



UFBA

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI**

DOUTORADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

Ariel Elder Zanini

**Seleção, Purificação e Modificação de Argilas
para Aplicação em Nano-Sistemas 1D**



**SALVADOR
2013**

Seleção, Purificação e Modificação de Argilas para Aplicação em Nano-Sistemas 1D

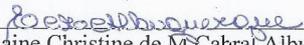
*Ariel Elder Zanini*¹

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA INDUSTRIAL.

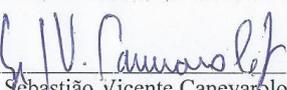
Aprovada² por:

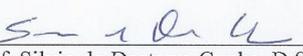

Prof. Marcelo Embiruçu de Souza, D.Sc
Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1998)
Universidade Federal da Bahia


Prof.ª Laura Hecker de Carvalho, D.Sc
Doutorado em Doctor of Science Chemistry - University of Waterloo (1985)
Universidade Federal de Campina Grande


Prof.ª Elaine Christine de M. Cabral Albuquerque, D.Sc
Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (2005)
Universidade Federal da Bahia


Prof. Edgar Nobuo Mamiya, D.Sc
Doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Católica do Rio de Janeiro (1987)
Universidade de Brasília


Prof. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior, D.Sc
Doutorado em Polymer Technology pela Loughborough Univ. Of Technology, Inglaterra (1986)
Universidade Federal de São Carlos


Prof. Silvio do Desterro Cunha, D.Sc
Doutorado em Química pela UNICAMP (1999)
Universidade Federal da Bahia

SALVADOR, BA - BRASIL

DEZEMBRO DE 2013

¹ O Mestre Ariel Zanini iniciou o seu Doutorado aos 70 anos de idade, tendo defendido esta Tese com recém-completados 75 anos. Uma experiência de determinação, obstinação, superação e, sobretudo, paixão, um grande exemplo, especialmente para os nossos jovens (esta frase foi inserida neste documento pelo orientador Marcelo Embiruçu, com autorização e consentimento do Doutor Ariel Zanini, após a defesa e aprovação da Tese).

² De acordo com o Regimento do Programa, o conjunto de orientadores tem direito a um único voto na banca de avaliação.

Z31 Zanini, Ariel Elder
Seleção, purificação e modificação de argilas para aplicação
em Nano-Sistemas 1D / Ariel Elder Zanini. – Salvador, 2013.
353 f. : il. color.

Orientadores: Prof. Marcelo Embiruçu.
Prof. Márcio Luis Ferreira Nascimento.
Profa. Laura Hecker de Carvalho.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Escola
Politécnica, 2013.

1. Argila. 2. Elutriação matricial iterativa. 3. Métodos
analíticos para argilominerais. 4. Nanotecnologia. 5.
Nanocompósitos. I. Embiruçu, Marcelo. II. Nascimento, Márcio
Luis Ferreira. III. Carvalho, Laura Hecker de. IV. Universidade
Federal da Bahia. V. Título.

CDD: 666.7

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a meus pais Emília e Arnaldo, eles me ensinaram os paradigmas do comportamento humano que me permitiram percorrer os caminhos da minha vida. Eles nunca estudaram, sem profissão, forjaram sua sabedoria na dura escola da pobreza. Agradeço a Alba e Nayla, esposa e neta porque elas me ensinaram que o câncer é duro, mas que a força e a esperança permitem sobrelevar a vida e conservar as ilusões com alegria. Agradeço a meus filhos, Sergio, Silvia e Marcelo, por terem ouvido meus dogmas e terem chegado a constituir suas famílias com dignidade e respeito. Agradeço aos consortes deles, Viviana, Pablo e Mônica, porque conservaram e ampliaram o amor filial de nossa célula social. Agradeço também o fruto do amor envolvido que nos outorgou os netos como gestão de continuidade, Rodrigo, Diego, Sofia, Regina, Nayla, Sabrina e a saudosa Lays, que num úmido dia portenho decidiui partir. Agradeço à imensa lista daqueles que têm me ensinado alguma coisa, em especial a Laura e a Marcelo porque eles também têm aberto a mim uma brecha na ortodoxia organizacional contemporânea para entrar na “Catedral do Conhecimento” e tentar devolver à sociedade o que dela tenho recebido. Agradeço também a todos os jovens colegas que me permitiram ensinar-lhes alguma coisa. Agradeço ao múltiplo e internacional conjunto de amigos que este mundo tem me dado, porque cada um deles aportou um crescimento no meu amor pelos semelhantes. Agradeço também o profundo esforço de meus inimigos em marcar e aumentar meus defeitos, muitas vezes não os enxergamos sozinhos. E, por último, um reconhecimento que inclui um infinito agradecimento, cinquenta e nove anos atrás Alba e eu nos conhecemos, e a partir desse momento nada da minha vida é meu, e sim de ambos, isto não é uma exceção.

Muito obrigado.

Com respeito à ajuda econômica do projeto agradeço à Petrobras que financiou dois anos de trabalho, comprou e instalou nossos equipamentos de raios X do PROTEC, entre outros, e que é um usuário potencial de argilas organofílicas em poços com infiltrações de águas salitrosas (visão casuística e futura do “pré-sal”). Agradeço à Braskem que doou seu reator piloto para “poli condensação em estado fundido”, o que permitiria a aplicação *in-situ* dos nanosistemas de nossa produção a polímeros, como poliamidas e poliéster, e também era detentora das matérias-primas em ambas as polimerizações. Agradeço à CBPM que nos orienta e nos ajuda a dialogar com os

produtores de bentonitas na Bahia (regionalismo). Agradeço à CBB que começa a instalação de sua fábrica em Vitória da Conquista, em especial a seu antigo diretor, Marcelo Valério Cezário, que apoiou nosso projeto e colaborou com a compra e montagem das colunas do *scale-up*, entre outras. Agradeço a importante colaboração de Laura que tem doado os equipamentos que fizeram possíveis os resultados de engenharia do trabalho. E, finalmente, a difícil tarefa de mencionar um inúmero grupo de parceiros da UFBA que nos ajudaram desde o estudo nas incertezas, Professor Ricardo Kalid, dos aspectos ecológicos das nossas propostas, Professor Asher Kiperstok, até a automação do reator piloto, Cícero Brandão e Professores Herman Lepikson e Leizer Schnitman, mostrando um magnífico sincronismo de colaboração científica desinteressada.

Dedicatória

Dedico este trabalho ao grande número de seres humanos aos quais o mundo tem negado a oportunidade de estudar, como um reconhecimento da grande perda de inteligências e engenhosidade que isto tem provocado, mas muito mais porque cada porta fechada neste campo provoca segregação.

Mensagem para aqueles que tivemos o privilégio de estudar e queremos ensinar

“A principal meta da educação é criar homens que sejam capazes de fazer **coisas novas**, não simplesmente repetir o que outras gerações já fizeram. Homens que sejam **criadores, inventores, descobridores**. A segunda meta da educação é formar mentes que estejam em condições de **criticar, verificar e não aceitar** tudo que a elas se propõe.”

Jean Piaget

“La imaginación y la experiencia van de la mano. Solas no andan”.

José Ingenieros

Resumo da Tese apresentada ao PEI/UFBA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

Seleção, Purificação e Modificação de Argilas para Aplicação em Nano-Sistemas 1D

Ariel Elder Zanini

Dezembro/2013

Orientadores: Marcelo Embiruçu

Márcio Luis Ferreira Nascimento

Laura Hecker de Carvalho

Programa: Engenharia Industrial

A nanotecnologia, e em especial os nanocompósitos, são provavelmente um dos temas mais cotados da pesquisa e literatura mundial contemporâneas. A partir do dia 29 de dezembro de 1959, quando Richard Feynman se constitui no precursor deste conceito na sua famosa palestra para a Sociedade Americana de Física (APS, *American Physics Society*) e em concomitância alguns cientistas da linha de polímeros confirmam que pequenas quantidades de nano-sistemas conseguem dar grandes benefícios a algumas propriedades da matriz polimérica, o número de pesquisas e pesquisadores se acelerara consideravelmente, motivados por esta **inovação tecnológica**. Assim, estudam e aplicam uma diversidade de materiais, tais como: nanopartículas de metais e seus óxidos, nanotubos de diversas composições e geometrias e alguns sistemas cristalinos naturais como as esmectitas, materiais que hoje constituem a família dos nanosistemas, 3D (esferas), 2D (tubos) e 1D (lamelas). A forma lamelar, matéria prima deste trabalho, se encontra na natureza em abundância, como constituinte principal das argilas bentoníticas.

O **objetivo** geral desta tese é fazer uma proposta para a seleção, a purificação e a modificação de argilas para aplicação em nano-sistemas 1D. Um dos focos do trabalho consiste em definir as diferenças entre o que a teoria propõe para as estruturas químicas destes materiais e a realidade analítica. É estudado também como os métodos industriais, geralmente, não apenas conservam as impurezas oriundas do minério mas também geram novas impureza, particularmente no processo industrial mais utilizado

que é a sodificação. Além disso, em nível de laboratório foi desenvolvido o **método** de “elutriação iterativa”, onde um sistema particulado é submetido a diferentes fluxos de solvente em colunas de diferentes diâmetros, o que permite em uma única operação conseguir diferentes seleções do material particulado. Foram desenvolvidos também **métodos** para determinar a capacidade de troca catiônica (CTC) das argilas, com uma metodologia equivalente ao processo industrial de sodificação, e que permite ter uma avaliação do excesso de reativo necessário para desalojar totalmente o cátion sódio interlamelar. Foram desenvolvidos modelos matemáticos simples para determinar a densidade na forma tactoidal e na forma de suspensões aquosas. Os **resultados** positivos das propostas permitiram transformar o processo original em um outro mais elaborado, que foi chamado de “Elutriação Matricial Iterativa”, onde determinadas colunas, denominadas “colunas-reatores”, poderiam receber materiais selecionados em outras colunas e submetê-los a processos sequenciais de transformação, o que foi objeto de um depósito de patente nacional sob protocolo BR102013016298-1. O resultado final consiste no fato de ter sido desenvolvido, e testado em *scale-up* (escala ampliada), um processo que pode ser levado à escala industrial de forma fácil e econômica. Este processo possui uma metodologia analítica de avaliação dos resultados e ferramentas de cálculo para as correções e/ou modificações do processo para qualquer material particulado, ou ainda o projeto de novas colunas para a melhoria dos processos existentes ou ampliação das ações de separação e processamento. Como **recomendações** para futuras pesquisas, sugere-se dedicar mais atenção às impurezas e suas possíveis ações indesejáveis, não só para o uso em nanotecnologia, mas também para usos como alimentação e cosméticos, entre outros. Além disso, como sequência dos trabalhos realizados, sugere-se ampliar o leque de aplicações e inovar a organofilização das esmectitas com cátions orgânicos que, além de aumentar o valor de d_{001} (distância interplanar basal), façam parte do processo de polimerização, como um iniciador ou um monômero.

Abstract of Thesis presented to PEI/EP/UFBA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

Selection, Purification and Modification of Clays for Application in 1D Nano-Systems

Ariel Elder Zanini

December/2013

Advisors: Marcelo Embiruçu
Márcio Luis Ferreira Nascimento
Laura Hecker de Carvalho

Programme: Industrial Engineering

Nanotechnology, particularly nanocomposites, are probably one of the most quoted contemporary research and literature themes worldwide. Starting on December 29th, 1959, when Richard Feynman becomes the precursor of this concept in his famous lecture to the American Physical Society (APS) and concomitantly some polymer scientists confirm that small amounts of nano-systems can provide great benefits to some properties of the polymer matrix, the number of researches and researchers had accelerated considerably, motivated by this **technological innovation**. Thus, they study and apply a variety of materials such as: nanoparticles of metals and their oxides, nanotubes of different compositions and geometries and some crystalline natural systems as smectites, materials which today constitute the family of nanosystems, 3D (spheres) 2D (tubes) and 1D (lamellae). The lamellar form, raw material for this work, is found in nature in abundance, as the main constituent of bentonite clays.

The **aim** of this Ph.D. thesis is to make a proposal for the selection, purification and modification of clays for use in 1D nano-systems . One focus of the work is to define the differences between what the theory proposes to the chemical structures of these materials and their analytical reality. Industrial methods generally not only retain the impurities originating from the mineral, but also generate new impurity, particularly in the most used industrial process, sodification, which is also studied in this work. In addition, on laboratory level the “iterative elutriation” **method** was developed, where a particulate system is subjected to different solvent flows in columns with varying

diameters, which allows in a single operation getting different selections of the particulate material. **Methods** to determine the cation exchange capacity (CEC) of the clay were also developed with a method equivalent to the sodification industrial process, which gives an evaluation of the excess of reagent needed to fully displace the interlamellar sodium cation. Simple mathematical models have been developed to determine the density in the tactoidal form and also the density of aqueous suspensions. The positive **results** of the proposals allowed transforming the original process into another more elaborate, which was called “Iterative Matrix Elutriation”, where certain columns, called “reactor-columns” could receive materials selected in other columns and subjecting them to sequential transformation processes, which was the subject of a national patent deposit under protocol BR102013016298-1. The final result is the fact that it was developed, and scale-up tested, a process that can easily and cost effectively be taken on an industrial scale. This process has a set of analytical methods for evaluation of results, and calculation tools for corrections and/or modifications of the process for any particulate material, or the design of new columns to the improvement of existing processes or additional separation and processing operations. As **recommendations** for future research, it is suggested paying more attention to clay impurities and their possible undesirable actions, not only for use in nanotechnology but also for use in food and cosmetic applications, among others. Moreover, continuing the work carried out here, it is suggested to expand the range of its applications and innovate the organophilization of smectites with organic cations that, in addition to increasing the value of d_{001} (basal interplanar distance), take part of the polymerization process, such as a initiator or a monomer.

Índice

Capítulo I. Introdução

I.1. MOTIVAÇÃO E IMPORTÂNCIA	3
I.2. OS OBJETIVOS DO TRABALHO REALIZADO	3
I.3. A ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO, UMA BREVE DESCRIÇÃO DO CONTEÚDO DOS CAPÍTULOS E SUA INTER-RELAÇÃO	5
I.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	8

Capítulo II. Uma Revisão sobre Seleção, Purificação e Caracterização de Argilas Bentoníticas

II.1. INTRODUÇÃO	11
II.1.1. CLASSIFICAÇÃO DAS ARGILAS BENTONÍTICAS	17
II.1.2. UMA PESQUISA NA BIBLIOGRAFIA DISPONÍVEL DA LITERATURA	23
II.2. MÉTODOS DE SELEÇÃO, PURIFICAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO DE ARGILAS EM SISTEMAS ORGANOFÍLICOS E SUA COMPATIBILIDADE COM DIFERENTES TIPOS DE POLÍMEROS	25
II.2.1. PURIFICAÇÃO E INTERCALAÇÃO DE ARGILAS	29
II.2.1.1. PURIFICAÇÃO DE ARGILAS	29
II.2.1.2. INTERCALAÇÃO DE CÁTIOS ORGÂNICOS EM ARGILAS	33
II.2.2. NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA	38
II.2.2.1. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	39
II.2.2.2. CLASSIFICAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	40
II.2.2.3. PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA	41
II.3. ESTUDO DAS IMPUREZAS NO USO COMO NANOSISTEMAS (MODIFICAÇÃO DA COR DOS POLÍMEROS, PERDA DA TRANSPARÊNCIA E DEGRADAÇÕES)	42
II.4. MERCADO BRASILEIRO DE ARGILAS PARA O USO EM	46

NANOCOMPÓSITOS E SEUS PROGNÓSTICOS DE EXPANSÃO	
II.4.1. PRODUÇÃO E RESERVAS DE BENTONITA	47
II.4.2. MERCADO CONSUMIDOR	49
II.4.3. RELAÇÕES COMERCIAIS DE CONSUMO	50
II.4.4. NANOCOMPÓSITOS	51
II.4.5. APLICABILIDADE DOS NANOCOMPÓSITOS DE NYLON E OUTROS POLÍMEROS NA INDÚSTRIA (PETROQUÍMICA, DE GÁS NATURAL, ETC.)	52
II.5. CONCLUSÕES	53
II.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
Capítulo III. Considerações sobre as Fórmulas Ideais das Esmectitas e a Composição Real das Bentonitas para a Inferência da Pureza Necessária para suas Aplicações	
III.1. INTRODUÇÃO	85
III.2. ESMECTITAS E SUAS FÓRMULAS IDEAIS DE ESTRUTURA QUÍMICA	86
III.2.1. ESMECTITAS DIOCTAÉDRICAS	86
III.2.1.1. PIROFILITA	86
III.2.1.2. BEIDILITA SÓDICA	87
III.2.1.3. NONTRONITA SÓDICA	87
III.2.1.4. VOLCONSCOITA SÓDICA	87
III.2.1.5. MONTMORILONITA SÓDICA	87
III.2.2. ESMECTITAS TRIOCTAÉDRICAS	88
III.2.2.1. TALCO	88
III.2.2.2. SAPONITA SÓDICA	88
III.2.2.3. SAUCONITA SÓDICA	88
III.2.2.4. HECTORITA SÓDICA	88
III.2.2.5. ESTEVENSITA SÓDICA	89
III.2.3. OUTRAS OBSERVAÇÕES	89
III.3. ESMECTITAS: PROPRIEDADES QUE IMPULSIONARAM SUA APLICABILIDADE HISTÓRICA E CUIDADOS PARA SATISFAZER A REALIDADE ATUAL	91
III.3.1. VALORES TEÓRICOS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA EXPRESSA COMO PORCENTAGEM DE ÓXIDOS DE CADA ÁTOMO	92

CONSTITUTIVO RELACIONADOS COM A CTC (CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA)	
III.3.2. ALGUNS RESULTADOS EXPERIMENTAIS EM CONTRAPONTO AOS RESULTADOS TEÓRICOS	96
III.4. CONCLUSÕES	98
III.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
Capítulo IV. Argilas para Uso em Nanotecnologia: Impactos dos Processos Industriais ou de Laboratório na Especificação de Impurezas	
IV.1. INTRODUÇÃO	102
IV.2. MATERIAIS E MÉTODOS	106
IV.2.1. PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO	106
IV.2.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	108
IV.2.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (EDX)	109
IV.2.4. ESTRUTURA CRISTALINA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	111
IV.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	111
IV.3.1. ARGILAS ACIDIFICADAS	111
IV.3.2. ARGILAS SODIFICADAS COM CARBONATO DE SÓDIO	113
IV.3.2.1. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS	113
IV.4. CONCLUSÕES	119
IV.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
Capítulo V. Bentonitas Brasileiras: Propostas de Seleção, Purificação e Industrialização com Qualidade para Aplicações em Nanotecnologia	
V.1. INTRODUÇÃO	125
V.2. MATERIAIS E MÉTODOS	130
V.2.1. CALIBRAÇÃO DO SISTEMA IMPULSOR DO FLUIDO	130
V.2.2. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ELUTRIAÇÃO	131
V.2.3. ATRIÇÃO DAS AMOSTRAS	132
V.2.4. ELUTRIAÇÃO DAS AMOSTRAS	132
V.2.5. MÉTODOS DE VERIFICAÇÃO E CONTROLE DO PROCESSO	133
V.2.5.1. COMPROVAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA E DETERMINAÇÃO DA VAZÃO IDEAL	133

V.2.5.2. COMPROVAÇÃO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS NAS FRAÇÕES ELUTRIADAS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	133
V.2.5.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCENCIA DE RAIOS-X	134
V.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	134
V.3.1. COMPROVAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA E DETERMINAÇÃO DA VAZÃO IDEAL	134
V.3.2. COMPROVAÇÃO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS NAS FRAÇÕES ELUTRIADAS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	135
V.3.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCENCIA DE RAIOS X POR EDX	136
V.4. CONCLUSÕES	137
V.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138

Capítulo VI. Capacidade de Troca Catiônica: Avaliação de Metodologias e Proposta de Determinação de Sódio Intercalado em Argilas Carbonatadas por Absorção Atômica

VI.1. INTRODUÇÃO	141
VI.2. ALGUMAS PROPOSTAS DE METODOLOGIA E SUAS DIFICULDADES	144
VI.3. MATERIAIS E MÉTODOS	153
VI.3.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	153
VI.3.2. FUNDAMENTOS DA PROPOSTA METODOLÓGICA	153
VI.3.3. O MÉTODO E O PROCEDIMENTO ANALÍTICO	156
VI.3.4. PROCEDIMENTO OPERACIONAL	157
VI.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	159
VI.4.1. COMPROVAÇÃO DA SUBSTITUIÇÃO CATIÔNICA	159
VI.5. CONCLUSÕES	161
VI.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	162

