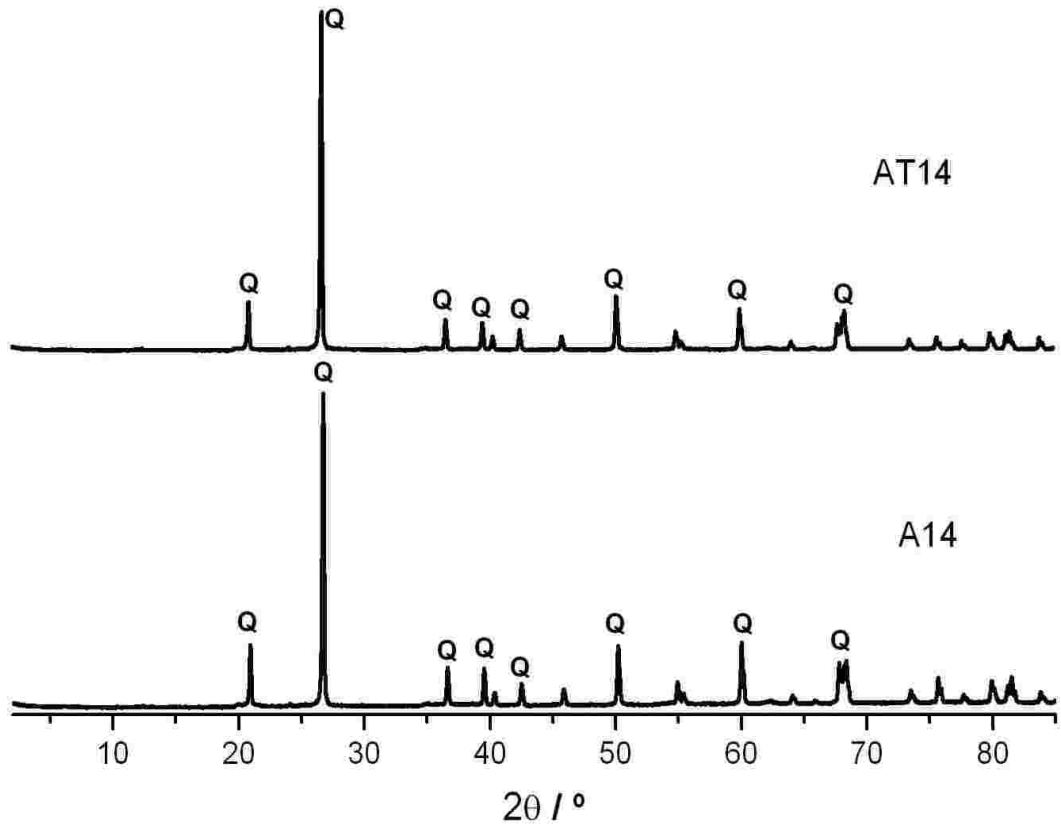


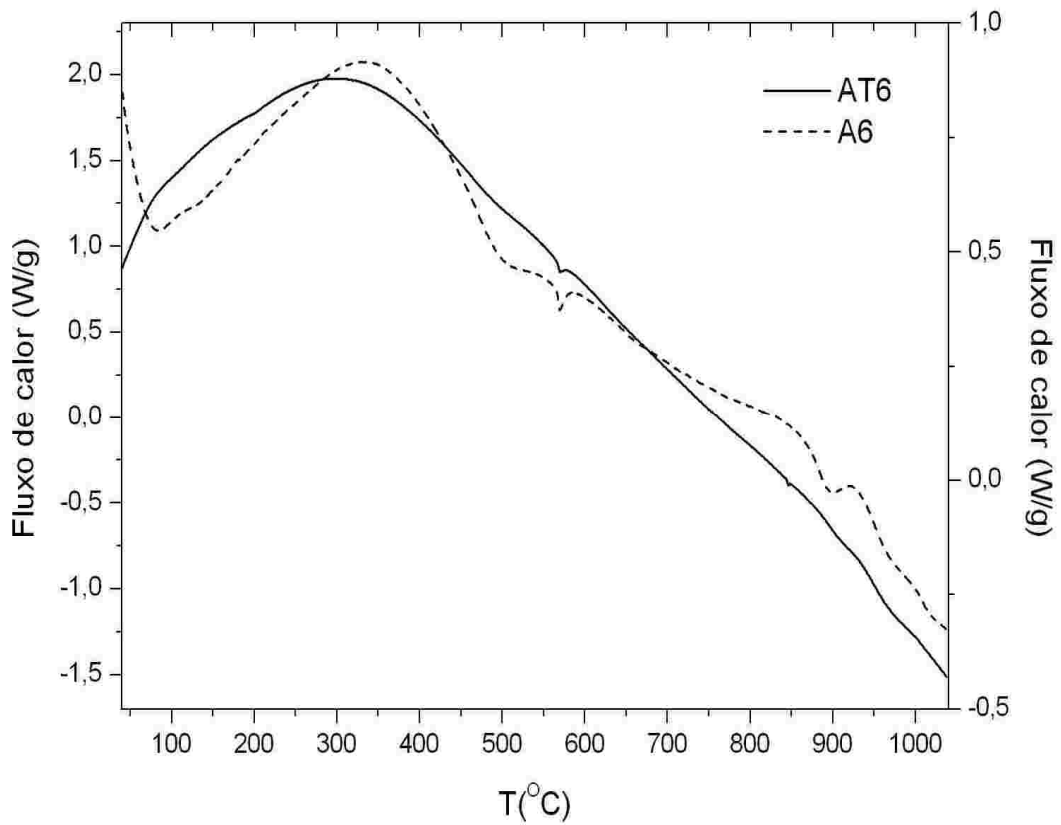