Capítulo VII. Procedimento de Caracterização do Teor de Sódio por Fotometria de Chama em Argilominerais Baianos

VII.1. INTRODUÇÃO	165
-------------------	-----

VII.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	167
VII.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	169
VII.3.1. CALIBRAÇÃO DO FOTÔMETRO DE CHAMA	169
VII.3.2. ANÁLISE DO TEOR DE SÓDIO EM ARGILAS BENTONÍICAS INDUSTRIALIZADAS	171
VII.4. CONCLUSÕES	173
VII.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	173

Capítulo VIII. Métodos para a Determinação da Densidade de Argilas Esmectíticas em Suspensão

VIII.1. INTRODUÇÃO	177
VIII.2. MATERIAIS E MÉTODOS	181
VIII.2.1. MATERIAIS	181
VIII.2.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	181
VIII.2.3. CALIBRAÇÃO DOS MATRAZES VOLUMÉTRICOS	181
VIII.2.4. DENSIDADE DAS ARGILAS POR PICNOMETRIA	181
VIII.2.5. ESTRUTURA CRISTALINA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	182
VIII.2.6. METODOLOGIA DE CÁLCULO PARA A DENSIDADE DA FRAÇÃO TACTÓIDE DA BENTONITA	182
VIII.2.7. ENCHIMENTO DE FOSTER	185
VIII.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	187
VIII.3.1. DENSIDADE DA ARGILA NA FORMA TACTOIDAL USANDO O MODELO	187
VIII.3.2. DENSIDADE USANDO PICNOMETRIA	190
VIII.3.3. DENSIDADE USANDO O VOLUME DE FOSTER	192
VIII.4. CONCLUSÕES	195
VIII.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	196

Capítulo IX. Elutrição Matricial Iterativa

IX.1. INTRODUÇÃO	199
IX.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E CONCEITUAIS DO DESENVOLVIMENTO	203
IX.3. MATERIAIS E MÉTODOS	209
IX.3.1. MATERIAIS EMPREGADOS	211

IX.3.2. PROCEDIMENTO DE ELUTRIAÇÃO	212
IX.3.3. MÉTODOS ANALÍTICOS	213
IX.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	214
IX.4.1. ESTUDO DE CASO OU EXEMPLO 1	214
IX.4.2. ESTUDO DE CASO OU EXEMPLO 2	221
IX.5. CONCLUSÕES	225
IX.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	226
Capítulo X. Conclusões e Sugestões	
X.1. COMENTÁRIOS FINAIS	230
X.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	231
X.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	233
Anexo A. Distribuição da Bibliografia Pesquisada por Tema do Projeto	
	235
Anexo B. Distribuição da Bibliografia Pesquisada por Assunto	
	284

Lista de Figuras

Figura II.1. Representação esquemática da sobreposição de camadas do argilomineral do tipo montmorilonita.	20
Figura II.2. Distribuição da bibliografia pesquisada nesta tese por assunto conforme dados apresentados nos anexos A e B (bibliografias encontradas no período entre 1980-2008).	25
Figura II.3. Fluxograma de preparação de argilas organofílicas com sais de amônio quaternários (Araujo, 2008).	37
Figura II.4. Projeção do consumo mundial de nanocompósitos: a curva consiste apenas num guia de olhos.	47
Figura II.5. Prospecção do mercado de nanocompósitos (Braskem).	52
Figura IV.1. Representação das estruturas cristalina e química da montmorilonita, mostrando a substituição isomórfica de um alumínio por magnésio no conjunto octaédrico: cada tetraedro encontra-se ocupado por um silício.	103
Figura IV.2. Difratomogramas de uma argila bentonítica <i>in natura</i> e acidificada (esquerda) e da mesma argila acidificada e sodificada (direita).	112
Figura IV.3. Efeito da sodificação (teste de inchamento de Foster) aplicado à argila na sua tixotropia: dispersão da argila <i>in natura</i> (esquerda); e dispersão da argila sódica (direita).	119
Figura V.1. Esquema simplificado da planta piloto instalada para elutriação.	129
Figura V.2. Distribuição granulométrica das partículas elutriadas.	135
Figura V.3. Difrátograma de raios X: purificação obtida nas colunas 1 e 4.	136
Figura V.4. Difrátograma de raios X: purificação em amostras sodificadas com diferentes reativos.	136
Figura VI.1. Valores dos desvios das cargas em função dos percentuais de massa de cada arranjo da Tabela VI.3.	151
Figura VII.1. Valores médios e desvio-padrão da leitura do fotômetro de chama	170

- (Tabela VII.1) e curva de calibração para análise do teor de sódio.
- Figura VIII.1. Estrutura lamelar idealizada de três vezes a meia cela de um filossilicato trimórfico di-octaédrico “2:1” originado de uma pirofilita $[Al_2(OH)_2(Si_4O_{10})]_3$. 178
- Figura VIII.2. Justaposição de duas lamelas em um tactóide na estrutura ideal de uma montmorilonita e as principais definições dimensionais. 179
- Figura VIII.3. Alternativas prováveis de agregação para argilas esmectíticas (Utracki, 2004). 180
- Figura VIII.4. Perfil topográfico de uma superfície sem impurezas da lamela e algumas impurezas em superfícies próximas registradas em uma argila comercial (Utracki *et al.*, 2011). 184
- Figura VIII.5. Curvas de densidade e de percentual de água dos valores registrados na Tabela VIII.2. 190
- Figura VIII.6. Diferença volumétrica de uma mesma argila (o volume aumentou seis vezes, ou seja, 500%): a da esquerda na sua forma alcalina terrosa (6 ml, densidade $1,248 \text{ g/cm}^3$); e a direita na sua forma sódica (36 ml, densidade $1,039 \text{ g/cm}^3$). 193
- Figura VIII.7. Existência de colóides no líquido sobrenadante à suspensão: argila sódica em forma industrial, sem purificar por elutriação. 193
- Figura VIII.8. Representação da terceira coluna da planta piloto PROTEC, “CR3” (ver Capítulo IX): à esquerda, a suspensão ainda com o fluxo de água; à direita, com o fluxo interrompido e com um repouso de 24 horas. 194
- Figura IX.1. Esquema de um sistema matricial iterativo do tipo $(m,n) = (2,4)$, isto é, com 2 linhas de CR acoplados em 4 colunas, identificadas individualmente pela notação [1,1], [1,2], [1,3], etc. 204
- Figura IX.2. Diagrama esquemático (esquerda) de um sistema matricial iterativo simples, do tipo $(m,n) = (0,1)$, isto é, com uma única CR, identificada como elemento [0,1]; e uma das colunas projetadas e testadas em laboratório (direita). 214
- Figura IX.3. Alguns resultados da análise de distribuição granulométrica de amostras de argila (números 3, 5, 6, 10) para vazões médias no elutriador de 15,91, 16,63, 16,1 e 20,54 g/min (margem de erro de 217

aproximadamente $\pm 0,50$ g/min), onde prevaleceram distribuições monomodais para as menores vazões, referentes ao “Estudo de Caso ou Exemplo 1”.

Figura IX.4. Comportamento da lei de Stokes considerando o diâmetro médio das partículas analisadas a partir da Tabela IX.1, utilizando duas colunas de elutriação distintas (menor: •; maior: ◇): a linha corresponde à expectativa teórica da Equação (IX.4) considerando dados experimentais disponíveis em literatura (Zanini, 2008). 219

Figura IX.5. Resultados das análises em DRX de bentonita elutriada e seu respectivo resíduo (vazão de elutriação de 0,0927 cm/s, conforme Tabela IX.1 do “Estudo de Caso ou Exemplo 1”): através dessas análises, foi possível perceber as diferenças estruturais de ambas argilas, indicadas pelas fases majoritárias presentes [M (montmorilonita); C (caulinita); Q (quartzo)]. 220

Figura IX.6. Diagrama esquemático (esquerda) de um sistema matricial iterativo do tipo $(m,n) = (1,4)$, isto é, com apenas uma linha de quatro CR, identificadas individualmente pela notação [1,1], [1,2], [1,3] e [1,4]; é possível notar a separação das partículas por elutriação coluna a coluna (direita), mostrando a interrupção do fluxo, que permite a decantação de material sobre a placa porosa, registrando uma diferenciação cromática em camadas, como resultado do ordenamento diametral. 221

Figura IX.7. Alguns resultados da análise de distribuição granulométrica de amostras de argila (números 7, 13 e 15) para vazões médias em um mesmo elutriador de 20,12, 137,80; e 247,23 g/min (margem de erro de aproximadamente $\pm 0,50$ g/min): percebe-se que houve predominância de distribuições bimodais para os maiores fluxos. 224

Lista de Tabelas

Tabela II.1. Classificação das esmectitas segundo suas características estruturais e composição química ($x = 0,333$ por cada meia célula; e cada meia célula contém 4 Si)	21
Tabela II.2. Classificação das esmectitas da Tabela II.1 na posição relativa com os grupos mineralógicos semelhantes (Romero & Barrios, 2001)	21
Tabela II.3. Principais produtores / fornecedores nacionais de argilas bentoníticas [modificada de Coelho & Cabral-Junior (2010)]	27
Tabela II.4. Produção e reservas de bentonita no mundo	48
Tabela II.5. Reservas de bentonita no Brasil	49
Tabela II.6. Produção, importação, exportação, consumo aparente e preços médios de bentonita no Brasil	51
Tabela III.1. Valores percentuais de cada cátion que ocupa as galerias expressos em função das cargas e das respectivas massas	90
Tabela III.2. Valores teóricos dos parâmetros que seriam obtidos a partir de análises idealizadas de fluorescência de raios X por EDX e CTC para seis propostas ideais como orientação no entendimento destes resultados	95
Tabela III.3. Valores reais dos parâmetros que foram obtidos para amostras de bentonitas comercializadas no Brasil, na Argentina e nos Estados Unidos	97
Tabela III.4. Valores reais de 10 elementos obtidos pelo método extrativo de lavagem de amostras comercializadas no Brasil (por não terem sido encontradas referências toxicológicas nos produtores, considerou-se pertinente não divulgar os nomes comerciais dos mesmos)	97
Tabela IV.1. Resultados experimentais da modificação da composição química da argila pela ação do ácido clorídrico	113
Tabela IV.2. Massa molar e CTC de moléculas de esmectitas sódicas, cálcicas e magnésicas	114
Tabela IV.3. Composição policatiônica hipotética e as contribuições individuais de seus componentes	114
Tabela IV.4. Composição e CTC resultantes da sodificação de 100 g da argila	115

hipotética da Tabela IV.3, utilizando carbonato de sódio em excesso de 5%	
Tabela IV.5. Impurezas (compostos químicos que não se configuram como sistemas nanométricos lamelares “1D”) da argila hipotética da Tabela IV.3, após a sodificação, que foram agregadas ou geradas pelos quantitativos da Tabela IV.6	116
Tabela IV.6. Casos limite de geração de impurezas no processo de sodificação de argilas policatiônicas sódicas, cálcicas e magnésicas	117
Tabela IV.7. Resultados de EDX deste trabalho para amostras de argila <i>in natura</i> e de argila sodificada pelo processo industrial corrigindo a diluição da massa segundo os valores de EDX do SiO ₂	119
Tabela V.1. Exemplos de esmectitas oriundas de pirofilita e talco: substituição isomórfica tanto nos tetraedros como nos octaedros e cargas neutralizadas pelo cátion sódio	127
Tabela V.2. Valores obtidos na calibração da bomba submersa usando o <i>set-point</i> da válvula	131
Tabela V.3. Valores da velocidade linear em cada coluna obtida para o <i>set-point</i> 3 (vazão de 122,11 g/min de água a 26 °C D = 0,9968 g/cm ³)	131
Tabela V.4. Valores obtidos por EDX para argilas <i>in natura</i> e sodificadas com Na ₂ CO ₃ (todas elutriadas e secas a 105 °C, e peneiradas em malha 100)	137
Tabela VI.1. Alguns exemplos das cargas da metade da cela unitária geradas pela substituição isomórfica para sistemas T:O:T dioctaédricos derivados da pirofilita e trioctaédricos derivados do talco (Romero & Barrios, 2001)	141
Tabela VI.2. Resultados de fluorescência de raios X por EDX, feita pela CBB, de diversas amostras de bentonitas de diferentes origens mostrando, em negrito, metais que não se encontram na fórmula da Na-MMT	146
Tabela VI.3. Balanço das cargas e quantificação mássica da cela proposta por Olphen & Fripiat (1979) e van Olphen (1992) e a cela mono-iônica como resultado das frações de átomos encontrados na Fórmula (VI.8)	150
Tabela VI.4. Valores de CTC calculados a partir dos diferentes arranjos e o peso da estrutura proposta na Fórmula (VI.8) igual a 1118,31 g/mol	152
Tabela VI.5. Avaliação do excesso necessário do cátion deslocador pela	160

determinação da molaridade da solução do agente sodificante (0,08 M – Na ₂ CO ₃)	
Tabela VI.6. Resultados obtidos para argila da jazida de Serra do Vital, Vitória da Conquista, Bahia	161
Tabela VII.1. Resultado da calibração da leitura do fotômetro de chama (valores em ppm)	169
Tabela VII.2. Resultados encontrados por fotometria de chama em quatro amostras de um lote industrial de bentonita sodificada	173
Tabela VIII.1. Resultados de densidade dos tactóides obtidos com as equações propostas e comparados com os valores encontrados na literatura aberta	188
Tabela VIII.2. Valores calculados (densidade e percentual de água) e experimentais (d_{001})	189
Tabela VIII.3. Exemplo da determinação da densidade das argilas (picnometria e modelo)	191
Tabela VIII.4. Exemplo de calibração dos matrizes aforados usados	191
Tabela VIII.5. Dados para densidade usando o volume de Foster (Figura VIII.8)	194
Tabela IX.1. Valores experimentais da vazão calibrada na coluna de elutriação, a correspondente velocidade terminal U_t [Equação (IX.4)] e os valores de distribuição de tamanho de partícula obtidos experimentalmente referente aos dados do “Estudo de Caso ou Exemplo 1”: a incerteza na vazão média foi estimada em $\pm 0,50$ g/min; e o erro na velocidade terminal em $\pm 0,00005$ cm/s; símbolo (*) indica medida repetida	215
Tabela IX.2. Valores obtidos na calibração referente ao “Estudo de Caso ou Exemplo 2”, sendo que o indicador do seletor da válvula (<i>set-point</i>) 3 foi usado para elutrir os materiais: experimento realizado a temperatura ambiente	222
Tabela IX.3. Valores da velocidade linear em cada coluna obtida para o indicador do seletor da válvula (<i>set-point</i>) 3, referente ao “Estudo de Caso ou Exemplo 2”	222

CAPÍTULO I

Capítulo I. Introdução

RESUMO

Qualquer pesquisa da **Engenharia Industrial** deve estar atrelada a quatro paradigmas, são eles: identificação de **oportunidades**; **inovação** tecnológica; projetos **estratégicos**; e desenvolvimento de **competências**. Eles constituem o magma do sucesso nos campos **social, político e econômico** do **sistema comunitário** destinado a recebê-la. A junção das **ideias** com o **esforço** transforma as pesquisas em **projetos** e estes em **processos**, enriquecendo a geratriz da economia que é a **fonte de trabalho**. Os **cânones da arte** e da **ciência** são os mesmos e **eternos** “ideia, esforço, resultados”, mas os resultados da arte **umentam** seu valor com o passar do tempo, e os resultados da ciência aplicada **perdem** seu valor com o passar do tempo e devem ser adaptados, renovados, inovados, talvez porque os resultados da arte são **admirados** e os resultados da ciência são **usados**. É aqui que nasce a **motivação** do pesquisador e a Engenharia Industrial assume a responsabilidade de usar as ferramentas da ciência para assegurar um futuro diferente, renovado, onde o conforto e o beneficiamento do homem cresçam a cada dia.

Assim tem acontecido com as argilas, que acompanharam a evolução do homem na sua arte e na sua tecnologia, sempre com um destaque de aplicabilidade, e hoje, com um campo inovador como é a nanotecnologia, se faz necessário prepará-las para o desafio desta nova aplicação.

O **objetivo** deste capítulo é mostrar as ferramentas para plasmar as ideias deste projeto em resultados, desde as ideias preliminares até o pedido de patente de invenção do processo desenvolvido, e as diferentes etapas envolvidas na evolução dos trabalhos. São documentados também os **métodos** e seus **resultados**, com as devidas considerações de dificuldades encontradas, sem deixar de **alertar** sobre os detalhes necessários que diferenciam um **minério** de uma **matéria-prima** com características para ser usada em nanotecnologia.

Conclusões e **recomendações**, acompanhadas das respectivas discussões, configuram a importância deste trabalho e o objetivo geral desta tese, que está

comprometida com a autonomia produtiva do Brasil, usando propostas ecologicamente corretas.

PALAVRAS-CHAVE

Inovação, Engenharia Industrial, projetos estratégicos, identificação de oportunidades, desenvolvimento de competências, autonomia produtiva, elutriação matricial iterativa.

I.1. MOTIVAÇÃO E IMPORTÂNCIA

O projeto “Seleção, Purificação e Modificação de Argilas para Aplicação em Nano-Sistemas 1D” trazia **motivação** através de uma vasta gama de detalhes, desde o início de sua realização. O prognóstico de consumo das argilas organofílicas com qualidade para nanotecnologia era, e é, surpreendente. As **jazidas** de minérios no Brasil eram e são **abundantes**, com qualidades para serem exportadas, como acontece na atualidade. As patentes mostravam poucas propostas de purificação eficiente, e muitas literaturas definiam necessidades e apresentavam fracassos de qualidade com estas purificações. O alto custo dos processos de purificação até aqui existentes indicavam interessantes **oportunidades**. A literatura mostrava poucos trabalhos que se preocupavam com esta necessidade de **pureza**, ou então apresentava propostas extremamente **caras** e sem possibilidades de serem transformadas em processos **industriais** capazes de atender as **demandas**. A proposta subjacente a este projeto, de alocar o processo de seleção, purificação e transformação na jazida, incrementaria a **mão-de-obra profissional** e especializada neste seguimento industrial. Tudo isto convalidava este projeto como **estratégico, inovador**, e descortinava uma interessante **oportunidade** nos planos nacional e internacional, que permitiria desenvolver **competências** e possibilidade de **autonomia** neste campo ao Brasil, com possibilidade de **aplicação** em todas as **regiões** onde existem jazidas bentoníticas. A **importância** do projeto sustentava-se nos mesmos tópicos que definiam a sua motivação, mas o complemento essencial da insistência nesta temática foi uma entrevista com o Eminent Professor L. A. Utracki, quando ele levantava as dificuldades de conseguir argilas com elevada pureza, e a lembrança desta entrevista é um alento com o sucesso desta proposta, e este sucesso é uma convocação a conseguir algum interessado no Brasil para seguir na pesquisa de argilas sintéticas, já que as colocações do Professor Utracki mostravam uma preocupação e uma deficiência de atendimento às necessidades dos mercados, naquele momento a nível mundial. Com estas considerações o que restava era **aplicar esforços**.

I.2. OS OBJETIVOS DO TRABALHO REALIZADO

O **objetivo geral** desta tese é desenvolver um processo com possibilidades de ser aplicado em escala industrial, e que permita aplicar múltiplas ações sobre o minério que consigam sua **seleção, purificação e transformação**, tudo isto em uma forma

sustentável, tanto no que se refere ao aspecto de custo como no aspecto ecológico, sem esquecer-se do beneficiamento regional, a geração de mão de obra e o uso de matérias primas nacionais.

Com o objetivo geral delineado, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

1. Estudar na forma mais detalhada possível a literatura resultante das pesquisas nacionais e internacionais;
2. Listar as suas **abordagens** e os seus **resultados** com duas **motivações**: a primeira, “Planilha de verificação das pesquisas bibliográficas **por tema** do projeto” (ver Anexo A), e segunda, “Planilha de verificação das pesquisas bibliográficas **por assunto**” (ver Anexo B), o que permitiria avaliar as tendências da literatura e a orientação a ser dada aos nossos a serem empreendidos neste projeto (ver Capítulo II);
3. Desenvolver estudos **teóricos** e **práticos** que servissem de orientação a este trabalho e de alerta aos demais pesquisadores sobre as impurezas que estão sendo desconsideradas em um número muito grande de trabalhos, tentando colocar em forma clara as futuras consequências nas propriedades dos nanocompósitos, e fundamentalmente em propriedades não avaliadas nas pesquisas (ver Capítulos III e IV);
4. Criar a metodologia analítica necessária para atender as pesquisas aqui desenvolvidas, pensando no controle da produção em forma econômica, com métodos que tenham pequena incerteza e que de alguma forma estejam relacionadas com as proposta industriais (ver Capítulos VI, VII e VIII);
5. Configurar a modelagem de todas as expressões necessárias para o processo de elutriação, em especial os parâmetros nela usados (ver Capítulos VIII e IX);
6. Levar a elutriação, processo que o PROTEC-UFBA já vinha usando no passado, a uma forma mais eficiente e inovadora, pela aplicação de diferentes colunas em forma iterativa, com aumento da eficiência na seleção e separação de diferentes granulometrias para um mesmo sistema de impulsão do fluido, e com todos os detalhes de sua aplicabilidades à escala industrial (ver Capítulos V e IX);
7. Dar à elutriação iterativa uma configuração matricial, onde colunas sequenciais permitem diferentes separações, e colunas em fileiras possibilitam processos de

transformação, com o que foi constituído o processo de “Elutriação Matricial Iterativa”, que é aqui considerado a serendipidade do projeto (ver Capítulo IX);

8. Tramitar patentes do processo e da melhoria do sistema de dispersão das argilas, até aqui guardada em sigilo (ver Capítulo IX).

I.3. A ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO, UMA BREVE DESCRIÇÃO DO CONTEÚDO DOS CAPÍTULOS E SUA INTER-RELAÇÃO

Esta tese está dividida em dez capítulos, contando com esta introdução, e mais dois anexos. Em todo o texto, algumas palavras estrangeiras de difícil tradução e/ou de uso consagrado foram mantidas em sua forma original em tipo itálico, sendo colocado, na primeira aparição, o seu significado em língua portuguesa.

A pesquisa bibliográfica foi especificamente tratada no Capítulo II para posteriormente ser distribuída ao longo de todo o texto da tese, segundo o conteúdo referente a cada capítulo, como referência concordante ou discordante das abordagens. Cada capítulo abre-se com um resumo, sendo o seu conteúdo pragmático em relação aos objetivos específicos. Em geral, introdução, materiais, métodos, resultados, conclusões e referências bibliográficas completam o conteúdo de cada capítulo.

O Capítulo I, que é o presente capítulo, oferece, como seu nome o infere, uma entrada ao conteúdo do projeto, sendo necessário também no seu conteúdo descrever a inter-relação existente entre os outros capítulos e as ideias que motivaram sua elaboração, que podem estar tácitas no conteúdo, mas acredita-se ser necessário explicitá-las.

O Capítulo II tinha um objetivo principal que consistia em observar e medir a situação no mundo da literatura em relação a esta proposta, avaliar o conteúdo de inovação da proposta, escolher rotas com êxito comprovado ou evitar caminhos de insucesso. Como exemplo, é possível citar que nenhum autor tinha descrito a utilização da água oclusa nas galerias das esmectitas para abertura do anel de caprolactama na polimerização de PA-6 (PoliAmida 6), nem protonizar a caprolactama para organofilizar argilas, entre outras idéias e possibilidades, que formavam parte da original e ambiciosa proposta, que o tempo não permitiu concretizar totalmente, mas que constituem parte do conteúdo de propostas futuras do Capítulo X.

A pesquisa bibliográfica realizada mostrava uma coincidência dos autores nas propostas das fórmulas das esmectitas, mas os resultados das análises químicas

realizadas por diversos autores e diferentes métodos em nada concordavam com as propostas para as esmectitas, e isto foi alvo de análise no O Capítulo III. Alguns autores indicavam que as próprias esmectitas diferiam das fórmulas, o que mostrava a necessidade de se investigar sobre impurezas e composição química, porque os seus diversos usos permitiam pensar que esmectitas com diferentes composições poderão apresentar diferentes resultados. Usar em alimentos um mineral que apresenta bário, cromo ou chumbo não é muito recomendável. Na realidade, alertar sobre esta falta de preocupação genérica nas literaturas que foram abordadas foi tomado como um compromisso.

Convencidos pela literatura e aconselhados por especialistas como Utracki sobre a necessidade de purificar as bentonitas, os processos industriais no Brasil e na literatura foram estudados, concluindo-se que a única purificação de uma argila bentonítica era a peneiração para eliminar pedras que poderiam comprometer as máquinas envolvidas na transformação. Pior ainda, a modificação catiônica dos diversos *grades* (tipos) era feita com carbonato de sódio, sem lavagem posterior, o que permite que excesso de reativos fiquem como novas impurezas e os carbonatos dos metais alcalino terrosos gerem precipitados impossíveis de serem eliminados mesmo com lavagem. Isto não desabona as argilas para os usos gerais delas, mas alguns setores correm risco se as usarem, e a nanotecnologia é um destes setores em risco. As argilas acidificadas tinham o processo industrial de lavagem, mas não serviriam para a nanotecnologia. Todos estes empecilhos são alertados no Capítulo IV, que comprova em forma teórica e prática os riscos desta falta de purificação.

No Capítulo V é feita uma proposta de inovação em relação ao método de elutriação proposto por Zanini (2008), através da incorporação de várias colunas de diâmetros diferentes, colocadas em série, onde uma mesma vazão do fluido terá diferentes efeitos de separação. Outra inovação consistiu em usar um aspessor com efeito Venturi, com o qual evita-se as aglomerações da suspensão processada. As separações ganharam uma eficiência tal que foram obtidas distribuições de tamanho de partícula monomodais, a despeito da bimodalidade das argilas tratadas, tendo sido também conseguido regular o desvio do valor médio das partículas em relação ao seus valores máximo e mínimo. Outro bom resultado foi conseguir separar partículas de quartzo de amostras em que a sensibilidade do DRX não conseguia detectar, bem como a eliminação dos contaminantes solúveis, que são dissolvidos pelo fluido.

A definição da CTC (Capacidade de Troca Catiônica) de uma bentonita é importante por quantificar a fração emectítica de uma bentonita. Por tal motivo, a proposta do Capítulo VI consiste em usar o método industrial mais generalizado nesta operação, que é a sodificação com carbonato de sódio. O texto esclarece quais são os fatores que podem dar resultados maiores ou menores do que os esperados, e mostra, de forma simples, como determinar o excesso de reativo analítico para evitar resultados erráticos. Aqui é recomendado conhecer as incertezas da metodologia de medição e a comprovação da situação de equilíbrio na reação reversível de modificação catiônica, qualquer que seja o método empregado.

As argilas Brasileiras são policatiônicas, apresentando a presença de sódio em raras e em muito baixas concentrações, sendo necessárias sodificá-las, já que a maioria das aplicações industriais exigem as características das argilas sódicas. Assim, é necessário dispor de um método analítico que possa avaliar a eficiência desta transformação. Este é exatamente o objetivo do Capítulo VII, onde é desenvolvido um método simples, rápido e econômico para a determinação da concentração de sódio nas argilas, através de fotometria de chama, tendo sido obtidos resultados satisfatórios, podendo ser usado no controle de processos industriais ou em plantas piloto.

Para o sucesso do processo de elutriação, a correta determinação da densidade das partículas tem extrema importância. Para isto foi desenvolvida no Capítulo VIII uma metodologia usando a regra das misturas, expressa em modelos simples que permitem obter as densidades de suspensões de argilas, tendo sido comprovada a sua aplicação em situações complexas como é o caso do processo de elutriação. Os valores obtidos atendem perfeitamente a aplicação da lei de Stokes modificada, o que tem sido uma importante ferramenta operacional e de projeto, permitindo definir o diâmetro das colunas e/ou as suas condições de operação.

No Capítulo IX a elutriação sofre mais uma inovação, ao ser adotada uma configuração matricial em que as “colunas”, anteriormente denominadas “elutriadores” e aqui denominadas de “colunas-reatores” (“CRn”), em forma iterativa, constituem um processo contínuo de separação em fileiras. Desta forma, um determinado tipo de argila retida em uma coluna pode ser transportado a uma outra coluna na qual se dê um processo que modifique suas características, como, por exemplo, a organofilização. Este capítulo define novamente as ferramentas de cálculo tanto para a operação do processo como para o projeto de novas colunas-reatores.

No último capítulo, o Capítulo X, são feitas as considerações finais onde as principais conclusões são destacadas, visando ainda fornecer uma visão geral do trabalho desenvolvido. São apresentadas também sugestões para o desenvolvimento futuro das pesquisas realizadas, contemplando tanto a investigação de novas questões, como uma investigação mais profunda de problemas já explorados.

Em relação à relevância de trabalhos na área de nanotecnologia no Brasil e no mundo, para além do que foi exposto nesta introdução e no Capítulo II, os Anexo A e Anexo B complementam o panorama das pesquisas nesta área, como base da metodologia para determinar as rotas do projeto, gerando uma importante possibilidade de sucesso.

I.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Zanini, A. E. “Purificação e organofilização de argilas bentonitas para uso em nanocompósitos poliméricos”, *Dissertação de Mestrado*, PPG-Cemat/ Universidade Federal de Campina Grande, Brasil (2008).

CAPÍTULO II

Capítulo II. Uma Revisão sobre Seleção, Purificação e Caracterização de Argilas Bentoníticas

RESUMO

As argilas em geral, e as bentoníticas em particular, têm ocupado espaços importantes em diferentes tipos de indústrias, e a cada dia seu uso é incrementado. Isto porque, devido à sua composição e estrutura, estas argilas apresentam propriedades específicas que as tornam úteis em aplicações bastante diversificadas como em cosméticos, na composição de fluidos para perfuração de poços de petróleo e em nanocompósitos poliméricos (NCP), entre outras aplicações.

O objetivo deste trabalho é estudar formas de purificação e transformação (organofilização) de argilas bentoníticas que garantam usos específicos como por exemplo a obtenção de nanocompósitos poliméricos. Vale salientar que argilas organofílicas não são até o presente momento comercialmente disponíveis no Brasil, têm um número bastante limitado de fabricantes no mercado mundial e apresentam custo elevado. Neste sentido, o domínio desta tecnologia para conquistar a independência industrial neste importante setor do mercado é de caráter estratégico e consiste no centro de nossa motivação.

Neste trabalho, na Seção II.1 é feita uma introdução ao assunto, com a classificação das argilas e amplo e vasto levantamento da bibliografia disponível, que é classificada por tema e por assunto. Na Seção II.2, métodos de purificação e intercalação de argilas são discutidos, bem como os métodos de preparação, a classificação e as propriedades dos nanocompósitos poliméricos. Na Seção II.3, o efeito das impurezas no uso das argilas como nanosistemas é discutido de forma mais específica. A Seção II.4 mostra dados sobre as reservas, a produção e o mercado mundial e brasileiro para as argilas e suas aplicações, assim como são apresentados alguns prognósticos de sua expansão. Finalmente, na Seção II.5, são tecidos alguns comentários finais. De forma geral, é destacado o fato de que a mencionada classificação da literatura analisada mostrou a falta de trabalhos relacionados com as propostas desta tese, e que ao longo do desenvolvimento deste trabalho a literatura conservou as tendências encontradas, ou seja, muitas propostas de comprovações de

efeitos das argilas como nanosistemas, mas uma importante carência de propostas de industrialização destas argilas, com exceção de umas poucas patentes, que também são passíveis de críticas, por não atingirem a qualidade almejada.

PALAVRAS-CHAVE

Argilas bentoníticas, seleção, purificação, caracterização, nanocompósitos.

II.1. INTRODUÇÃO

O conceito de argila é muito amplo e varia de acordo com a formação técnica e científica de quem a utiliza (geólogos, agrônomos, químicos, mineralogistas, engenheiros civis, de materiais, etc.), de sorte que podem ser classificadas em função da sua gênese, propriedades ou aplicações. Segundo Bergaya *et al.* (2006), as argilas e os minerais de argila, modificadas ou não, deverão ser reconhecidos como os materiais do século XXI, devido a sua abundância, baixo custo, e por serem ambientalmente corretos. De uma maneira geral, o termo argila refere-se a um material terroso e de baixa granulometria ($< 2 \mu\text{m}$), que desenvolve plasticidade quando misturado com água. Quimicamente é composto principalmente por alumina e sílica e formado por silicatos hidratados de alumínio e magnésio, contendo íons como ferro, potássio, cálcio e outros (Santos, 1989). As argilas são constituídas por um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais, podendo ser compostas por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles, além de matéria orgânica, sais solúveis, quartzo, piritita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (Santos, 1989; Andrade, 2003).

A descoberta e a utilização das argilas pelo homem provém desde os primórdios dos tempos, onde se faziam objetos do tipo “barro cozido” como tijolos, estatuetas, vasos, painéis, entre outros. Ainda, de acordo com uma teoria proposta por Cairns-Smith, postulou-se a existência de uma etapa intermediária simples entre a matéria inanimada e a vida orgânica - consistindo da replicação de cristais de materiais argilosos em suspensão a partir dos mecanismos de cristalização conhecidos (Cairns-Smith, 1965). Este seria o protótipo das macromoléculas de replicação da vida, o gene primitivo, ou seja, da molécula posterior, o DNA, num lento processo de bilhões de anos. De fato, testes desta hipótese ainda são realizados, mostrando a possibilidade de ocorrência da vida como proposta originalmente por Cairns-Smith (Bullard *et al.*, 2007).

No caso particular das argilas bentonitas, estas são de origem vulcânica e seu nome deriva do lugar onde foram descobertas no ano 1898 pelo geólogo Wilbur Clinton Knight (1858-1903), ou seja, “*Fort Benton*”, Wyoming (EUA) (Picard, 2011). Estas argilas específicas são ricas em argilominerais do grupo das esmectitas, essencialmente pela fase montorilonita, com concentrações que variam de 60 a 95%. Sua cor varia do branco ao amarelo ou ao verde oliva, e do marrom para o azul (Santos, 1989). De fato, bentonita consiste num termo técnico aplicado a tais silicatos em camadas de partículas

muito finas e composta basicamente por minerais do grupo das esmectitas, sendo a montmorilonita o mineral mais abundante (Paiva *et al.*, 2008). Em particular, a montmorilonita consiste numa fase argilomineral específica descoberta em 1847 em Montorillon, uma comuna francesa na região administrativa de Poitou-Charentes, no departamento de Vienne, região centro-oeste da França (Picard, 2011). Há controvérsias sobre o uso do termo bentonita, pois há quem considere como bentonitas unicamente argilas de origem vulcânica. Assim, segundo esta classificação, as argilas verdes e vermelhas do Vale do Paraíba não poderiam ser chamadas de bentonitas já que são constituídas por misturas de argilas cauliníticas, montmoriloníticas e ilíticas, cujas origens não são vulcânicas (Santos, 1975; Santos, 1989). Ainda segundo Santos (1975), algumas jazidas brasileiras de argilas montmoriloníticas, como as de Sacramento, Carmo do Paranaíba, Pará de Minas e Boa Vista, não tiveram provado suas origens vulcânicas para serem denominadas de bentonitas (Santos, 1975). Mais recentemente (Gopinath *et al.*, 2003), a origem vulcânica das argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, foi confirmada.

Enquanto exemplo, outra definição de argila bentonítica encontra-se citada em Murray (2006), que diz que a bentonita consiste numa rocha composta essencialmente por um argilomineral cristalino formado por devitrificação seguida de alteração química de um material ígneo vítreo, geralmente um tufo ou cinza vulcânica, e que muitas vezes contém proporções variáveis de grãos de cristais associados (originados de fenocristais) no material vulcânico. Estes cristais associados são feldspato, biotita, quartzo, zircão, e vários outros minerais típicos de rochas vulcânicas.

Neste trabalho o termo bentonita será empregado na forma genérica adotada no Brasil, ou seja, uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas, especialmente a montmorilonita, não importando qual seja a origem geológica (Díaz, 1992). Segundo Santos (1989), “uma argila esmectítica que tenha, ou que nela possam ser desenvolvidas, propriedades que as permitam ter usos tecnológicos análogos às bentonitas tradicionais estrangeiras ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade, pode ser chamada bentonita, não importando se é ou não originária de cinzas vulcânicas ácidas”. Portanto, serão consideradas bentonitas as argilas com teores elevados de montmorilonita e caracterizadas pela possibilidade de substituições isomórficas no reticulado cristalino que geram, em suas galerias, cargas compensadas por cátions que podem ser trocados e

capazes de formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações muito baixas, em torno de 2% (Santos, 1989).

As argilas em geral, e as bentoníticas em particular, têm ocupado espaços importantes em diferentes tipos de indústrias, e a cada dia seu uso é incrementado. Isto porque, devido à sua composição e estrutura, estas argilas apresentam propriedades específicas que as tornam úteis em aplicações bastante diversificadas como em cosméticos, na composição de fluidos para perfuração de poços de petróleo e em nanocompósitos poliméricos.

De fato, as argilas bentoníticas, além de serem abundantes e de baixo custo, por apresentarem granulometria fina (tamanho de partícula reduzido) e elevadas áreas específicas, podem sofrer substituições isomórficas e serem expandidas em água, o que torna possível a sua organofilização. Além disto, dispersões de bentonitas em água ou em outros solventes, apresentam características reológicas que as tornam úteis na perfuração de poços de petróleo (Santos, 1975).

A “ativação” ou “modificação” superficial de argilominerais consiste em objeto de grande interesse industrial, pois permite estender a gama de aplicações das argilas, gerando novos materiais. Hoje em dia, um dos principais focos de modificação de argilas é a obtenção de “organoargilas” para aplicação em nanocompósitos poliméricos. Os minerais do grupo das esmectititas, principalmente a montmorilonita, são os mais utilizados para obtenção de derivados organofílicos devido às suas características e propriedades, tais como: pequenas dimensões dos cristais, elevada capacidade de troca catiônica (CTC), capacidade de inchamento em água, entre outros, que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e completa. Devido a esta particular propriedade de variar a distância basal, seja pela expansão por intercalação de moléculas de água, ou pela contração na secagem, a montmorilonita é comumente definida como “argilomineral com expansão basal reversível” (Coelho *et al.*, 2007; Silva e Ferreira, 2008).

As rochas de bentonitas extraídas nas jazidas apresentam cores e propriedades diversificadas, além de possuírem impurezas que comprometem a sua qualidade para algumas de suas aplicações, como na obtenção de argilas organofílicas, e principalmente na sua intercalação com matrizes poliméricas para formação de nanocompósitos. Portanto, é necessário que o material bruto seja industrialmente selecionado e purificado para obtenção de matérias-primas específicas, de modo a direcioná-las para cada destino (aplicação) industrial particular, conseguindo valores

diferenciados que não somente aumente a rentabilidade operacional do negócio, mas também permitam que novos mercados e segmentos sejam atingidos (Zanini, 2008). Logo, a seleção e a purificação são um dos principais pontos-chaves para a produção de argilas organofílicas e conseqüentemente de nanocompósitos poliméricos (Galvin *et al.*, 2005; Galvin *et al.*, 2009).

De fato, nas últimas décadas, argilas bentoníticas, organicamente modificadas, têm sido utilizadas com sucesso na manufatura de uma nova classe de materiais conhecidos por “nanocompósitos poliméricos”. Estes são materiais híbridos em que substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas são dispersas em uma matriz polimérica (Wang *et al.*, 2001). Um dos sistemas mais promissores consiste num híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituídos de silicatos em camadas (Tidjani & Wilkie, 2001), tais como as argilas bentoníticas. Semelhante aos compósitos poliméricos convencionais, em nanocompósitos poliméricos cargas são utilizadas para melhorar as propriedades da matriz. Porém, neste caso, elevadas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardamento de chama e estabilidade dimensional são obtidas considerando baixos níveis de carregamento, tipicamente 1-5% em massa (Gilman, 1999; Awad *et al.*, 2004; Chang *et al.*, 2004; Xiao *et al.*, 2005; Song *et al.*, 2005). Isto só é possível porque, nestes sistemas, as cargas não só possuem dimensões nanométricas, mas estão dispersas e interagindo com o polímero nesta escala nano (Novak, 1993). Dentre os vários silicatos em camadas, as bentonitas têm sido uma das mais empregadas nos últimos anos como cargas para a obtenção destes híbridos. Isto porque, além de serem naturalmente abundantes e de baixo custo, podem ser esfoliadas e mesmo intercaladas por cátions orgânicos sob condições apropriadas (Koh & Dixon, 2001; Saujanya & Radhakrishnan, 2001). A Paraíba destaca-se como principal produtor dessa matéria-prima e, até 2004, nove empresas de mineração atuavam no estado, concentradas no município de Boa Vista (Oliveira, 2004).