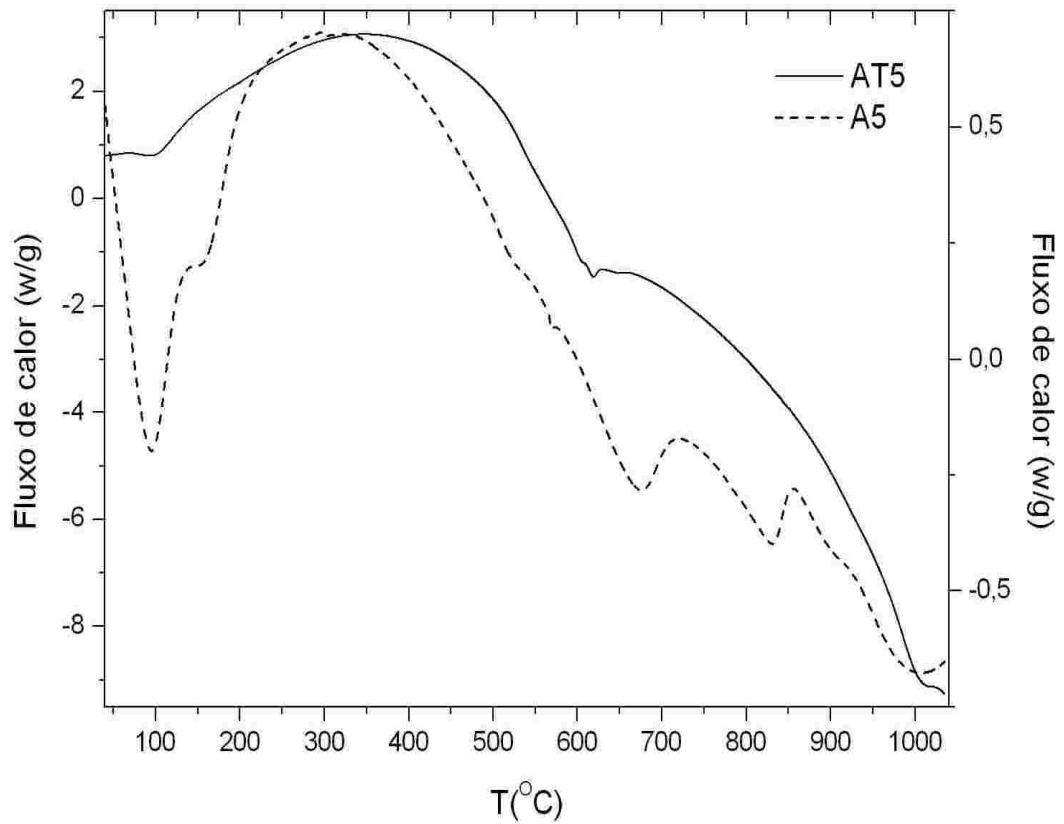


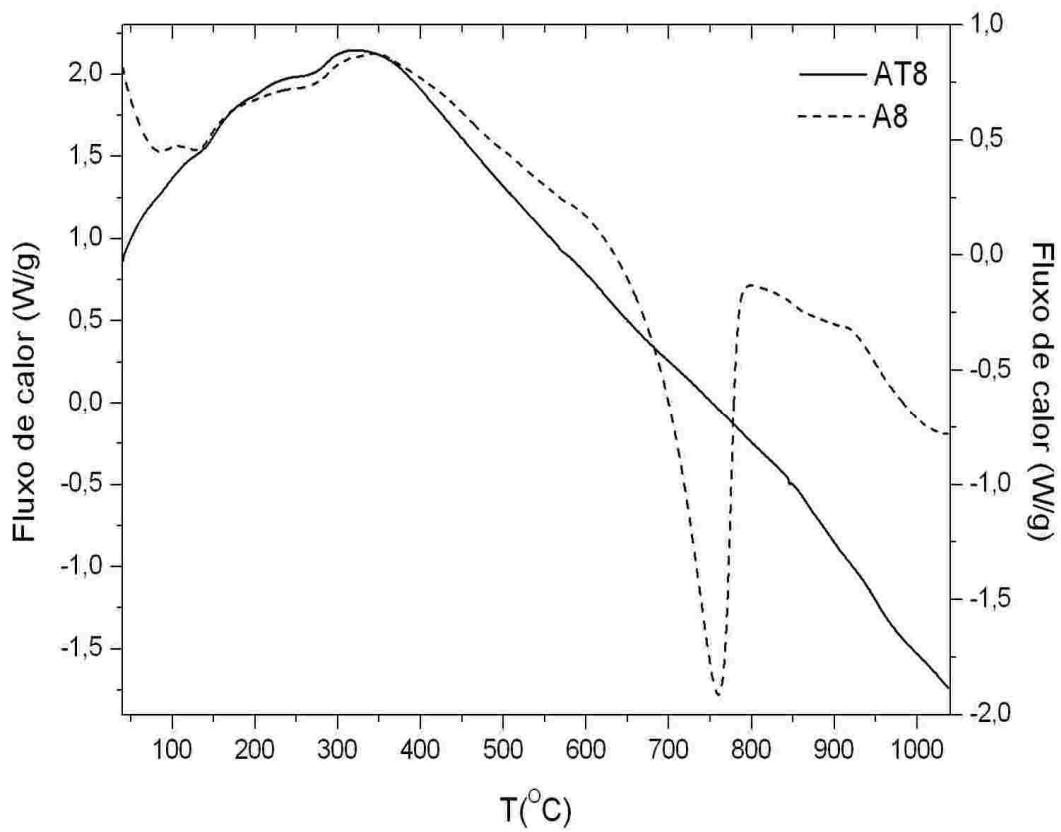
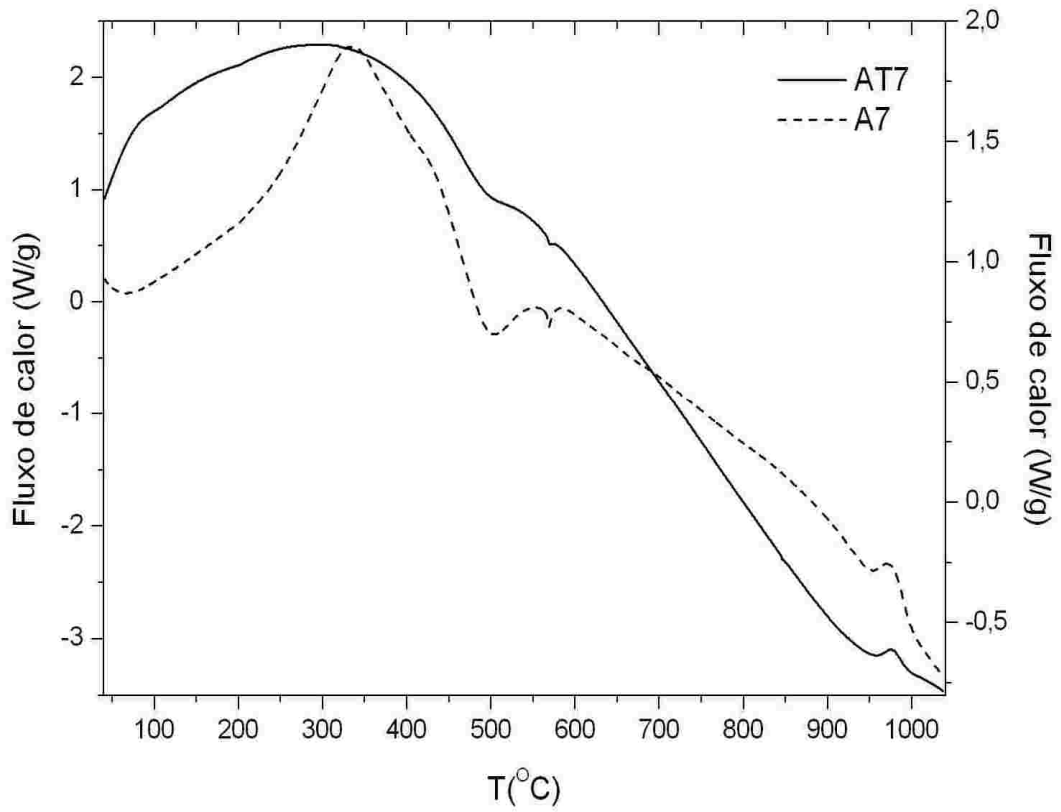