Como já dito anteriormente, a bentonita tem como argilomineral predominante a montmorilonita que, por sua vez, pertence ao grupo das esmectitas dioctaédricas e tem uma estrutura em camadas 2:1. Cada camada tem um comprimento de aproximadamente 200 nm, uma espessura de 1 nm e o espaçamento entre elas em torno de 1 nm (Wan *et al.*, 2003). Os espaçamentos entre as camadas são ocupados por cátions trocáveis, tipicamente Na^+ e/ou Ca^{2+} , que balanceiam a deficiência de carga resultante da substituição isomórfica parcial de Al^{3+} por íons metálicos de menor

valência como, por exemplo, o Fe^{2+} . A troca iônica dos cátions entre as camadas por cátions orgânicos, particularmente íons alquilamônio, permite a modificação das superfícies, diminuindo a energia superficial e aumentando o espaçamento intercamada para intercalação do polímero (Qin *et al.*, 2003). Este tipo de troca iônica se faz necessária para os casos onde a argila vai ser incorporada em polímeros especialmente hidrofóbicos, apolares, tais como poliolefinas. Para o caso de polímeros polares como, por exemplo, o poli(tereftalato de etileno) (PET), é possível obter nanocompósitos polímero/silicato em camadas empregando bentonita não modificada (Schonfeld & Lechner, 2004; Sánchez-Sólis *et al.*, 2004). Nanocompósitos polímero/argila têm sido obtidos com vários tipos de matrizes poliméricas. Dentre estas pode-se citar: poli(metacrilato de metila) (PMMA) (Jash & Wilkie, 2005); Poliamida (Nylon-6) (Rodriguez-Sarmiento & Pinzón-Bello, 2001; Lincoln *et al.*, 2001; Fornes *et al.*, 2001); polipropileno (PP) (Ding *et al.*, 2005; Tidjani, 2005; Diagne *et al.*, 2005); polietileno (Zanetti *et al.*, 2004); poliestireno (PS) (Zhu *et al.*, 2001; Chigwada *et al.*, 2005); poliuretano (PU) (Song *et al.*, 2005); e o poli(tereftalato de etileno) (PET) (Saujanya & Radhakrishnan, 2001; Zhang *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2005; Barber *et al.*, 2005).

Os métodos de preparação comumente empregados para tal finalidade são: polimerização *in situ* (diretamente na reação), intercalação a partir de uma solução e intercalação por fusão. O processo de intercalação por fusão é o mais interessante do ponto de vista comercial e de aplicabilidade. Isto porque, neste método, não são utilizados solventes, a produção em larga escala é facilitada e os equipamentos normalmente utilizados na manufatura de compósitos convencionais podem ser empregados para produzir nanocompósitos. Dependendo da dispersão das partículas de argila na matriz polimérica podem ser obtidos três tipos de estruturas: compósito convencional, nanocompósito intercalado ou nanocompósito esfoliado ou delaminado (Liu *et al.*, 2004). Dentre estes, os nanocompósitos esfoliados são os que apresentam propriedades mais elevadas.

Os principais obstáculos na obtenção de nanocompósitos poliméricos estão associados a dificuldades de dispersão de pequenas quantidades de uma carga mineral na matriz polimérica e à contaminação das argilas. Para que o polímero possa intercalar entre as galerias da argila, é necessário que esta expanda quando em contato com o polímero ou que seja incorporada a ele na forma expandida. O aumento da distância basal de silicatos em camadas pode ser obtido através de uma reação de organofilização

onde sais alquil quaternários de amônio substituem cátions trocáveis (Na^+) da argila. Somente a fração esmectítica (montmorilonita) da argila é capaz de ser organicamente modificada. Portanto, considerando que os contaminantes normalmente encontrados nestas argilas (quartzo, sílica, matéria orgânica) não são capazes de expandir e/ou de reagir com sais quaternários de amônio, para que as chances de sucesso na obtenção de um nanocompósito polimérico aumentem, é necessário que a esmectita esteja o mais pura possível.

As bentonitas, em seu estado natural, apresentam cor, composição e propriedades diversificadas, possibilitando diferentes aplicações. É preciso que as indústrias mineradoras selecionem estes argilominerais como matérias-primas específicas, de modo a direcioná-las para cada destino industrial particular, conseguindo valores diferenciados que não só aumentem a rentabilidade operacional do negócio, mas também permitam que novos mercados e segmentos sejam atingidos. A seleção e diferenciação das argilas podem evitar que usuários de alto consumo comprem, com preços de argilas “genéricas”, argilas com qualidades que poderiam ser aplicadas em usos mais nobres, como seriam, por exemplo, as aplicações em fármacos, cosméticos, alimentos, etc. A falta desta seleção acarreta tanto perdas econômicas quanto o esgotamento prematuro dos filões de mineral de características mais nobres e geralmente menos abundantes (Amorim *et al.*, 2004).

Portanto, o objetivo deste trabalho é estudar formas de purificação e transformação (organofilização) de argilas bentoníticas que garantam usos específicos como à obtenção de nanocompósitos poliméricos. Propõe-se assim investigar a viabilidade de uma técnica para selecionar e purificar argilas bentoníticas estrangeiras e brasileiras baseada na lei de Stokes (Stokes, 1851), com atenção especial para materiais extraídos de uma mina baiana, que garantam a estas argilas novas aplicações industriais. A partir desta premissa foi proposto, desenvolvido e aplicado um método de separação das frações de argilas expansíveis denominado “elutriação”. Para isto foram utilizadas colunas bi-diamétrais nas quais foram aplicados um fluxo de água contrário ao movimento gravitacional de queda das partículas, devidamente controlado de forma a obter velocidades adequadas do fluido, com o intuito de adquirir uma distribuição praticamente monomodal de tamanho de grãos, já comprovado experimentalmente (Zanini, 2008). Desta forma, foram então empregados quatro elutriadores em sequência para maximização do processo de separação, que foi uma melhoria à proposta inicial elaborada por Zanini (Zanini, 2008). O trabalho realizado e os resultados obtidos

poderão viabilizar a construção de uma planta piloto a partir de uma patente de invenção (conforme mostrado em capítulos posteriores) e novas aplicações para estas argilas, em especial as baianas, em processos industriais. Vale salientar que argilas organofílicas não são comercialmente disponíveis no Brasil, têm um número bastante limitado de fabricantes no mercado mundial e apresentam custo elevado. Neste sentido, o domínio desta tecnologia para conquistar a independência industrial deste importante setor do mercado é de caráter estratégico e gera o epicentro de nossa motivação.

Ainda sobre motivações, atualmente argilas purificadas e organofilizadas não possuem produção em larga escala e de forma sustentável no Brasil - o mercado mundial desse produto possui um número bastante limitado de fabricantes e suas produções apresentam custo elevado. Neste sentido, o domínio desta tecnologia para conquistar a independência industrial em um importante setor do mercado é de caráter estratégico e produz uma motivação a este trabalho. Outra motivação refere-se ao estudo sistemático de argilominerais baianos, envolvendo análise, caracterização e tentativas de melhoramento via processos como o de elutriação, comparando suas propriedades coluna a coluna bem como com outros argilominerais.

II.1.1. CLASSIFICAÇÃO DAS ARGILAS BENTONÍICAS

Como colocado anteriormente, as bentonitas possuem como argilomineral predominante a montmorilonita, que junto com a saponita, a nontronita, a beidelita, a salconita e a hectorita, fazem parte das esmectitas. Em particular, este grupo de argilominerais será priorizado e melhor detalhado nesse trabalho, pois a fase montmorilonita está entre os principais constituintes das argilas deste estudo, as “argilas bentoníticas”. Assim, as esmectitas consistem em flossilicatos em camadas constituídas por argilominerais trifórmicos 2:1, ou seja, contendo duas folhas tetraédricas de sílica envolvendo uma folha octaédrica a base de alumina, unidas entre si por íons oxigênio comuns às duas folhas, para formar uma camada. As camadas são unidas por forças (fracas) de van der Waals, podendo ser facilmente cisalhadas e separadas por moléculas de água. As argilas esmectitas podem sofrer substituições isomórficas em quantidades moderadas em suas posições tetraédricas e octaédricas. Nas posições tetraédricas, pode haver substituição isomórfica do Si^{4+} por Al^{3+} na proporção de 1 átomo de alumínio para cada 12 átomos de silício (ficando na configuração final 11 átomos de Si^{4+} e um do substituto), e nas posições octaédricas (para os di-octaédricos) cátions Al^{3+} podem ser substituídos por íons Fe^{2+} ou Mg^{2+} na relação de 1 átomo do substituto para cada 6

átomos de Al^{3+} . Já nas configurações tri-octaédricas, átomos de Mg^{2+} podem ser substituídos por átomos monovalentes como Li^+ , na relação de um átomo do substituto por cada 9 átomos de Mg^{2+} . Quando substituições envolvem íons de cargas distintas, um déficit ou um excesso de carga (desequilíbrio elétrico) passa a existir nas posições da estrutura onde as substituições ocorreram. Este desequilíbrio elétrico (aproximadamente 0,667 de carga positiva por célula unitária) é compensado pela presença de cátions (em geral Na^+ , Ca^{2+} , K^+) adsorvidos frouxamente entre as lamelas, podendo ser facilmente trocados por outros cátions, desde que a neutralidade elétrica seja mantida (Santos, 1989; Grimshaw, 1971; Ramos Filho, 2004).

Outra definição para minerais de argila, de acordo com Bergaya *et al.* (2006), é que estes minerais também podem ser considerados como sais (bidimensionais) policatiônicos rígidos com raio infinito e com cátions (troáveis) compensadores de cargas. Podem ser também ser considerados polímeros inorgânicos, onde a folha contínua octaédrica se baseia em uma repetição de um monômero octaedro, e o outro monômero básico consiste no tetraedro de silício, que encontra-se ligado em um (ou ainda em ambos) lados da folha octaédrica.

As bentonitas naturais possuem com maior frequência como cátions troáveis os seguintes íons: Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} . A ocorrência mais comum é de bentonitas policatiônicas com predominância de um cátion, como o Na^+ nas bentonitas de Wyoming (EUA) ou o Ca^{2+} nas bentonitas do Mississippi (EUA). A montmorilonita tem uma área específica teórica de $834 \text{ m}^2/\text{g}$, variando na prática de 750 a $800 \text{ m}^2/\text{g}$. A densidade de uma lamela tetraedro-octaedro-tetraedro (TOT) é igual a $4,03 \text{ g/ml}$ que varia segundo o estado de hidratação, devido à intercalação de cátions e água, entre as galerias da argila. Por exemplo, um valor de d_{001} (distância interplanar basal) de $1,45 \text{ nm}$ corresponde a uma espessura da galeria de $0,79 \text{ nm}$ e a densidade média resultante é de $2,385 \text{ g/ml}$. Se a argila for seca a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, a altura da galeria é reduzida para $0,28 \text{ nm}$, o que corresponde a um valor de d_{001} de $0,94 \text{ nm}$, sendo a densidade média resultante de $3,138 \text{ g/ml}$ e a água inclusa equivalente a uma mono-camada de moléculas (Utracki, 2004).

Em suspensão aquosa as partículas individuais de argila podem adotar estruturas complexas (agregados) temporárias ou permanentes, devido à interação das cargas positivas das faces com as cargas negativas da superfície das lamelas. Estas podem se organizar, dando origem a associações do tipo face-face (FF), face-aresta (FA) ou aresta-aresta (AA). Portanto, a depender da estrutura formada, as argilas poderão

apresentar diferentes propriedades em suspensão. Do ponto de vista hidrodinâmico, estas mesmas estruturas podem influenciar até de forma drástica no volume de suspensão e no diâmetro das partículas - um aumento que pode ser refletido nas propriedades reológicas das argilas.

Algumas bentonitas incham naturalmente quando em contato com a água, outras praticamente não incham e outras apresentam um inchamento intermediário e são chamadas de metabentonitas (Santos, 1975). Bentonitas contendo sódio ou lítio como cátion trocável, têm maior capacidade de expansão e de absorção de água do que uma bentonita cálcica, principalmente porque as primeiras apresentam maior uniformidade no espaçamento interplanar e porque íons multivalentes como Ca^{2+} ou Mg^{2+} são capazes de interagir simultaneamente com ânions em lâminas de montmorilonitas adjacentes (Utracki, 2004). A quantidade de cátions trocados é dada pela Capacidade de Troca Catiônica (CTC) da argila e as unidades usadas são miliequivalentes por 100 gramas de argila ou miliequivalentes por grama de argila (meq/100g ou meq/g). Uma montmorilonita pura tem um valor teórico de CTC de 0,915 meq/g, o que equivale a um íon monovalente por $1,36 \text{ nm}^2$ de área superficial da esmectita (Utracki, 2004).

A configuração lamelar com capacidade expansiva das bentonitas também permite a penetração de solventes polares como álcoois, glicóis e aminas nas suas galerias, provocando alterações nos valores de d_{001} destas argilas, cujas magnitudes dependem do tamanho da molécula introduzida e do cátion trocável predominante na argila. Na Figura II.1 está apresentada a estrutura típica destes argilominerais, onde também está mostrada a distância interplanar basal (d_{001}).

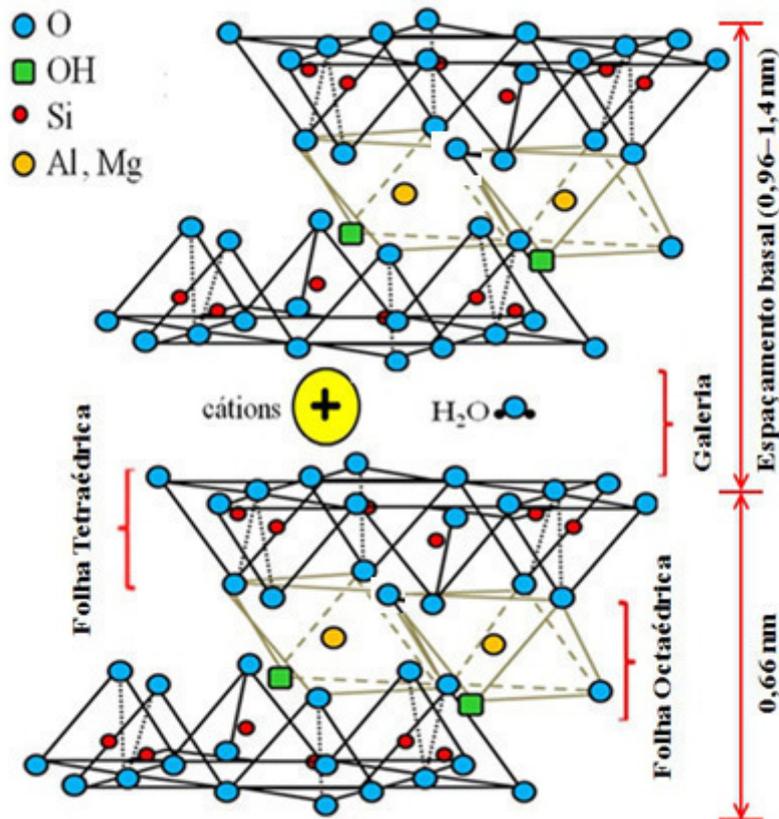


Figura II.1. Representação esquemática da sobreposição de camadas do argilomineral do tipo montmorilonita.

Segundo Coelho *et al.* (2007) minerais contidos nas argilas são classificados e conhecidos por grupos, por exemplo com base nas semelhanças em composição química e/ou na estrutura cristalina, e são geralmente derivados de um mineral de origem. Sabe-se que existem cerca de 40 argilominerais na natureza e alguns deles serão citados a seguir. Como por exemplo as esmectitas, que podem ser classificadas segundo suas características estruturais e de composição química, conforme ilustrado na Tabela II.1, que ilustra seis tipos de esmectitas, três di-octaédricas e três tri-octaédricas, mostrando também a origem das cargas tanto nos octaedros como nos tetraedros, além do caso especial da estevensita, onde a substituição do magnésio é incompleta, gerando carga elétrica.

Tabela II.1. Classificação das esmectitas segundo suas características estruturais e composição química ($x = 0,333$ por cada meia célula; e cada meia célula contém 4 Si)

	Esmectita Tipo	Tetraedro	Octaedro	Trocáveis	Complemento
Dioctaédricas	Montmorilonita	(Si ₄)	(Al _(2-x) R(II) _x)	CT _x	O ₁₀ (OH) ₂ · nH ₂ O
	Beidilita	(Si _(4-x) Al _x)	(Al ₂)	CT _x	O ₁₀ (OH) ₂ · nH ₂ O
	Nontronita	(Si _(4-x) Al _x)	(Fe(III) ₂)	CT _x	O ₁₀ (OH) ₂ · nH ₂ O
Trioctaédricas	Saponita	(Si _(4-x) Al _x)	(Mg _(3-z) Fe(II) _z)	CT _x	O ₁₀ (OH) ₂ · nH ₂ O
	Hectorita	(Si ₄)	(Mg _(3-x) Li _x)	CT _x	O ₁₀ (F,OH) ₂ · nH ₂ O
	Estevensita	(Si ₄)	(Mg _{2,77} R(III) _{0,08})	CT _{0,22}	O ₁₀ (OH) ₂ · nH ₂ O
CT = Na, Ca, Mg, K		R(II) = Mg, Fe(II)		R(III) = Al, Fe(III)	
Sem Carga		Carga Tetraédrica		Carga Octaédrica	

Cabe destacar que estes seis exemplos são limitados e que na natureza existem situações intermediárias provocadas por misturas e/ou diagênese incompletas. Uma idéia geral da posição das esmectitas dentro das argilas é dada na Tabela II.2, que mostra os seis tipos de esmectitas da Tabela II.1 na posição relativa com os grupos mineralógicos semelhantes.

Tabela II.2. Classificação das esmectitas da Tabela II.1 na posição relativa com os grupos mineralógicos semelhantes (Romero & Barrios, 2001)

	Dioctaédricos		Trioctaédricos		Carga	
T:O 1:1	Grupo da Caolinita		Grupo da Serpentina		0.0	
T:O:T 2:1	Pirofilita		Talco		0.0	
	Grupo das Esmectitas	Montmorilonita	Grupo das Esmectitas	Saponita	0,2 - 0,6	
		Beidilita		Hectorita		
		Nontronita		Estevensita		
	Grupo das Vermiculitas					0,6-0,8
	Ilitas					0.9
Grupo das Micas	Moscovita	Grupo das Micas	Biotita	1.0		
			Flogopita			
	Paragonita		Lepidolita			
T:O:T:O 2:1:1	Grupo das Cloritas				0.0	
Fibroso	Paligorskita		Sepiolita		0.0	

As argilas bentoníticas são classificadas também de acordo com suas propriedades específicas de capacidade de troca de cátions e de inchamento. No que se refere à capacidade de troca iônica, as bentonitas são classificadas em (Díaz, 1992):

- a) Homocatiônicas, quando há predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio sendo então denominadas bentonitas sódicas ou cálcicas, respectivamente;
- b) Policatiônicas, quando há diversos tipos de cátions trocáveis, sem a predominância de um ou outro.

Vale salientar que, segundo Santos (1975), na natureza não há ocorrência de montmorilonitas mono-iônicas, ou seja, mesmo aquelas denominadas homocatiônicas apresentam outros cátions além do cátion predominante.

De acordo com sua capacidade de inchamento as bentonitas são classificadas em:

- a) Expansíveis;
- b) Não Expansíveis.

Como já citado, os tipos de cátions trocáveis presentes na argila determinam a sua capacidade de expansão. Assim, a presença de íons monovalentes como o sódio e o lítio permitem a contínua absorção de água e aumento na distância interplanar basal da argila em até 20 vezes em relação à argila seca, favorecendo a troca catiônica. Por outro lado, quando os cátions predominantes são divalentes como o cálcio ou magnésio, ou não há predominância de um tipo de cátion trocável, o aumento na distância basal do argilomineral pela inserção de moléculas de água é limitado, não acarretando aumento considerável no volume da bentonita. Estas argilas podem ser tratadas por ácidos inorgânicos, tornando-se “argilas ativadas” para descoramento de óleos minerais, animais e vegetais (Díaz, 1999).