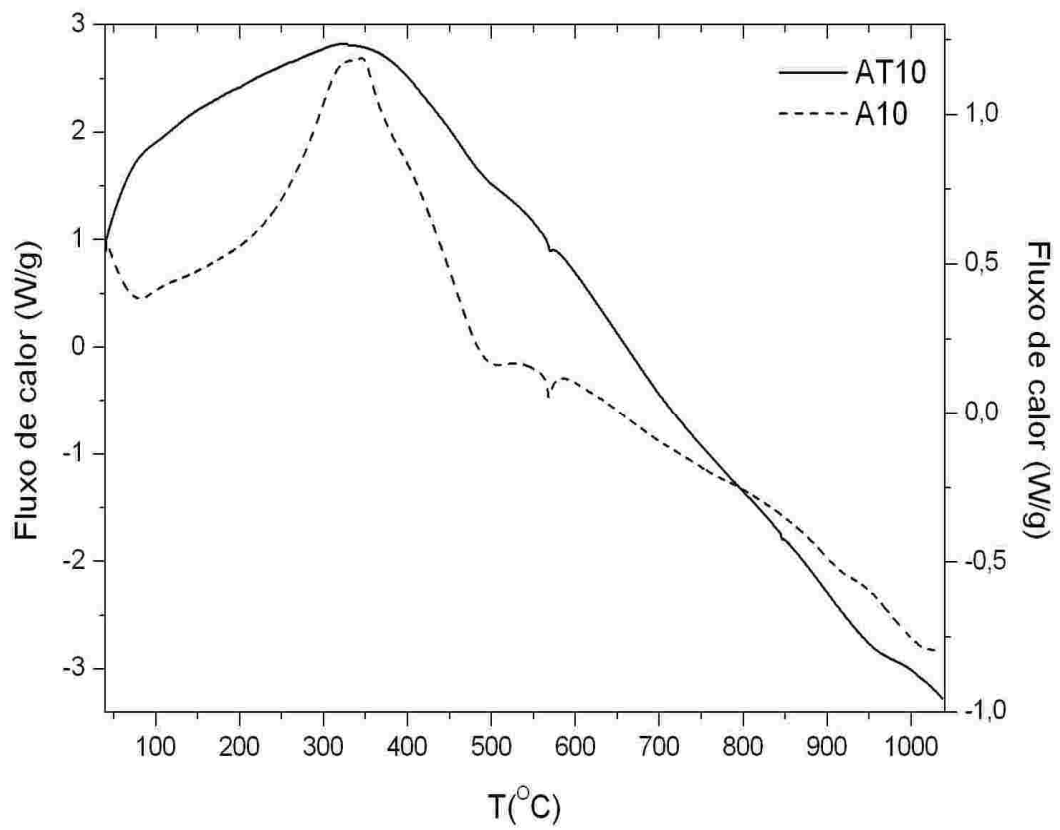
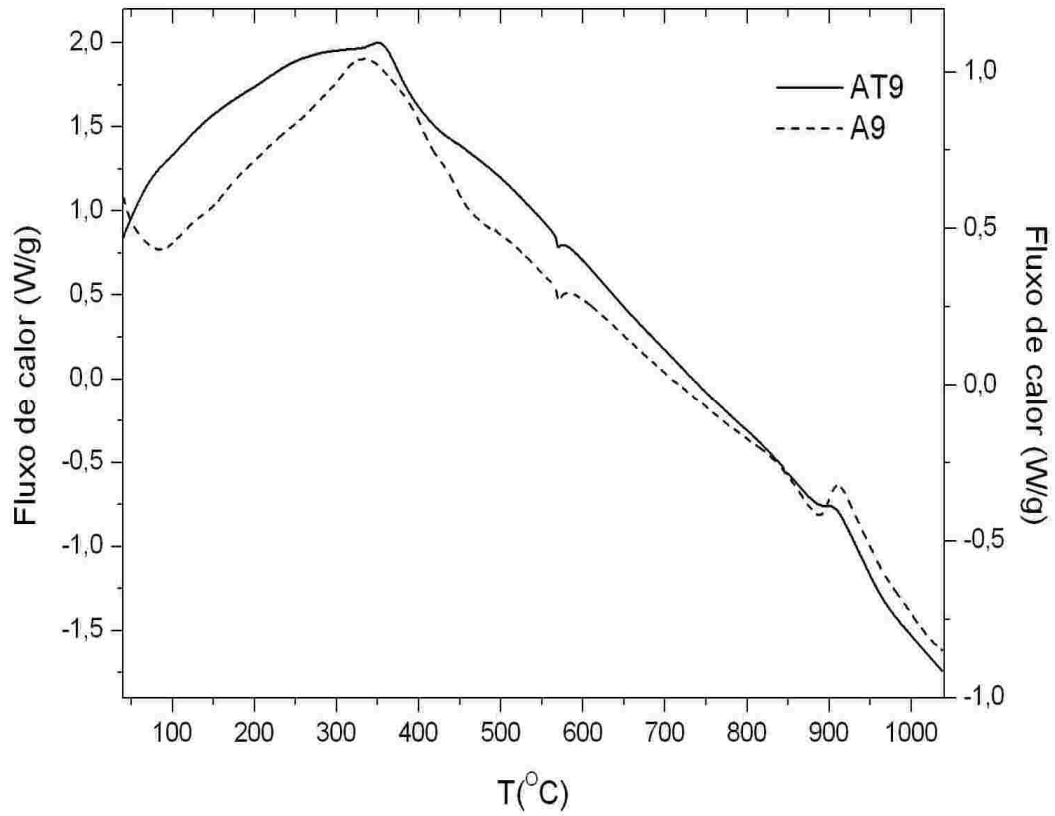
Anexo D. Difratogramas de raios X das argilas A6 e AT6, A11 e AT11, A14 e AT14, nessa ordem.