As esmectitas possuem água em várias formas como, por exemplo, água retida nos poros (água de superfície ou ainda umidade), que pode ser removida através de secagem em condições ambientes, e águas associadas ao espaço interlamelar. De acordo com Bergaya *et al.* (2006), três tipos de hidratação são distinguidos (a depender do pH): i) hidratação interlamelar (*i.e.*, de superfícies internas) de partículas minerais de argilas primárias; ii) hidratação contínua, relativa a uma adsorção ilimitada de água nas superfícies internas e externas; iii) condensação capilar de água livre em microporos. Os elementos principais de hidratação intercamadas são: a) hidratação dos cátions

interlamelares; b) interação de superfícies de argila com moléculas de água e cátions de galeria; c) atividade própria da água no sistema argila-água.

II.1.2. UMA PESQUISA NA BIBLIOGRAFIA DISPONÍVEL DA LITERATURA

Uma vasta e ampla revisão bibliográfica foi realizada em relação aos diferentes temas abordados no presente trabalho, quais sejam:

- Métodos de seleção, purificação e transformação de argilas em sistemas organofílicos e sua compatibilidade com diferentes tipos de polímeros;
- Estudo das impurezas no uso como nanosistemas;
- Levantamento do mercado brasileiro de argilas para o uso em nanocompósitos, e seus prognósticos de expansão;
- Levantamento da aplicabilidade dos nanocompósitos de nylon e outros polímeros na indústria (petroquímica, de gás natural, etc.);
- Temas complementares, composto por um conjunto de literaturas que complementa os temas do projeto e são oriundas de necessidades de esclarecimento sobre alguns aspectos das literaturas consideradas específicas aos diversos temas.

Esta revisão está compilada no Anexo A. Este anexo mostra a bibliografia pesquisada, ordenada segundo as propostas do projeto. Nestes 437 temas (383 literaturas), nota-se que a coluna “Métodos de seleção, purificação e transformação de argilas em sistemas organofílicos e sua compatibilidade com diferentes tipos de polímeros” inclui 120 menções (27,5% do total). O tema de reciclagem também foi incorporado neste assunto, assumindo que as prováveis impurezas de um polímero reciclado devem ser consideradas como uma responsabilidade com a qualidade do nanocompósito. No entanto, apesar desta porcentagem de trabalhos ser bastante significativa, eles não mostram foco na industrialização. Também as nove bibliografias referentes ao mercado (2,05%) mostram que, além de algumas estarem desatualizadas, o seguimento não conta com a importância que deve representar.

A bibliografia pesquisada foi também classificada, de uma forma mais detalhada, por assuntos, divididos em:

- Purificação;
- Separação;
- Nanocompósitos;
 - PA-6;
 - Outros;
- Organofilização;
- Polimerização;
 - *In Situ*;
 - Em emulsão;
 - Aniônica;
 - *Melting*;
 - Hidrolítica;
 - Interfacial;
 - Copolimerização
- Degradação;
- Cristalização;
- Propriedades;
- Argilas;
 - Bentonita/Montmorilonita/Outras;
 - Mercados;
- Reciclagem;
- Controle.

Esta classificação está compilada no Anexo B e na Figura II.2. A classificação foi construída em função do conteúdo das pesquisas, com o intuito de melhorar o conhecimento da frequência que apresentavam os temas relacionados com o presente trabalho. Foram incluídos também os temas periféricos ao tema central, da forma supramencionada, com o que foi obtido um registro do alcance das abordagens científicas envolvidas nos mesmos, correlacionados com os interesses desta tese. Encontramos para Purificação 2,34% do total analisado, para Separação 0,78%, para Polimerização *In-Situ* 5,45%, e para o tema Mercado novamente um baixo valor: 2,34%. Cabe destacar que com referência aos temas Purificação e Separação, nenhum trabalho tinha uma conotação industrial do tema (com exceção das patentes), o que exemplifica a importância significativa a este projeto.

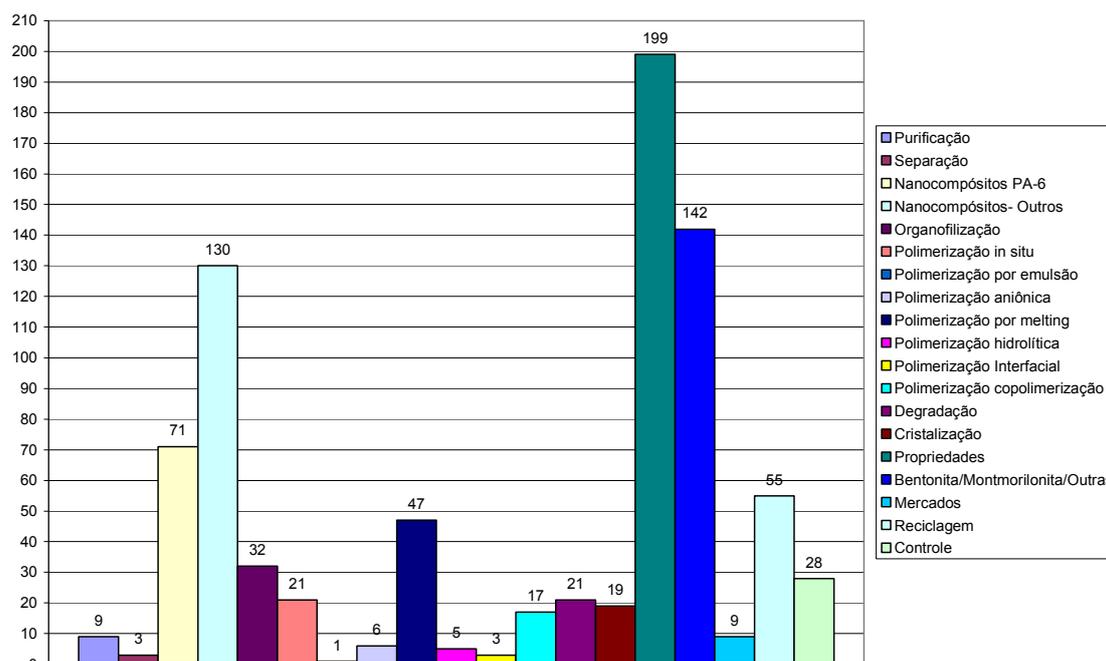


Figura II.2. Distribuição da bibliografia pesquisada nesta tese por assunto conforme dados apresentados nos anexos A e B (bibliografias encontradas no período entre 1980-2008).

II.2. MÉTODOS DE SELEÇÃO, PURIFICAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO DE ARGILAS EM SISTEMAS ORGANOFÍLICOS E SUA COMPATIBILIDADE COM DIFERENTES TIPOS DE POLÍMEROS

Depósitos de bentonitas são amplamente encontrados ao redor do mundo. A seguir alguns exemplos dos principais e maiores depósitos (Murray, 2006; Utracki, 2004):

- América do Norte: Estados Unidos e Canadá - o Estados Unidos é o principal produtor de bentonita sódica do mundo e também possui grandes depósitos de bentonita cálcica; O Canadá possui grandes depósitos de bentonitas sódicas e cálcicas;
- América do Sul: Argentina e Brasil - na Argentina são encontrados depósitos de bentonitas sódicas e magnésicas; e no Brasil depósitos de bentonitas cálcicas e policatiônicas;
- África: Marrocos e Argélia - As bentonitas encontradas são essencialmente sódicas, magnésicas e policatiônicas;

- Europa: Inglaterra, Alemanha, Grécia, Itália - os principais depósitos encontrados nesses países são de bentonitas cálcicas;
- Ásia: China, Índia, Japão, e República da Geórgia - os principais depósitos da China e da Índia são de bentonitas cálcicas, e no Japão e República da Geórgia são de bentonitas sódicas.

As argilas bentoníticas brasileiras são policatiônicas, com certo predomínio das cálcicas e com diversos graus de acidez, além de conterem teores variados de argilominerais, inclusive de camadas mistas illita-montmorilonita. Existem referências de bentonitas contendo teor aceitável de sódio como cátion trocável nos sítios de Bravo, Lajes e Juá, no município de Boa Vista, localizado a 60 km do município de Campina Grande no Estado da Paraíba (Baraúna, 1993).

Segundo Oliveira (2004), no Brasil as reservas de bentonita totalizaram aproximadamente 83 milhões de toneladas, das quais:

- 39,0% no estado do Paraná, principalmente no município de Quatro Barras;
- 23,4% no estado de São Paulo, nos municípios de Pindamonhangaba, Taubaté e Tremembé;
- 22,0% no estado da Paraíba, no município de Boa Vista;
- 15,6% no estado do Piauí, no município de Guadalupe.

Não foi contabilizada nesta pesquisa a produção da Companhia Brasileira de Bentonita (CBB) de Vitória da Conquista, Bahia.

Em 2003, a produção brasileira de bentonita bruta registrou expressivo acréscimo de 31,8%, passando de 319.302 t em 2002 para 420.995 t em 2003. Em contrapartida, a produção de bentonita beneficiada apresentou um crescimento mais discreto, de 7,7% em relação ao ano de 2002, passando de 184.909 t em 2002 para 199.212 t em 2003. A Paraíba apresenta-se como o principal estado produtor da bentonita, concentrada no município de Boa Vista, tendo produzido cerca de 178.200 toneladas de bentonita ativada (sódica) no ano de 2003. O estado de São Paulo, segundo maior produtor nacional gerou um total de 20.774 toneladas de argila moída seca durante o exercício de 2003. As importações de bentonita realizadas pelo Brasil em 2003 apresentaram um modesto crescimento quantitativo de 1,0%, aumentando de

95.515 t em 2002 para 96.471 t em 2003. As exportações brasileiras de argilas bentonitas apresentaram um impressionante crescimento de 358,4% na quantidade e de 545,0% no período. Esse expressivo acréscimo foi ocasionado pelo substancial incremento das vendas externas da *commodity* (mercadoria comercializada em grande escala) bentonita.

De acordo com dados mais recentes, no Brasil existem atualmente 16 empresas que produzem e fornecem argila bentonita, sendo que 83% encontram-se no estado da Paraíba. A Tabela II.3 apresenta os principais produtores e fornecedores nacionais.

Tabela II.3. Principais produtores / fornecedores nacionais de argilas bentoníticas
[modificada de Coelho & Cabral-Junior (2010)]

Empresa	Estado onde Atua
Algra Indústria e Comércio de Argila Ltda	São Paulo
Argos Extração e Beneficiamento de Minerais Ltda	São Paulo
BENTONISA® Bentonita do Nordeste S.A.	Paraíba
Bentonit União Nordeste S.A.	Paraíba
Bentonita do Paraná Mineração Ltda	Paraná
Colorminas - Colorífico e Mineração S.A.	São Paulo
Companhia Brasileira de Bentonita – CBB	Bahia
DOLOMIL Dolomita Minérios LTDA.	Paraíba
DRESCON S.A.	Paraíba
EBM - Empresa Beneficiadora de Minérios Ltda	Paraíba
Laporte do Brasil	São Paulo
MIBRA Minérios Ltda.	Paraíba
MPL – Mineração Pedra Lavrada Ltda.	Paraíba
NERCON	Paraíba
Quartzolit Weber	São Paulo
Schumacher Insumos para a Indústria	Rio Grande do Sul

Em 2010 a produção de bentonita bruta no Brasil alcançou um patamar de 531.696 toneladas, com um aumento de produção de 101,2% em relação a 2009. Portanto, é notável a recuperação dos produtores deste minério, que sofreram com a crise iniciada em 2008, que causou diminuição no consumo e na produção no ano de

2009, além do indicativo dos compradores, que são essencialmente nacionais. Do total produzido naquele ano, a Paraíba contribuiu com 79,34%, a Bahia com 15,12% e São Paulo com apenas 4,69%. A produção de bentonita moída seca obteve um aumento de 20,76% em relação a 2009 e a ativada de 54,21%, no mesmo período (Silva, 2011).

Os dados apresentados acima tanto de produção quanto de investimentos para argilas bentoníticas mostram que o Brasil vem crescendo de modo bem significativo nesse setor industrial. Porém, o país ainda não é auto-sustentável na produção de argilas modificadas (ativadas), e os números, quando comparadas importações e exportações, deixam isso bem claro. De acordo com Silva (2011), dentro do território nacional importa-se muito mais do que se exporta, pois ainda não são produzidas argilas de qualidade e em escala sustentável, precisando assim importar para suprir as necessidades internas.

Esse fato se deve aos baixos investimentos das empresas bem como do governo na área de pesquisas em tecnologias de ponta como, por exemplo, em aplicações mais específicas de purificação, separação e modificação de argilas, e até mesmo de implantações de tecnologias já existentes. É com base nessa realidade que a proposta deste trabalho tem uma importante motivação, a saber de desenvolvimento da tecnologia nacional, e não de mera importação de soluções tecnológicas.

Como visto, as bentonitas naturais são compostas por aproximadamente 80% de montmorilonita e os demais constituintes são matéria orgânica e minerais acessórios que não são capazes de sofrer expansão ou troca catiônica. Uma argila que possa ser utilizada na produção de nanocompósitos poliméricos não deve ter mais do que 5% de impurezas não-esmectíticas. A quantidade e natureza destas impurezas dependem da origem da argila (Utracki, 2004). As impurezas mais comuns são: sílica, feldspato, gesso, albita, anortita, ortoclase, amatita halita, calcita, dolomita, siderita, biotita, moscovita, clorita, apatita, estilbita, pirita, caulinita, hematita, carbonato de sódio, etc. Além disto, em geral, 50% da montmorilonita apresenta-se na forma cálcica (Ca-MMT). Esta forma, assim como a forma ácida (H-MMT), não sofre expansão uniforme em água, o que exige uma modificação catiônica para a forma sódica Na-MMT antes de qualquer outra modificação (Norrish, 1954; Norrish & Rausell-Colom, 1963; Utracki, 2004). Quando estas argilas são utilizadas para a obtenção de nanocompósitos poliméricos, faz-se necessária a sua perfeita dispersão e interação com o polímero numa escala nanométrica, o que só é alcançado quando a argila é quimicamente modificada através de uma reação de organofilização. Portanto, para que a eficiência de uma argila,

na obtenção de nanocompósitos poliméricos, seja otimizada, duas estratégias se fazem necessárias: sua purificação e sua modificação catiônica. Somente assim poderá haver aumento na afinidade química entre o polímero e a argila para a formação de nanocompósitos poliméricos (Esteves *et al.*, 2004).

II.2.1. PURIFICAÇÃO E INTERCALAÇÃO DE ARGILAS

II.2.1.1. PURIFICAÇÃO DE ARGILAS

A argila bentonita é geralmente extraída de minas a céu aberto, com profundidades de depósitos variadas, que pode ser de alguns centímetros até vários metros. Como já foi explanado anteriormente, este é um minério que consiste essencialmente de esmectitas e vários tipos e teores de impurezas. O processo de purificação é em geral caro e complexo, e consiste, no caso particular de bentonitas, na seleção e separação da montmorilonita dos outros materiais associados a ela, que inibem suas propriedades de alto interesse, comprometendo suas aplicações (Bergaya *et al.*, 2006). A depender da aplicação para o qual a argila é destinada, geralmente ela requer, além da purificação, modificações catiônicas (Alves, 2012). Por exemplo, os argilominerais brasileiros são geralmente encontrados na sua forma cálcica, e a montmorilonita cálcica (Ca-MMT) apresenta baixa expansão, o que dificulta a capacidade de troca cationica - propriedade essencial para diversas aplicações deste particular filossilicato.

Um exemplo bem específico refere-se ao uso de MMT em nanocompósitos, que requerem que a argila apresente uma natureza hidrofóbica ou organofílica (totalmente diferente do seu estado natural, que é hidrofílica) para que aconteçam as intercalações e interações necessárias com a matriz polimérica (que na sua maioria possuem caráter organofílico) para a formação de novos materiais de interesse, principalmente em nanotecnologia. (McWhinnie *et al.*, 1995; Utracki, 2004). Além disso, considerando que as esmectitas têm um tamanho de partícula muito pequeno, mas, em seu estado natural as partículas encontram-se agregadas, o mineral necessita ser desagregado por métodos mecânicos ou hidrodinâmicos.

Devido à sua natureza e forma de obtenção, no seu estado natural, as argilas bentonitas são contaminadas por matéria orgânica e por minerais acessórios como os já mencionados. Dependendo das aplicações industriais a que se destinam, e que geralmente requerem argilas sódicas, as argilas, após sua extração e seleção, necessitam também serem modificadas catiônicamente. Para algumas aplicações específicas estas

argilas necessitam ser purificadas e, sobretudo para uso em nanocompósitos poliméricos, a purificação e organofilização da argila são etapas fundamentais na obtenção de produtos de qualidade (Romero & Barrios, 2001; Utracki, 2004). Por exemplo, argilas destinadas à manufatura de nanocompósitos poliméricos precisam ser purificadas com muito cuidado e uniformemente intercaladas. Uma das propriedades mais esperadas dos NCP para uso em alimentos e bebidas como filmes ou garrafas, por exemplo, é o aumento do efeito de barreira aos fluidos. Se um mineral não coloidal estiver presente em concentrações maiores que 0,5% em peso na argila organofílica, vazios e até canais poderão ser formados nas redondezas destas partículas estranhas, comprometendo seriamente as propriedades de barreira. A presença de quartzo, por exemplo, incrementa dramaticamente o fluxo penetrante em paredes poliméricas.

A separação da fração montmorilonita, presente nas bentonitas é um processo complexo e oneroso (Utracki, 2004). O primeiro tratamento utilizado foi através de ativação ácida e posterior preparação da argila organofílica. O objetivo desta purificação era substituir os íons cálcio por prótons e remover (por dissolução) íons tais como Fe^{3+} , Al^{3+} e Mg^{2+} da camada octaédrica, além de outros contaminantes naturais do mineral (Utracki, 2004). A remoção do ferro livre é de especial interesse uma vez que este metal reconhecidamente acelera a degradação de polímeros (Utracki, 2004; Leite *et al.*, 2000). No entanto, é necessário cuidado durante o processo para não destruir a estrutura do argilomineral, já que a formação de nanocompósitos poliméricos de filossilicatos em camadas baseia-se na capacidade expansiva e/ou delaminação destas argilas, que são função da sua estrutura.

Um método de purificação proposto como sendo capaz de seletivamente retirar o ferro, sem modificar a estrutura do argilomineral, é o método CBD (ditionito-citrato-bicarbonato) apresentado por Mehra & Jackson (1960). No entanto, algumas alterações na estrutura do argilomineral foram detectadas com o uso deste método (Leite *et al.*, 2000).

Existem registros de processos de desagregação que utilizam alta temperatura e pressão. Clocker *et al.* (1976) propuseram um processo baseado no tratamento de suspensões de argila com vapor a altas pressões (temperaturas próximas de 243 °C e pressões da ordem de 34-36 kg/cm²), para favorecer a hidratação. Posteriormente o sistema foi rapidamente despressurizado, favorecendo a expansão da argila em água. O método provoca delaminação da estrutura e permite separar, em hidrociclones, as frações não coloidais, já que as partículas não argilosas não apresentam expansão. A

fração expandida (enriquecida em colóide) é esfriada até aproximadamente 80 °C, modificada catiônica e/ou organofilizada com um sal quaternário de amônio como, por exemplo, cloreto de octadecil amônio (ODA), filtrada, lavada e seca. A montmorilonita organofílica (O-MMT) resultante deste processo é adequada para uso como agente espessante em soluções e suspensões para vários solventes e tintas, mas não é adequada ao uso em nanocompósitos poliméricos (Utracki, 2004).

Uma patente da AMCOL (“*American Colloid Corporation*”) propõe o uso de argilas com 90% de suas partículas com diâmetro de 200 µm (Clarey *et al.*, 2000). A argila seca é misturada com água em um *blunger* (misturador de argila com água), onde se separam as impurezas grossas (pedras) por sedimentação. O resto é direcionado para atrição e separação (*attrition-scrubber*). A argila proveniente destes processos é separada por diversos hidrociclones que eliminam impurezas de até 50 µm. A modificação catiônica da argila policatiônica é feita em colunas de troca iônica, obtendo-se argila sódica com pureza de 95% de Na-MMT. Posteriormente esta argila é centrifugada e seca em *spray-dryer* (secagem por aspersão; Harben & Bates, 1990).