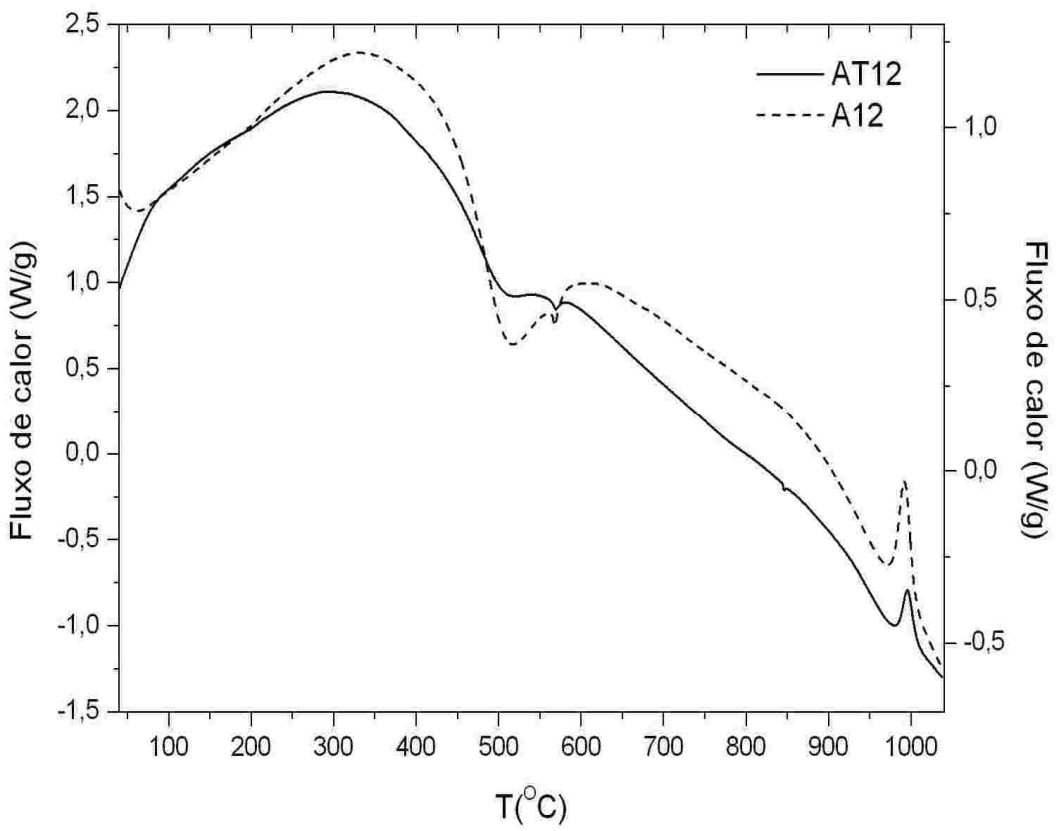
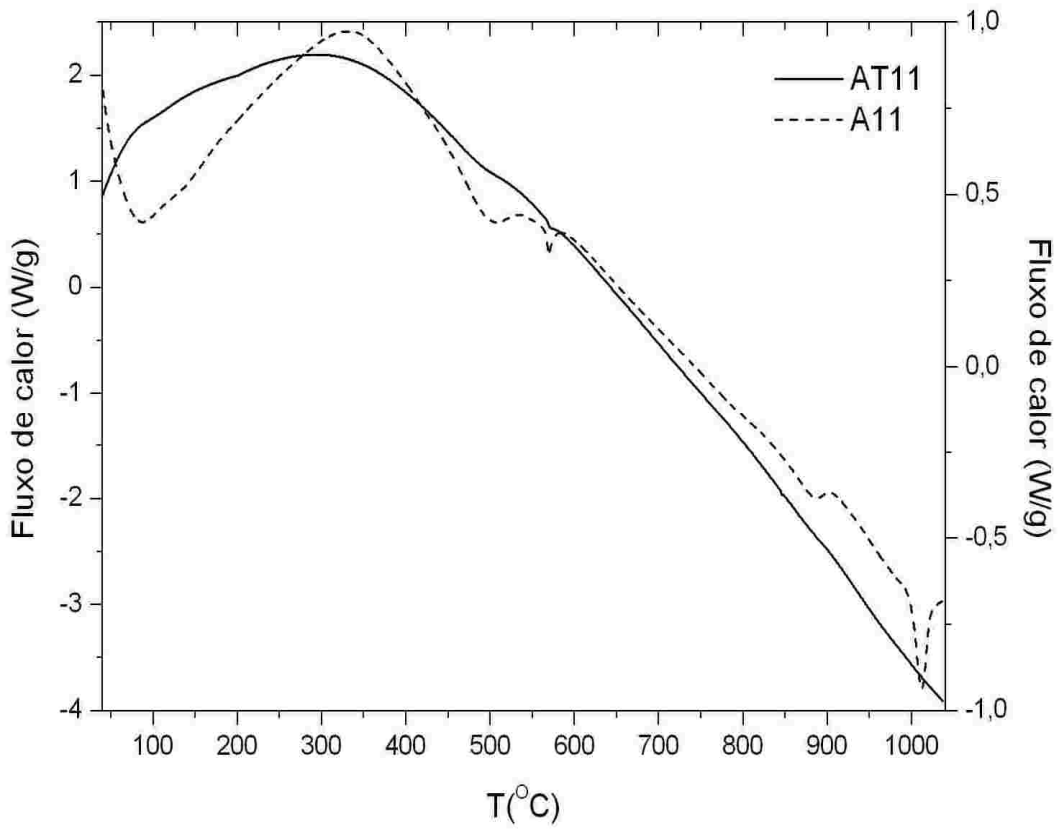


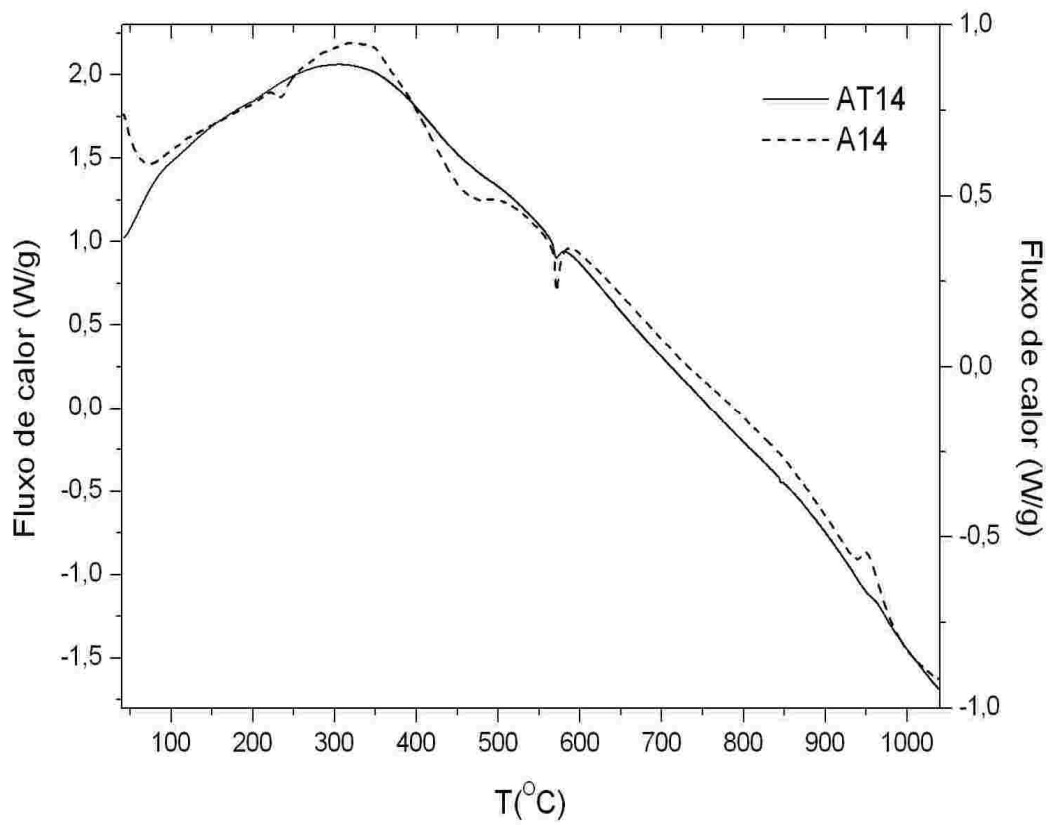
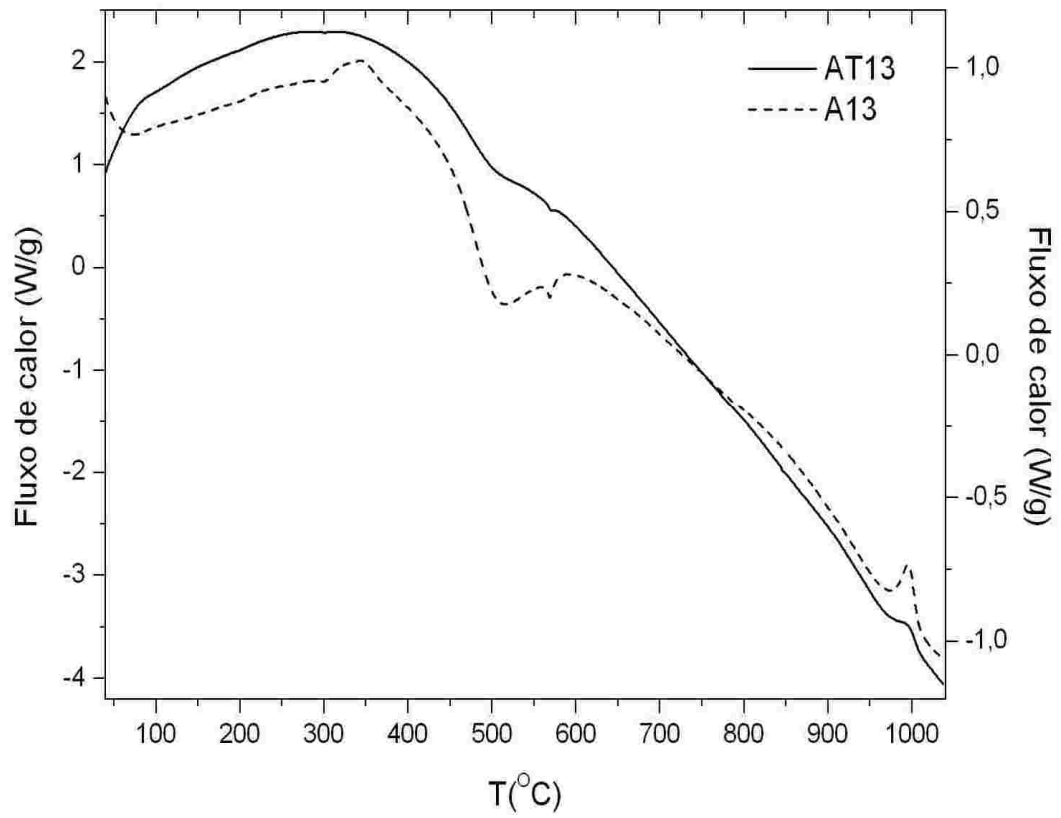


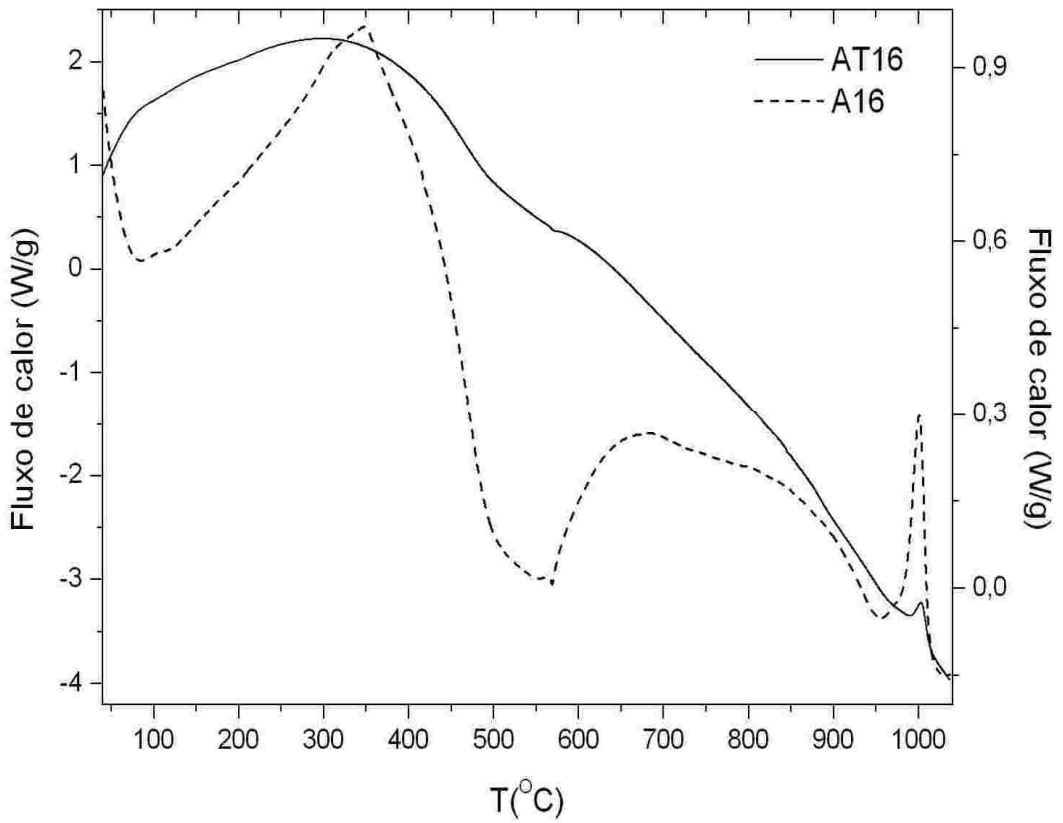