Uma outra proposta de purificação é baseada nas diferentes densidades dos minerais. Soluções ou solventes com densidades superiores à de uma esmectita permitem a sua flutuação. Foram propostos alguns solventes orgânicos tais como tetrabrometo de etano ou bromofórmio. O uso destes solventes mostrou ser impróprio, já que estes não só foram absorvidos pelas esmectitas, como também são de difícil eliminação e são carcinogênicos. Uma solução encontrada foi o uso de solução aquosa de lítio meta-tungstenato, que pode atingir densidades de até 3,4 g/ml (Hanan & Totten, 1996; Totten *et al.*, 2002). O processo, no entanto, não é viável comercialmente devido ao seu elevado custo.

Entre as inúmeras impurezas que pode ter uma bentonita estão as orgânicas. Estas impurezas possuem etiologias diversas e configuram uma contaminação que pode prejudicar ou impedir a interação catiônica com a superfície das lamelas. Isto pode afetar a organofilização em menor ou maior grau, segundo aspectos quali-quantitativos da contaminação orgânica. A interferência poderá ser feita por cobertura das áreas ativas (colóides) e/ou por reversão ou neutralização das cargas. Estas impurezas devem ser eliminadas, e o processo de oxidação com peróxido de hidrogênio (água oxigenada) tem mostrado eficiência, segundo o trabalho de Rodrigues *et al.* (2007).

Métodos de seleção, separação e purificação de materiais argilosos vêm sendo estudados há muito tempo, por muitos grupos de pesquisa ao redor do mundo, devido à

dificuldade em separar as fases minerais (Galvin *et al.*, 2005; Galvin *et al.*, 2009; Totten *et al.*, 2002; Utracki, 2004; Zanini, 2008).

Segundo Totten *et al.* (2002), ao longo dos anos, métodos de separação físico-química de espécies minerais presentes em argilas por diferença de propriedades como tamanho, densidade, ou ainda propriedades magnéticas ou dielétricas vêm sendo estudados, com êxito parcial, envolvendo a separação quantitativa dos minerais presentes. Faixas de sobreposição de propriedades entre diferentes argilominerais estão entre as principais causas para a incapacidade de separá-los fisicamente. Um problema particular para a separação por densidade são os tamanhos de grãos extremamente pequenos, pois estes possuem grandes áreas superficiais, facilitando a adsorção de materiais presentes no meio separador - além das forças eletrostáticas que podem causar floculações. Estudos sobre a separação de minerais de argila por decantação e tamanho de partícula, adsorção por líquidos orgânicos pesados, separação dielétrica, ou ainda separação magnética, indicam que certos minerais podem ser concentrados utilizando tempo e equipamentos especiais.

Há pouco tempo, os líquidos utilizados para favorecer a separação mineralógica por densidade eram hidrocarbonetos halogenados, tais como tetra-bromoetano e bromofórmio. Estes solventes não são os mais adequados para separar minerais de argila, pois os mesmos possuem fortes tendências para adsorver nas superfícies minerais. A posterior lavagem destas argilas após a exposição a tais líquidos é praticamente impossível. Para limitar ainda mais a sua adequação, a esmectita adsorve preferencialmente estes líquidos orgânicos de alto peso molecular, o que reduz a diferença da densidade efetiva entre os outros argilominerais presentes nas argilas, dificultando ainda mais a separação por densidade. Além disso, estes solventes orgânicos são cancerígenos e exigem protocolos adequados para o manuseio, aplicação e consequente descarte. Esses problemas foram resolvidos recentemente por Totten *et al.* (2002) que utilizou solução de metatungstato de lítio, que consiste num sal não tóxico.

Bush *et al.* (1966) propuseram um método simples de separação de grãos de argila por centrifugação com base na densidade. Já Galvin *et al.* (2005) desenvolveram e estudaram um método de separação de partículas por gravidade (baseado no tamanho e na densidade das partículas) tanto em escala piloto quanto em escala industrial, denominado “Reflux Classifier” (RC). Este dispositivo trata-se de um separador de leito

fluidizado capaz de operar com elevadas cargas hidráulicas, e vem sendo utilizado com altos rendimentos para separar partículas minerais e de alimentos.

Em escala industrial, as partículas menores do que cerca de 1 milímetro de diâmetro são facilmente separadas utilizando a água como meio de separação, com a velocidade de sedimentação dependente do tamanho e da densidade das partículas. O principal problema de todos os dispositivos de separação por gravidade tem sido a sua restrição para uma gama muito limitada de tamanhos de partículas, conforme descrito por Galvin *et al.* (2009). Estes autores desenvolveram um método para elutriar partículas com base em sua densidade, eliminando a influência do tamanho da partícula sobre a separação. O método consiste em uma modificação em seu trabalho anterior com RC, ou seja, trata-se de uma coluna de elutriação de leito fluidizado com uma inclinação de 70° em relação ao eixo horizontal, operada sob condições específicas, para inibir o efeito do tamanho da partícula.

Utracki (2004) relata alguns outros métodos de separação e purificação de argilas realizados por diversos outros autores. Vale ressaltar que a grande maioria dessas técnicas conhecidas e mencionadas não apresentam características necessárias para utilização em escala industrial, sendo aplicadas somente em ensaios laboratoriais. Portanto, faz-se necessário o desenvolvimento de novas técnicas de baixo custo e de alta eficiência, para a produção de argilas purificadas a nível industrial.

II.2.1.2. INTERCALAÇÃO DE CÁTIOS ORGÂNICOS EM ARGILAS

Conforme discutido em sessões anteriores, cargas expansíveis, de dimensões nanométricas e capazes de interagir em escala nanométrica com a matriz, são especialmente indicadas na produção de nanocompósitos poliméricos. As argilas bentonitas, por serem ricas em montmorilonita, têm sido largamente empregadas para estes fins. Em princípio, quanto menor o tamanho de partículas, maior a área de contato carga/matriz e melhores as potenciais propriedades dos compósitos ou nanocompósitos produzidos. No entanto, conforme as dimensões das cargas diminuem, a área específica das superfícies internas também aumenta, levando a um aumento nas forças atrativas (van der Waals) entre as partículas adjacentes que tendem a aglomerar ao invés de dispersar homogeneamente na matriz e, neste caso, nanocompósitos não seriam formados. Outro agravante é que argilas, na sua forma natural, são hidrofílicas e, portanto, não expandem nem absorvem solventes orgânicos não polares. A polaridade destas argilas necessita ser alterada para que as mesmas tornem-se compatíveis com

polímeros orgânicos e não tendam a formar aglomerados (Drown *et al.*, 2007; Giese *et al.*, 1996).

Esta alteração pode ser realizada através de reações de troca iônica onde cátions intralamelares são substituídos por cátions orgânicos, tais como os sais quaternários de amônio. Este tipo de modificação química permite transformar a argila, naturalmente hidrofílica, em hidrofóbica. As bentonitas quimicamente modificadas pela troca catiônica com cátions orgânicos são denominadas “Bentonitas Organofílicas”. A reação de troca catiônica é reversível, o que exige o uso de um excesso de agente intercalante para que altas conversões sejam obtidas (Utracki, 2004). Frequentemente, em produtos comerciais, a concentração de surfactante adicionado durante a organofilização pode exceder a CTC da argila em até 153%. Os motivos para a adição deste excesso é a reversibilidade da reação de organofilização e a intenção de atingir o maior valor possível de d_{001} da argila (Weiss & Kantner, 1960). No entanto, se a concentração do cátion orgânico for muito alta, este passa a ser adsorvido em quantidades muito superiores às da CTC da argila. No caso de cadeias longas, o excesso de sal acaba por se agrupar de forma tal que as cadeias hidrofóbicas penetram nas galerias e os grupos catiônicos ficam expostos à fase aquosa, formando uma bicamada eletrônica difusa que evita a precipitação da argila, tornando-a novamente hidrofílica e, portanto, inapropriada para a obtenção de nanocompósitos poliméricos (White & Cowan, 1958; McAtee, 1962, 1963; Diamond & Kinter, 1963; Utracki, 2004). O excesso de sal orgânico pode ser removido por lavagem com água quente ou álcool, desde que a cadeia orgânica associada ao cátion não seja muito longa (Furukawa & Brindley, 1973). Para evitar a formação da bicamada, o intercalante iônico deve ser usado em quantidade estequiométrica e sua amina deve ser adicionada posteriormente para formar um complexo não iônico, mantendo a hidrofobicidade da argila organofilizada. Infelizmente, às vezes o oposto acontece, ou seja, algumas substâncias (ex: codeína em MMT) podem ser adsorvidas em quantidades menores do que a estequiométrica e podem formar uma monocamada na superfície da lamela, gerando impedimentos estéricos que deixam sítios iônicos livres na superfície da argila, tornando-as também inadequadas ao uso em nanocompósitos (Weiss, 1963; Utracki, 2004).

As reações de troca catiônica entre Na-MMT e íons de amônio do tipo $[R-NH_3-Cl]$ e $[R_4-N-Cl]$ datam da década de 1930 (Smith, 1934; Giesecking, 1939). Quando uma solução aquosa do sal de amônio é adicionada a uma suspensão aquosa de argila, o cátion orgânico substitui o cátion presente na superfície da lamela, permanecendo nesta

posição devido à sua menor mobilidade. Quase sempre esta substituição é quantitativa, ficando o cátion ionicamente vinculado à superfície, enquanto as cadeias de hidrocarbonetos modificam a característica hidrofílica da argila para hidrofóbica, desalojando as moléculas de água adsorvidas (Hendricks, 1941; Jordan, 1949; Meier *et al.*, 2001).

Entre os principais fatores que facilitam a intercalação do sal orgânico durante a organofilização das argilas estão o tamanho de partículas e as condições de reação (tempo, temperatura, pH, agitação). Em geral, quanto menor o tamanho de partículas e mais estreita a sua distribuição, mais homogênea e mais fácil será a intercalação. A intercalação em argilas que possuem uma larga distribuição do tamanho resulta freqüentemente em um grau de intercalação irregular. Estima-se que o tempo necessário para a reação de organofilização da argila seja reduzido à metade com uma redução de 30% no tamanho das partículas. Pereira *et al.* (2007) utilizaram duas metodologias na obtenção de argilas organofílicas, uma metodologia convencional e uma segunda denominada de método direto, desenvolvida a partir da metodologia, diminuindo-se o tempo de preparação através da eliminação dos repousos após a adição do carbonato de sódio e após a adição do sal quaternário de amônio. Os autores observaram que a distância interlamelar (d_{001}) dos materiais organofílicos obtidos foi a mesma, independentemente do tratamento utilizado, indicando que a forma na qual os cátions quaternários de amônio se posicionam (paralelas à superfície do argilomineral ou a um determinado ângulo da mesma) entre as lamelas do argilomineral são iguais. Os autores concluíram que a proposta de uma metodologia que diminua o tempo de preparação foi efetuada com sucesso, no sentido de obter-se materiais estruturalmente similares. Outra forma de acelerar a reação de intercalação é aumentando a temperatura para valores em torno de 70 °C e mantendo o sistema sob agitação vigorosa (Newman *et al.*, 2000). O pH do meio reacional também é muito importante, sendo recomendado como ótimo uma unidade abaixo do pH da solução de sal orgânico.

Outro fator importante é o valor da CTC das esmectitas, dado que a expansão do espaço interlamelar é uma consequência do valor da CTC da argila. Valores muito baixos nesta capacidade (exemplo: menor que 0,5 meq/g) são insuficientes para atingir a expansão necessária à intercalação do sal orgânico. Por outro lado, valores muito elevados (exemplo: maior que 2,0 meq/g) implicam numa interação entre as lamelas que dificultará a intercalação. As esmectitas tais como montmorilonita, saponita e hectorita têm valores aceitáveis de CTC, variando entre 0,8 a 1,2 meq/g, o que as apresentam

como as mais promissoras, sendo a montmorilonita a mais abundante na natureza (Utracki, 2004).

A intercalação de cátions orgânicos entre as galerias da argila faz com que argilas organofílicas apresentem valores de d_{001} superiores aos apresentados por argilas naturais que possuem água no interior das galerias. Esta maior expansão da argila, associada à afinidade destes agentes organofílicos com matrizes poliméricas, permite a obtenção dos chamados nanocompósitos poliméricos, o que incrementa a demanda das bentonitas e as pesquisas sobre elas (Utracki, 2004; Andrade, 2003; Oliveira, 2004; Ramos Filho, 2004; Barbosa, 2005). Existe hoje uma extensa quantidade de trabalhos utilizando as argilas bentoníticas na obtenção de nanocompósitos poliméricos. O crescimento destas publicações é surpreendente e vertiginoso. Em uma busca junto ao sítio *ScienceDirect* (www.sciencedirect.com), utilizando como palavra-chave “nanocompósitos poliméricos”, e considerando o período até esta tese, foram encontradas 3745 referências bibliográficas, das quais 558 foram publicadas somente no período 2005-2007.

Segundo Utracki (2004) a intercalação de cátions orgânicos (organofilização) em argilas visa promover:

1. Expansão do espaço interlamelar;
2. Redução da interação sólido-sólido entre as lamelas;
3. Melhorias na interação entre a argila e a matriz polimérica.

Araujo (2008) apresenta um estudo sobre os diversos aspectos que envolvem a preparação de nanocompósitos poliméricos. A autora traz também um fluxograma (Figura II.3) de preparação de argilas organofílicas com sais de amônio quaternários.

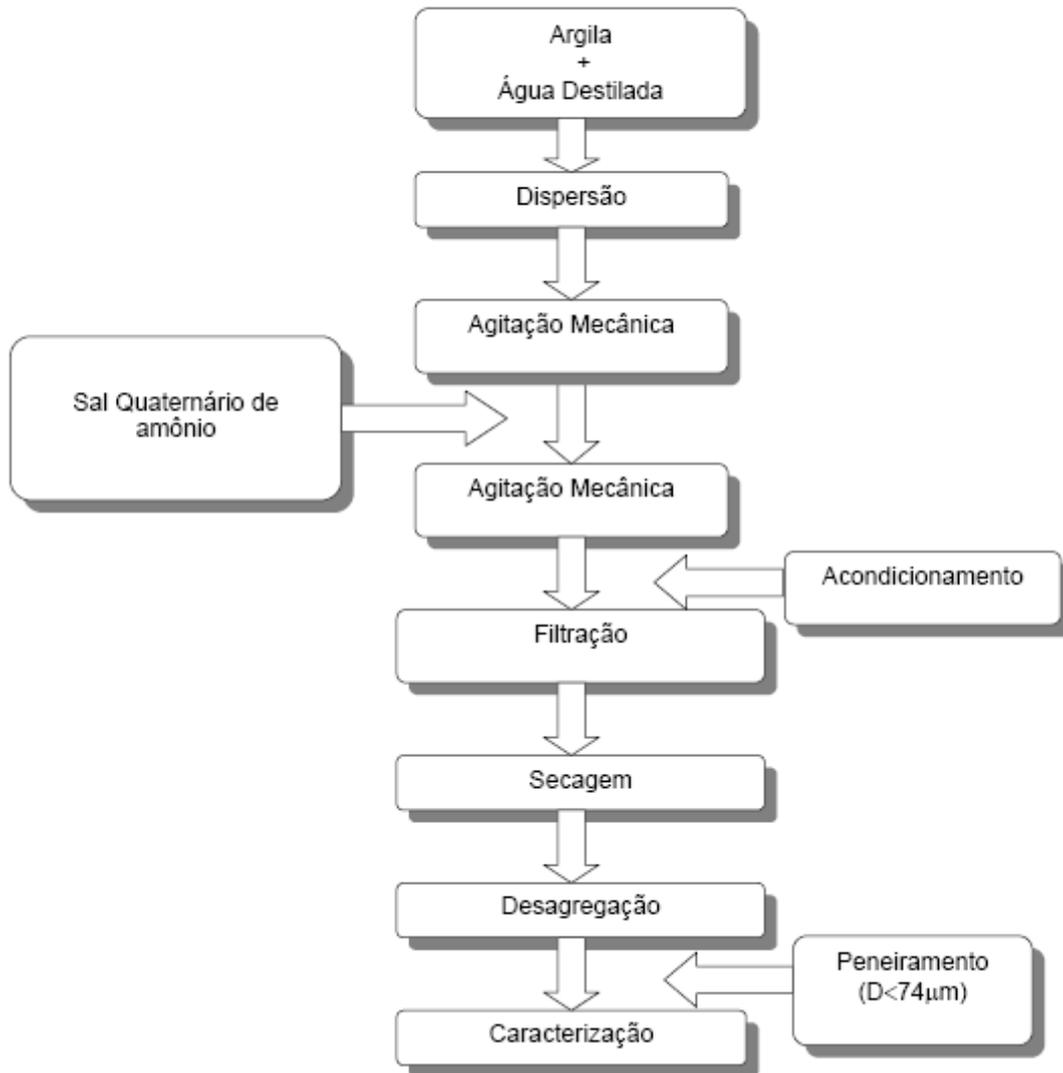


Figura II.3. Fluxograma de preparação de argilas organofílicas com sais de amônio quaternários (Araujo, 2008).

Conforme discutido anteriormente, a expansão e a organofilização da argila são etapas necessárias para permitir a intercalação do polímero entre suas galerias e a eventual formação de nanocompósitos poliméricos. Entretanto, o caso de nanocompósitos com matrizes apolares é onde mais se faz necessária a redução da interação sólido-sólido entre as lamelas, interação que guarda relação com a dimensão do cátion intercalado. Quanto maior o afastamento provocado pela molécula do surfactante introduzida, menor será esta interação. Já em uma argila seca a distância entre lamelas é mínima, o que resulta numa interação “interlamelar” máxima que pode

prejudicar a intercalação. Esta interação pode ser revertida através da hidratação por dispersão em água ou em soluções aquosas de solventes orgânicos polares tais como álcool ou glicóis.

A interação entre argila e matriz polimérica pode ser promovida de diversas maneiras. A forma escolhida dependerá fortemente do estado de intercalação da argila, do sal utilizado e da matriz empregada, o que gera um grande leque de possibilidades. Em linhas gerais, existem três classes de produtos capazes de promover interações entre cargas e matrizes poliméricas (Kuritzkes, 1969; Fujiwara & Sakamoto, 1976; Okada *et al.*, 1988), a saber:

- Agentes compatibilizantes como os usados para melhorar a interação entre fibras de vidro e matrizes poliméricas: silanos, titanatos e zirconatos;
- Compatibilizantes com grupos reativos que possam reagir com o polímero, tais como: glicidil, maléico, isocianatos, etc.;
- Compostos organometálicos (Utracki, 1994, 1998, 2002; Khayat *et al.*, 2000; Aji & Utracki, 1997; Utracki & Kamal, 2002; Aji, 2002; Brown, 1992).

II.2.2. NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA

Nanocompósitos compreendem uma classe relativamente nova de materiais híbridos onde a fase dispersa apresenta pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica. Quando a matriz é um polímero, estes são denominados “Nanocompósitos Poliméricos”. Segundo Morgan & Harris (2003), em NCP as cargas não só possuem dimensões nanométricas, mas interagem com a matriz em escala nanométrica e, para que esta interação ocorra nesta escala, é necessário que a carga seja modificada quimicamente de modo que suas superfícies tornem-se hidrofóbicas e, portanto, mais compatíveis com a maioria das matrizes poliméricas (Andrade, 2003). Conforme descrito anteriormente, uma das grandes vantagens dos NCP é a obtenção de sistemas com propriedades elevadas e comparáveis às de compósitos convencionais, mas com baixos teores de carga (1-5%). Partículas nanométricas lamelares, fibrilares, tubulares, esféricas e outras podem ser utilizadas para estes fins. Normalmente, quando o objetivo é elevar propriedades mecânicas e de barreira, são usadas partículas anisométricas, especialmente as lamelares. Para obter aumentos na resistência e rigidez do produto, as fibrilares são preferidas, e quando se deseja melhorias em propriedades funcionais, tais

como as óticas e a condutividade elétrica, partículas esféricas e outras são utilizadas (Utracki, 2004).

II.2.2.1. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Basicamente são três os processos de preparação de nanocompósitos poliméricos:

- Intercalação por polimerização *in-situ* (diretamente na reação);
- Intercalação por solução;
- Intercalação por fusão.

A intercalação por polimerização *in-situ* (Lee *et al.*, 2005) foi o primeiro método utilizado para preparar nanocompósitos polímero-argila e constitui hoje o processo usado na obtenção de nanocompósitos com polímeros termofixos. A argila organofílica é dispersa e expandida no monômero, que posteriormente é polimerizado pelo processo convencional (Messersmith & Giannelis, 1995).

Na intercalação por solução, o polímero é dissolvido num solvente adequado e a argila organofílica é dispersa e expandida em solventes tais como: água, tolueno ou clorofórmio. A dispersão e a solução são misturadas e o solvente é eliminado por evaporação. A técnica tem sido utilizada com polímeros hidrossolúveis e com polímeros de baixa ou nenhuma polaridade (Kornmann *et al.*, 2001a, b).

A intercalação por fusão é um método que tem se tornado o mais atrativo desde sua introdução por Giannelis (1996). Nele o polímero é cuidadosamente misturado com a argila organofílica. O sistema de processamento pode ser qualquer um que aporte energia térmica e mecânica, garantindo fusão da matriz e distribuição homogênea da carga. A temperatura de trabalho deve ser inferior à de degradação tanto da matriz polimérica como da argila organofílica, mas suficientemente elevada para atingir uma viscosidade do fundido que favoreça a intercalação. Este método, se comparado ao método de intercalação por solução, apresenta vantagens significativas tanto no aspecto ambiental quanto no aspecto econômico, já que não são utilizados solventes orgânicos e o método é compatível com o uso de equipamentos e técnicas de misturas industriais convencionais como extrusoras, injetoras e misturadores (Shen *et al.*, 1992; Messersmith & Giannelis, 1995; Barber *et al.*, 2005).

II.2.2.2. CLASSIFICAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósitos poliméricos podem ser classificados em função da geometria das partículas de reforço em uni, bi e tridimensionais. Os nanocompósitos unidimensionais (1D) são os chamados *Polymer-Layered Crystal Nanocomposites* (nanocompósitos poliméricos cristalinos em camadas) e representam os de maior interesse científico e industrial, sendo manufacturados com argilas bentonitas e esmectitas (Pinnavia & Land, 2000). Os nanocompósitos bidimensionais (2D) são os reforçados com partículas alongadas, como fibras, nanotubos (Ebbesen, 1997) ou *whiskers* (fios) de celulose (Favier *et al.*, 1997; Chazeau *et al.*, 1999). Os nanocompósitos tridimensionais (3D) são os reforçados por partículas esféricas, obtidas pelo método sol-gel e nos quais a polimerização é promovida a partir da superfície das partículas de reforço (Raynaud, 1999).

Outra forma de classificação dos nanocompósitos é em relação à interação carga-matriz. Na literatura são reconhecidos quatro tipos de dispersões para os silicatos em camadas em uma matriz polimérica:

- **Dispersões convencionais**, onde o polímero não consegue intercalar entre as galerias das argilas, e tactóides ou aglomerados não são molhados pelas cadeias poliméricas;
- **Intercalação**, onde o polímero penetra nas galerias das esmectitas, aumentando o valor de d_{001} (Utracki, 2004), mas a estrutura em camadas ainda é mantida através de forças de van der Waals entre as lamelas;
- **Esfoliação ordenada ou delaminação**, onde desaparece o empilhamento, mas se conservam os alinhamentos de origem e as lamelas ficam separadas por muitas cadeias poliméricas;
- **Esfoliação desordenada ou (simplesmente) esfoliação**, configuração onde as lamelas são homogeneamente distribuídas na matriz polimérica, obtendo-se a máxima interação “Lamela-Cadeia”. Neste tipo o sistema não apresenta mais nenhum ordenamento e tem-se o sistema híbrido mais eficiente.

Esta classificação demonstra que os significados de intercalação e esfoliação não diferem em carácter, mas sim na magnitude da separação alcançada entre as lamelas (Utracki, 2004; Dennis *et al.*, 2001; Kornmann *et al.*, 2001a, b).

II.2.2.3. PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA

A formação de nanocompósitos polímero/argila promove modificações significativas em propriedades mecânicas, físicas e químicas em relação à matriz polimérica pura. Propriedades comparáveis às de compósitos convencionais são obtidas em baixos níveis (1-5%) de carregamento. Algumas das principais alterações em propriedades observadas nestes sistemas, relatadas na literatura, são:

- Aumento na resistência ao rasgamento em elastômeros;
- Melhoria nas propriedades reológicas dos sistemas, com redução na viscosidade durante o processo de transformação, dada a sua característica de auto-organização e formação de arranjos reversíveis (Sánchez-Solís *et al.*, 2004);
- Aumento no valor da T_g (temperatura de transição vítrea) e de T_c (temperatura de cristalização), permitindo a retirada da peça em tempos reduzidos durante a injeção, aumentando a produtividade do processo;
- Redução da inflamabilidade e aumento da estabilidade térmica dos sistemas a um baixo custo e de forma ambientalmente correta (Awad *et al.*, 2004; Botelho, 2006; Chigwada *et al.*, 2005; Diagne *et al.*, 2005; Gilman, 1999);
- Aumento na rigidez sem perda da tenacidade;
- Aumento na temperatura de distorção térmica e na temperatura de amolecimento Vicat (Liu *et al.*, 2004);
- Aumento na resistência ao impacto através de uma eficiente dissipação de energia;
- Aumento na resistência à tração;
- Maior resistência à degradação foto-oxidativa (Qin *et al.*, 2003);
- Maior brilho superficial;
- Menor desgaste dos equipamentos de transformação, dado os pequenos volumes de carga empregados e à característica untuosa dos filossilicatos;
- Maiores propriedades de barreira a gases e líquidos (Awad *et al.*, 2004; Zhong *et al.*, 2005; Guan *et al.*, 2005).

II.3. ESTUDO DAS IMPUREZAS NO USO COMO NANOSISTEMAS (MODIFICAÇÃO DA COR DOS POLÍMEROS, PERDA DA TRANSPARÊNCIA E DEGRADAÇÕES)

A coloração de uma argila está relacionada diretamente com sua composição química, quantidade de matéria orgânica e outras impurezas, podendo variar de tonalidade branca até preta. A argila é um material natural, de textura terrosa, de granulação fina, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter outros minerais como quartzo, feldspato, micas, pirita, hematita, matéria orgânica e outras impurezas. Os argilominerais são os minerais característicos das argilas. Quimicamente são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos como ferro, potássio, lítio e outros. Estes materiais proporcionam às argilas as mais diversas propriedades e comportamento físico-químico. Os principais grupos de argilominerais são caulinita, ilita, montmorilonita, haloisita, cloritas e esmectitas, sendo a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a forma mais simples de argila encontrada na natureza. O que diferencia estes argilominerais são basicamente o tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer, dentro da estrutura, do alumínio por magnésio ou ferro, e do silício por alumínio ou ferro, principalmente, e a conseqüente neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions. Na montmorilonita ocorrem substituições e os cátions neutralizantes podem ser sódio, cálcio, potássio e outros. Isto implica em diferenças nas características de interesse para as diversas aplicações tecnológicas.

Segundo Coelho *et al.* (2007), em particular a montmorilonita possui alguns requisitos essenciais para se destacar no seleto grupo das “argilas especiais”, pois possuem propriedades específicas de interesse industrial, como elevada capacidade de troca de cátions, elevada capacidade de inchamento (aumento da distância interplanar basal), pequenas partículas, alta capacidade de absorção e adsorção, elevada área superficial, propriedades reológicas e coloidais, entre outras. Estas propriedades proporcionam a elas várias aplicações, além de possíveis modificações, como é o caso das montmorilonitas organofílicas e ativadas por ácidos.

A presença de outros minerais, muitas vezes considerados como impurezas, pode afetar substancialmente as características de uma argila para uma dada aplicação, daí a razão, em muitas aplicações, de se eliminar os minerais indesejáveis, geralmente por processos físicos. O comportamento da argila durante o processo de queima depende de seu conteúdo de fundentes (sílica, calcário, óxido de ferro e álcalis). Da

quantidade destas substâncias depende o grau de vitrificação da argila, que, com aumento da temperatura pode chegar à fusão. As argilas pobres em fundentes necessitam de temperatura mais elevada para sua queima.

O óxido de ferro nas argilas pode variar de 2 a 15%, a magnésia (MgO) se aproxima de 1%, e o carbonato de cálcio, que é prejudicial à cerâmica vermelha, oscila bastante, até aproximadamente 20%. Quando o carbonato de cálcio é convenientemente moído, juntamente com a argila, a sua presença pode ser tolerável. Do contrário, os grânulos de CaCO_3 hidratam-se em presença de umidade, aumentando o volume e produzindo lascamentos (estouros) na superfície da peça.

As argilas quase sempre estão acompanhadas de impurezas, que se misturam durante a sua formação. Constituem-se de resíduos minerais provenientes das rochas originais, ou que se juntaram às argilas durante o seu transporte pelas águas, ou ainda, trazido pelas águas de infiltração. Estes resíduos são sílicas livres (areia), micas, feldspatos, calcários, óxidos de ferro, rutilo, pirita, sulfatos, etc. As impurezas encontram-se em quantidade e granulometria bastante variáveis, desde fragmentos grandes até os impalpáveis, que dificilmente são separáveis por processos mecânicos. Estas impurezas modificam bastante as propriedades das argilas. As modificações se constituem na alteração da contração, na resistência mecânica, na dilatação, no ponto de fusão, na formação de diversas cores, na plasticidade, entre outras propriedades.

As argilas fusíveis apresentam um teor elevado de óxidos fundentes, como ferro, álcalis, cálcio e magnésio, os quais limitam a temperatura de vitrificação até 1200 °C. Segundo a predominância das impurezas de ferro, cálcio e sílica livre, as argilas fusíveis podem ser ferruginosas, calcárias e silicosas. A plasticidade das argilas fusíveis é muito variável, assim como a textura e o grau de finura dos grãos. Algumas argilas são excessivamente finas e isentas de areia e, portanto, muito plásticas.

Dada esta característica natural da presença de impurezas, aliada ao fato de que estas impurezas influenciam na cor, na perda da transparência, na degradação e em outras propriedades dos polímeros e de outros materiais produzidos com esta argilas, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido de remover tais impurezas. Botelho (2006) apresenta uma metodologia para a purificação de argila esmectita sódica, onde o material retido constitui as impurezas da argila, tais como feldspato, quartzo, mica, CaCO_3 , etc. Rodrigues *et al.* (2007) apresentam um método para a purificação de argila bentonítica natural que objetiva a eliminação de acessórios na forma de matéria orgânica e partículas de quartzo (areia e siltes), mica e outros

argilominerais tais como caulinita e illita, bem como separação granulométrica visando obter partículas de argila com dimensões nanométricas. Leite *et al.* (1999) apresentam um método onde uma amostra de argila natural, proveniente da região de Campina Grande (Paraíba, Brasil), com granulometria de 200 *mesh* e capacidade de troca catiônica de 1,0 meq/g, foi purificada com o objetivo de minimizar as impurezas normalmente presentes, tais como quartzo e feldspato. Martins *et al.* (2007) abordam fluidos de perfuração não aquosos que foram desenvolvidos para perfurações sob condições de altas temperaturas e pressões, ou em contato com formações constituídas de rochas ativas, condições estas que geram limitações técnicas e operacionais aos fluidos aquosos. Os fluidos de perfuração geralmente são muito sensíveis à presença de elementos contaminantes, geralmente sais inorgânicos, sendo a viscosidade plástica a propriedade mais afetada. Estes elementos, muitas vezes, fazem parte da composição das argilas, e podem contaminar os fluidos antes de seu contato com a perfuração. O processo de purificação é normalmente feito para eliminar as frações não argilosas, que geralmente são sais e minerais insolúveis, de forma a concentrar apenas a fração argilosa que possui propriedades reológicas bem mais estáveis e controláveis. Este processo consiste em separar, através de sedimentação seletiva, a fração argila, que permanece em suspensão, da fração não argilosa, que sedimenta, juntamente com partículas argilosas não dispersas, sendo notáveis as melhorias reológicas (Singh *et al.*, 1992). Esta sistemática consiste num processo de purificação que objetiva a eliminação de minerais acessórios e partículas de argila não dispersas. A dispersão foi mantida em temperatura de 60 °C para que a concentração de sólidos atingisse o valor de 4,86%. Araújo *et al.* (2006) tratam da influência da purificação e da organofilização de uma argila bentonita nas propriedades mecânicas de nanocompósitos polipropileno/bentonita. A purificação consistiu da remoção da matéria orgânica com peróxido de hidrogênio. As argilas natural e purificada foram modificadas com um sal quaternário de amônio gerando argilas organofílicas. As argilas naturais podem conter como impurezas diversos tipos de óxidos de ferro cristalinos ou amorfos, tais como hematita, goetita e lepidocrocita, além de outras formas combinadas, como a magnetita e a ilmenita, bem como matéria orgânica. A matéria orgânica encontrada nas argilas ocorre na forma de linhito, ceras e derivados do ácido húmico. Impurezas de natureza orgânica conferem um caráter plástico às argilas devido aos ácidos húmicos agirem como colóide protetor hidrofílico das partículas de argilominerais. A matéria orgânica tem grande influência sobre a capacidade de troca de cátions da argila, já que 100 g de

matéria orgânica apresentam uma capacidade de troca de cátions da ordem de 300 meq. Zanini *et al.* (2006) propõem um método para a obtenção de bentonitas ricas em montmorilonitas. Como já mencionado, uma bentonita é constituída por até oitenta por cento de montmorilonita, e outros minerais como quartzo e feldspato. A capacidade de expansão da montmorilonita é dada pela intercalação de moléculas polares ou de moléculas que possam provocar substituição catiônica entre suas lamelas. Este fenômeno provoca a modificação da densidade do minério, como uma função desta modificação volumétrica. Já os minerais contaminantes, tais como feldspato, mica, quartzo e outros, não sofrem esta modificação. O tamanho de partícula das bentonitas desagregadas também é muito inferior ao dos contaminantes naturais de origem mineral mencionados. Baseado nisto, o trabalho apresentado define um método de separação das frações de argilas expansíveis baseado na lei de Stokes, bem como propõe uma forma de cálculo para predizer as características do argilomineral separado. Coelho *et al.* (2007) mostram, entre outras coisas, que matéria orgânica e minerais associados presentes como impurezas podem colorir as bentonitas. Eles mostram também que a superfície dos cristais de caulinita é constituída por ânions, de um lado OH^- e de outro O^{2-} . Isso lhe confere um caráter hidrofílico ou lipofóbico. Assim, a dispersão de caulinita em monômeros ou polímeros não é muito satisfatória, especialmente quanto à individualização dos microcristais de caulinita mostrados. A eficiência de um caulim como carga em relação às propriedades de um compósito depende do grau máximo de dispersão dos microcristais de caulinita na matriz polimérica. Os caulins são constituídos por caulinita e/ou haloisita e têm uma CTC pequena, abaixo de 10 meq/100 g de argila. De acordo com os autores, foi observado nas décadas de 30 e 40 que, além de trocar reversivelmente cátions inorgânicos, os caulins também trocam cátions orgânicos, tais como cátions de amônio quaternário. Além disso, também foi observado que alguns compostos orgânicos polares eram adsorvidos pelos caulins. Resumindo, os caulins oferecem um conjunto único de propriedades entre as diferentes cargas minerais: boa resistência ao ataque químico por ácidos e álcalis; faixa ampla de granulometrias, desde muito pequena até tamanhos médios (em micrômetros); uma faixa ampla de custos de produção que os tornam acessíveis a todos os tipos de compósitos polímero-caulim; uma faixa ampla de interação com polímeros e agentes chamados “surfadores”, de forma a promover a compatibilidade para a produção de compósitos; é produzido com pureza desde moderada até muito alta. Coelho *et al.* (2007) também tratam de montmorilonitas ativadas por ácidos, sendo que o tratamento

com ácidos serve para três objetivos: dissolver alguma impureza da bentonita (por exemplo, calcita ou gipsita); substituir o cálcio e outros cátions intercalados por cátions hidroxônio H_3O^+ ; dissolver, nas folhas octaédricas das camadas 2:1 (próximo à superfície dos empilhamentos ou em suas bordas), alguns cátion Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ou Fe^{2+} . Nagaraj *et al.* (2002) desenvolveram um processo de melhoria na flotação, através de uma mistura de ácidos graxos, através do qual impurezas coloridas são retiradas do caulim. Chapman & Anderson (1980) apresentam um método de beneficiamento para descolorir a argila para produção de uma argila de qualidade aceitável para a indústria de papel. O método consiste da passagem direta em um defloculador de argila sob um intenso separador magnético, onde a argila em suspensão, submetida a uma grande intensidade magnética, tem uma floculação seletiva. O material que fica suspenso no líquido é retirado e o material floculado no fundo do líquido é recuperado.

II.4. MERCADO BRASILEIRO DE ARGILAS PARA O USO EM NANOCOMPÓSITOS E SEUS PROGNÓSTICOS DE EXPANSÃO

O quadro nacional brasileiro referente à obtenção de argila organofílica para NCPs é dependente das importações, em maior parte da Argentina, o que traz dificuldades para o desenvolvimento de nanocompósitos pelas indústrias do país. Esse fato tem melhorado devido a iniciativas de P&D ligadas principalmente às Universidades, que pesquisam sobre síntese de bentonitas organofílicas e suas aplicações em diversos segmentos (polimerização, adsorção, pelletização, entre outros). Os principais fabricantes de argilas organofílicas para nanocompósitos são a Nanocor, Southern Clay, Sud-Chemie, Laporte e Laviosa Chemica Mineraria, tendo filiais no Brasil a Sud-Chemie e a Laporte (Fulmont) (Paiva & Morales, 2007).

Mundialmente (Figura II.4), para o ano de 2005, o consumo de NCPs enriquecidos com argila foi de 11,3 toneladas o que gerou negócios de 90 milhões de dólares. Projeções da BCC Research apontavam que, em 2006, estes números deveriam ter crescido para aproximadamente 14,7 mil toneladas e 111 milhões de dólares. Para 2011, a estimativa é de chegar a 71,2 mil toneladas, avaliadas em 393 milhões de dólares (Sant'anna, 2008).

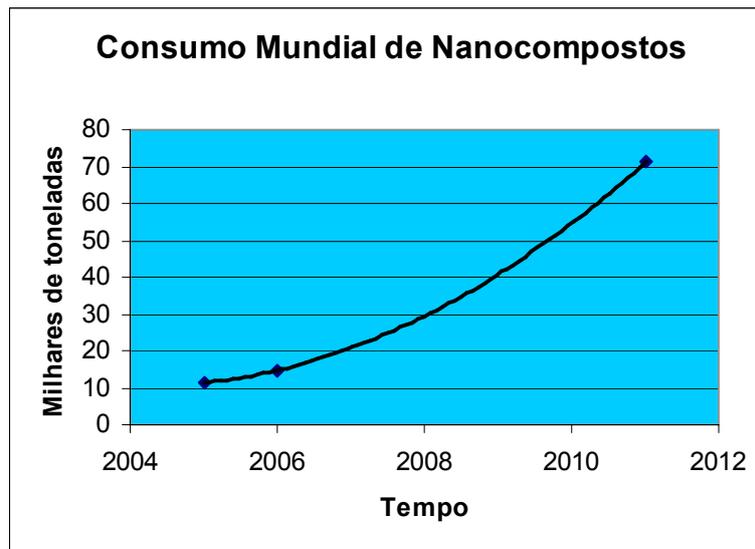


Figura II.4. Projeção do consumo mundial de nanocompósitos: a curva consiste apenas num guia de olhos.

No Brasil, especificamente em São Paulo e no Nordeste, houve produção de argila organofílica. Para isso foram utilizadas argilas de Campina Grande-PB, no caso do Nordeste, e em São Paulo usou-se argilas do próprio estado, da Paraíba e da Argentina. A partir do óleo de côco e de sebo, que são ricos em ácidos graxos, produz-se nacionalmente alquilaminas de cadeia longa (C12-C18) para conseqüente transformação em compostos quaternários de amônio, este último usado na organofilização.