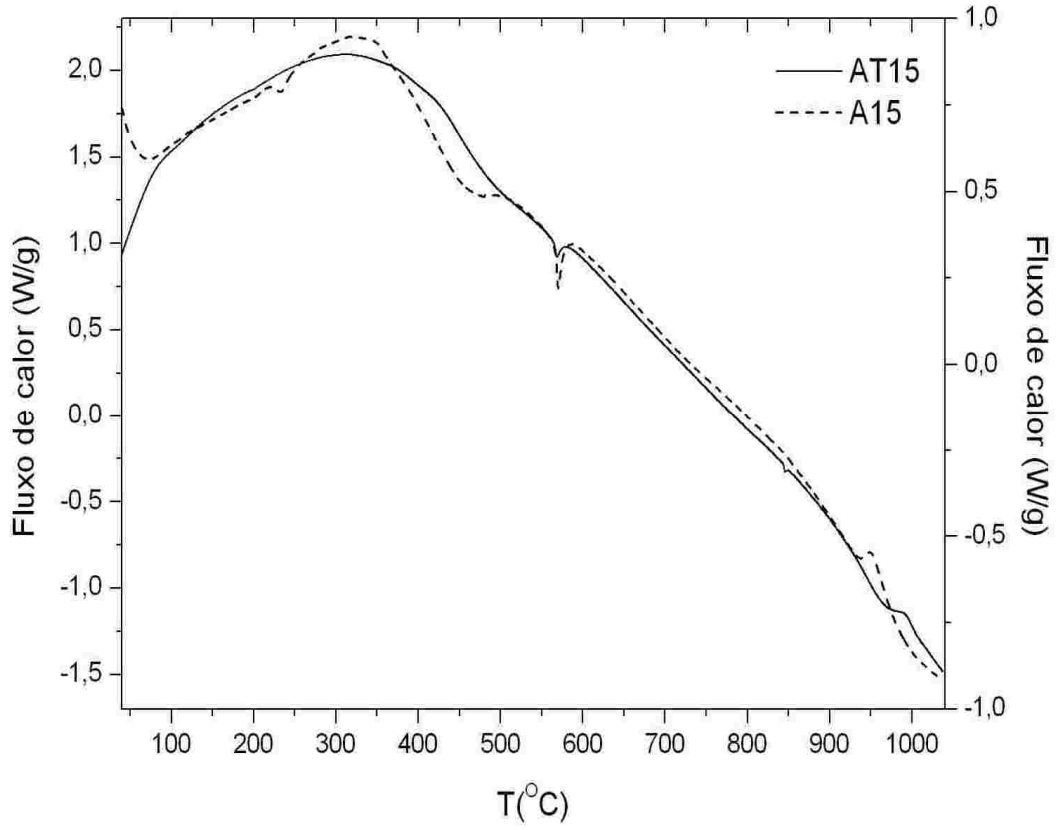
Anexo E. Curvas DSC das argilas naturais e depois de ativadas.











Anexo F. Termogramas (TGA) das argilas naturais e depois de ativadas.