II.4.1. PRODUÇÃO E RESERVAS DE BENTONITA

Em 2010, os seguintes países se destacaram na produção de bentonita (Tabela II.4): Estados Unidos da América(4,63 milhões t); Turquia (1.200.000); Grécia (850 mil t); Alemanha (350.000); e Itália (111.000). Em 2011 o Brasil participou com quase 3% da produção mundial, e também se encontra entre os principais produtores (326 mil t). A produção de bentonita bruta em 2011 no Brasil teve u aumento de 6,5% em relação a 2010, alcançando um nível de produção de 566.267 toneladas, com destaque para os Estados da Paraíba, da Bahia e de São Paulo. No quadro nacional existem treze empresas que atuam nesse segmento, sendo as principais a Bentonit União Nordeste S.A. (exclusivamente Bentonita ativada) e as produtoras de argila moída e seca que são a Argos Extração e Beneficiamento de Minerais Ltda., a Sociedade Extrativa Santa Fé

Ltda., a Aligra Indústria e Comércio de Argila Ltda. e a Bentonita do Paraná Mineração Ltda. (DNPM, 2006; DNPM, 2011).

Tabela II.4. Produção e reservas de bentonita no mundo

Discriminação	Reservas (10 ³ t)	Produção (t)		
		2010 ^(r)	2011 ^(p)	2011 (%)
Países	2011^(p)	2010^(r)	2011^(p)	2011 (%)
Brasil⁽¹⁾	32.095	326.428	329.168	2,89
Estados Unidos da América ⁽²⁾	As reservas mundiais de bentonita são abundantes	4.630.000	4.950.000	43,44
Grécia ⁽³⁾		850.000	890.000	7,81
Turquia		1.200.000	1.500.000	13,16
Itália		111.000	115.000	1,01
Alemanha ⁽²⁾		350.000	360.000	3,16
Outros países		3.229.000	3.25.000	28,52
TOTAL	nd	10.696.428	11.394.168	100

Fontes: DNPM/DIPLAM e *Mineral Commodity Summaries 2012 – United States Geological Survey* (USGS). Notas: (1) Reservas incluem somente a reserva medida e o dado para produção compreende apenas a bentonita beneficiada (bentonita moída seca + bentonita ativada); (2) produção substituída pelas vendas apuradas do produto; (3) produção abarca apenas a bentonita bruta; (t) toneladas; (p) preliminar; (r) revisado; nd: dados não disponíveis.

As reservas nacionais brasileiras de bentonita, segundo o DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), se configuravam, em 2006, em 40,2 milhões de toneladas medidas e 7 milhões indicadas, sendo que o estado do Paraná era o que possuía maior representatividade com 36% das reservas nacionais (medida + indicada), vindo logo em seguida a Paraíba com 31% (Tabela II.5). Em 2011 o DNPM apontava uma reserva medida de 32,1 milhões de toneladas.

Tabela II.5. Reservas de bentonita no Brasil

MUNICÍPIOS	Reservas	
	Medida	Indicada
BENTONITA E ARGILAS DESCORANTES	55.331.753 t	34.227.654 t
BAHIA	3.704.192 t	-
Vitória da Conquista	3.704.192	-
PARAÍBA	10.350.046 t	4.443.876 t
Boa Vista	8.886.991	4.443.876
Campina Grande	374.715	-
Cubati	1.088.340	-
PIAUI	11.636.190 t	3.670.036 t
Jaicós	5.001.000	1.188.533
Teresina	6.635.190	2.481.503
PARANÁ	16.000.000 t	687.942 t
Quatro Barras	16.000.000	687.942
SÃO PAULO	13.641.325 t	25.425.800 t
Pindamonhangaba	4.740.000	22.895.000
Taubaté	4.593.088	2.530.800
Tremembé	4.308.237	-

Anuário Mineral Brasileiro 2006/ Estatística por substância.

II.4.2. MERCADO CONSUMIDOR

Os segmentos que mais consomem argila bentonítica são, de acordo com Santos (1975):

- Indústria petrolífera (agente tixotrópico nas perfurações dos poços de petróleo);
- Indústria siderúrgica (pelotização de minério de ferro – maior consumidor atualmente);
- Indústria de fundição (aglomerante em sistemas de areia a verde utilizado pelas indústrias de fundição em seus processos de moldagens de peças críticas de ferro fundido, aço e ligas não-ferrosas);
- Indústria de tintas e vernizes (espessante);
- indústria vinícola (elemento filtrante e clarificante de vinhos e sucos);

- indústria da construção civil (impermeabilizante de barragens, metrô, aterros sanitários);
- perfuração de poços artesianos (estabilizador de solos);
- indústria alimentícia animal (componente inerte – veículo – para rações);
- indústria farmacêutica e de cosméticos;
- agroindústria, indústria de pisos e revestimentos cerâmicos, entre outras.

II.4.3. RELAÇÕES COMERCIAIS DE CONSUMO

Nas exportações de bentonita houve um incremento de 22,3% do volume exportado, acrescentando cerca de 21,6% nos valores de comercialização. Com relação às importações houve diminuição de 2,5% do volume importado, mas teve acréscimo de 26,1% nos valores, ou seja, a *commodity* está agregando valor comercial, o que estimula a produção interna e a pesquisa para o desenvolvimento de novas tecnologias (DNPM, 2008). A Tabela II.6 resume estes dados.

Tabela II.6. Produção, importação, exportação, consumo aparente e preços médios de bentonita no Brasil

Discriminação			2006 ^(r)	2007 ^(r)	2008 ^(p)
Produção	Bruta (R.O.M.)	t	419.214	329.647	340.141
	Comercializada Bruta	t	156.464	155.547	107.937
	Beneficiada	t	235.481	238.746	265.032
	Comercializada Beneficiada	t	217.553	232.708	249.488
Importação	Bens Primários	t	139.647	221.069	215.768
		10 ³ US\$-FOB	12.656	17.734	22.693
	Semimanufaturados	t	2.529	3.422	3.928
		10 ³ US\$-FOB	710	1.015	1.351
	Manufaturados	t	2.190	3.274	2.269
		10 ³ US\$-FOB	2.675	3.738	4.314
Exportação	Bens Primários	t	5.537	9.451	9.740
		10 ³ US\$-FOB	2.446	4.536	5.221
	Manufaturados	t	24	61	1.896
		10 ³ US\$-FOB	8	30	329
Consumo Aparente⁽¹⁾	Bruta	t	290.574	541.265	313.966
	Beneficiada	t	222.248	245.381	253.790
Preços Médios⁽²⁾	In natura	R\$/t	15,65	14,5	25,28
	Moída Seca	R\$/t	237,43	235,0	266,57
	Ativada	R\$/t	369,85	232,0	382,70

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

II.4.4. NANOCOMPÓSITOS

Sendo um dos últimos passos realizados no desenvolvimento de tecnologia dos polímeros, os nanocompósitos representam avanços nos custos e na melhoria das propriedades dos materiais. A maioria dos trabalhos de pesquisa e desenvolvimento (P&D) envolvendo nanocompósitos está focada na indústria automobilística e de embalagens. Nanocompósitos baseados em Nylon foram os primeiros que surgiram como materiais comerciais (Sherman, 1999). A Braskem fornece em uma de suas divulgações sobre nanocompósitos a prospecção de mercado desses produtos (Figura II.5).

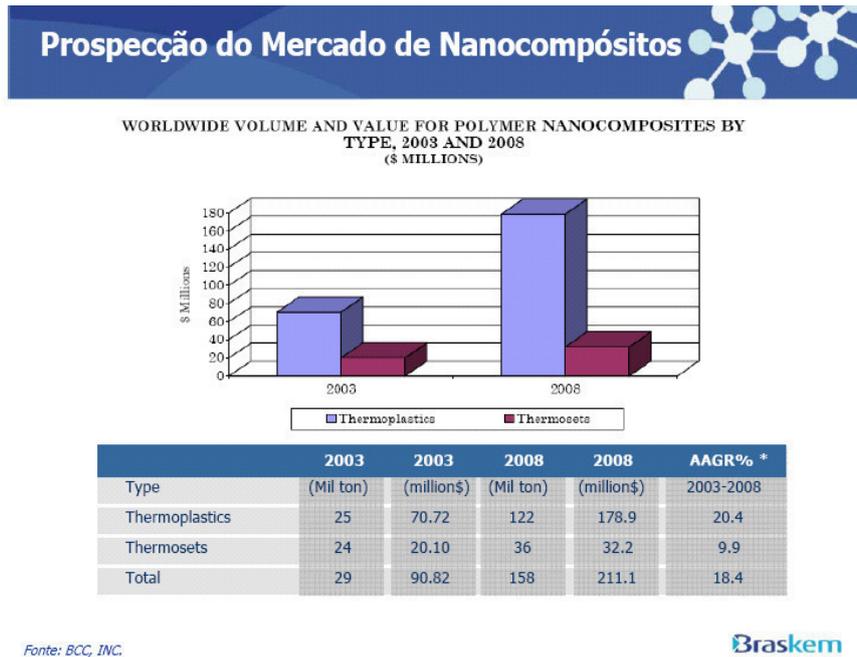


Figura II.5. Prospecção do mercado de nanocompósitos (Braskem).

II.4.5. APLICABILIDADE DOS NANOCOMPÓSITOS DE NYLON E OUTROS POLÍMEROS NA INDÚSTRIA (PETROQUÍMICA, DE GÁS NATURAL, ETC.)

Acredita-se que se o Brasil passar a produzir argilas sintéticas e organofílicas, além do aspecto estratégico de dar auto-suficiência à fabricação de alguns catalisadores e nanocompósitos, o crescimento das quantidades exportadas e da rentabilidade operacional do segmento seriam potencializados de forma considerável. Tradicionalmente, os principais segmentos consumidores de argila bentonítica são: (Oliveira, 2004; Foletto *et al.*, 2001; Santos, 1975):

- Como agente tixotrópico em suspensões aquosas usadas em perfurações de poços e sondagem, na obtenção de petróleo e prospecção de minérios;
- Como argilas organofílicas para sistemas não aquosos usadas para aplicações na indústria do petróleo;
- Como argilas ácidas para refino de combustíveis;
- Como seqüestrantes para prevenção de poluições e remediações de acidentes ambientais nos derramamentos;
- Em aterros de resíduos perigosos;
- Na pelotização de minério de ferro para a siderurgia;
- Como aglomerante em sistemas de areia de moldagem nas fundições;

- Como espessante genérico para solventes orgânicos ou água nas indústrias de tintas e vernizes;
- Como elemento filtrante e clarificante de vinhos, óleos e sucos nas indústrias de alimentos e bebidas;
- Como impermeabilizante de barragens, e construções em geral, na construção civil, aterros sanitários, e estabilização de solos;
- Como espessante e/ou aglomerante, em pomadas para proteção da pele, pós, cremes de beleza, compostos antiflogísticos, unguentos, loções e outros produtos dermatológicos na indústria farmacêutica e cosmética.

Além das importantes aplicações supracitadas, vale salientar que as bentonitas são de fácil extração, têm um baixo custo e não precisam ser moídas como a maioria dos minérios. Mais recentemente, as bentonitas têm mostrado sua aplicabilidade e sucesso na fabricação de nanocompósitos poliméricos (Utracki, 2004; Lee & Kim, 2002a, b; Andrade, 2003; Ramos Filho, 2004; Barbosa, 2005).

II.5. CONCLUSÕES

Neste trabalho as bentonitas foram classificadas do ponto de vista de suas características estruturais e composição química, com o intuito de entender sua pluralidade e os seus tipos de substituições isomórficas, que configuram as propriedades mais importantes para sua aplicabilidade em qualquer tipo de uso industrial. Foram analisados os resultados das pesquisas bibliográficas na literatura, no sentido de salientar a originalidade das propostas deste projeto, a detecção de similaridade nas pesquisas publicadas e a obtenção de rumos para o desenvolvimento desta tese, em particular uma proposta de seleção e purificação com ênfase em escala industrial.

II.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbrent, S.; Chung, S. H.; Greenbaum, S. G.; Muthu, J.; Giannelis, E. P. “Nuclear magnetic resonance studies of nanocomposite gel electrolytes”, *Electrochimica Acta* **48**, 2113-2121 (2003).
- Abdel-Bary, E. M.; Ismail, M. N.; Yehia, A. A.; Abdel-Hakim, A. A. “Recycling of polyethylene films used in greenhouses – development of multilayer plastic films”, *Polymer Degradation and Stability* **62**, 111-115 (1998).

- Adhikari, B.; De, D.; Maiti, S. “Reclamation and recycling of waste rubber”, *Prog. Polym. Sci.* **25**, 909-948 (2000).
- Agag, T.; Takeichi, T. “Polybenzoxazine–montmorillonite hybrid nanocomposites: synthesis and characterization”, *Polymer* **41**, 7083-7090 (2000).
- Agrawal, A. K.; Devika, K. “Simulation of Hydrolytic Polymerization of Nylon-6 in Industrial Reactors: Part I. Mono-Acid-Stabilized Systems in VK Tube Reactors”, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 2563 -2572 (2001).
- Ahn, T. O.; Hong, S. C.; Jeong, H. M.; Kim, J. H. “Nylon 6-polyethersulfone-nylon 6 block copolymer: synthesis and application as compatibilizer for polyethersulfone/ nylon 6 blend”, *Polymer* **38**, 207-216 (1997).
- Ajji, A. “Interphase and Compatibilization by Addition of a Compatibilizer”, Em *Polymer Blends Handbook*, Ed. L. A. Utracki, 1, Capítulo 4, 295-338, *Kluwer Academic Publ.* (2002).
- Ajji, A.; Utracki, L. A. “Compatibilization of Polymer Blends”, *Prog. Rubber & Plastics Technol.*, **13**, 153-188 (1997).
- Akelah, A.; El-Deen, N. S.; Hiltner, A.; Baer, E.; Moet, A. “Organophilic rubber/montmorillonite nanocomposites”, *Materials Letters* **22**, 97-102 (1995).
- Alexandre M.; Dubois P.; Sun T.; Garces J. M.; Jérôme R. “Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique-synthesis and mechanical properties”, *Polymer* **43**, 2123-2132 (2002).
- Alves, J. L. “Estudo e Desenvolvimento de uma Proposta Industrial para Selecionar e Purificar Argilas Bentoníticas baseada na Lei de Stokes”, *Dissertação Universidade Federal da Bahia* (2012).
- Amorim, L. V.; Pereira, E.; Gomes, C. M.; Viana, J. D.; Farias, K. V.; Barbosa, M. I. R.; França, K. B.; Lira H. L.; Ferreira, H. C. “Aditivos Poliméricos como Fator de Proteção e Reabilitação de Fluidos Hidroargilosos”, *Águas Subterrâneas* **18**, 9-17 (2004).
- Anderson, K. W.; Chou, C.-J.; White, J. E.; Polansky, C. A. “Polymer-organoclay-composites and their preparation”, *US Patent 6156835* (2000).
- Andrade, D. L. A. C. S. “Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão”, *Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB* (2003).

- Antunes, A. M. S.; Giannini, R. G.; Borschiver, S. “Tendências Tecnológicas de Polietilenos e Polipropileno através da Prospecção em Documentos de Patente nos Estados Unidos e Europa – 1990/1997”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **10**, 56-63 (2000).
- Araújo, E. M.; Melo, T. J. A. de; Oliveira, A. D. de; Araújo, H. L. D.; Araújo, K. D.; Barbosa, R. “Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon6. Parte 1: Comportamento Mecânico”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **16**, 38-45 (2006).
- Araujo, S. S “Nanocompósitos PP/Argila. Influência do Tipo e Teor de Silicato em Camadas”, Tese de Mestrado, *Universidade Federal de Campina Grande*, (2008).
- Arroyo, M.; López-Manchado, M. A.; Herrero, B. “Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds”, *Polymer* **44**, 2447-2453 (2003).
- Assche, G. V.; Swier, S.; Mele, B. V. “Modeling and experimental verification of the kinetics of reacting polymer systems”, *Thermochimica Acta* **388**, 327-341 (2002).
- Awad, W. H.; Gilman, J. W.; Nyden, M.; Harris, R. H. Jr.; Sutto, T. E.; Callahan, J.; Trulove; P. C.; DeLong, H. C.; Fox, D. M. “Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites”, *Thermochimica Acta* **409**, 3-11 (2004).
- Awad, W. H.; Gilman, J. W.; Nyden, M.; Harris, R. H.; Sutto, T. E.; Callahan, J.; Trulove, P. C.; DeLong, H. C.; Fox, D. M. “Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites”, *Thermochimica Acta* **409**, 3-11 (2003).
- Ayres, R. U. “Metals recycling: economic and environmental implications”, *Resources, Conservation and Recycling* **21**, 145-173 (1997).
- Badesha, S. S.; Henry, A. W.; Maliborski, J. B.; Eddy, C. O. “Polymer nanocomposites”, *US Patent 5840796* (1998).
- Bai, S. L.; Wang, G.T.; Hiver, J. M.; G’Sell, C. “Microstructures and mechanical properties of polypropylene/polyamide 6/polyethelene-octene elastomer blends”, *Polymer* **45**, 3063-3071 (2004).
- Baraúna, O. S. “Argilas esmectíticas do nordeste brasileiro”, *Anais do II Congresso Brasileiro de Engenharia de Minas* **2**, 667-698 (1993).

- Barbee, R. B.; Matayabas Jr. J. C.; Trexler Jr., J. W.; Piner, R. L. “Polyester nanocomposites for high barrier applications”, *US Patent 6034163* (2000).
- Barbee, R. B.; Matayabas, J. J. C.; Trexler, J. J. W.; Piner, R. L.; Gilmer, J. W.; Connell, G. W.; Owens, J. T.; Turner, S. R. “Nanocomposites for high barrier applications”, *US Patent 6486252* (2002).
- Barber, G. D.; Calhoun, B. H.; Moore, R. B. “Poly(ethylene terephthalate) ionomer based clay nanocomposites produced via melt extrusion”, *Polymer* **46**, 6706-6714 (2005).
- Barbosa, R. “Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)”, Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Engenharia Química, *Universidade Federal de Campina Grande*, Campina Grande-PB, (2005).
- Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Maia, L. F.; Pereira, O. D.; Melo, T. J. A.; Ito, E. N. “Morfologia de Nanocompósitos de Polietileno e e Poliamida-6 Contendo Argila Nacional”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **16**, 246-251 (2006).
- Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A. de; Ito E. N. “Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno. Parte 2: Comportamento de Inflamabilidade”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **17**, 104-112 (2007).
- Basim, A.; Al-Malah K.; Ranya, S. “Study on Bentonite-Unsaturated Polyester Composite Materials”, *J. Reinforced Plastics and Composites* **21**, 1596-1607 (2002).
- Bassani, A.; Pessan, L. A.; Júnior, E. H. “Propriedades Mecânicas de Blendas de Nylon-6 Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES) Compatibilizadas com Copolímero Acrílico Reativo (MMA-MA)”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **12**, 102-108 (2002).
- Becker, O.; Russell, J. V.; Simon, G. P. “Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites”, *European Polymer Journal* **40**, 187-195 (2004).
- Bénédicte, L.; Myriam, D.; Nadège, P.; Michaël, A.; Dana, K.; Cédric, C.; Robert, J.; Philippe, D. “Poly (ϵ - caprolactone)/ clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties”, *Polymer* **43**, 4017-4023 (2002).

- Benfarhi, S.; Decker, C.; Keller, L.; Zahouily, K. “Synthesis of clay nanocomposite materials by light-induced crosslinking polymerization”, *European Polymer Journal* **40**, 493-501 (2004).
- Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G. “Handbook of Clay Science”, 1. ed. Developments in Clay Science (2006) 1224 p.
- Bockhorn, H.; Donner, S.; Gernsbecke, M.; Hornung, A.; Hornung, U. “Pyrolysis of polyamide 6 and its applications to reutilization of carpets”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **58-59**, 79-94 (2001).
- Boldyryeva, H.; Kishimoto, N.; Umeda, N.; Kono, K.; Plaksin, O. A.; Takeda, Y. “Surface modification and nanoparticle formation by negative ion implantation of polymers”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B, Beam interactions with materials and atoms* **219-20**, 953-958 (2004).
- Borschiver, S.; Guimarães, M. J. O. C.; Santos, T. N.; Silva, F. C.; Brum, P. R. C. “Patenteamento em Nanotecnologia Estudo do Setor de Materiais Poliméricos Nanoestruturados”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **15**, 245-248 (2005).
- Botelho, K. T. “Síntese de argilas organofílicas em polimerização In-Situ para obtenção de Nanocompósitos antichama de Poliestireno”, Dissertação de Mestrado, UFSC (2006).
- Braun, D. “Recycling of PVC”, *Prog. Polym. Sci.* **27**, 2171-2195 (2002).
- Breen, C.; Clegg, F.; Hughes, T. L.; Yarwood, J. “Thermal and Spectroscopic Characterization of *N*-Methylformamide/Ca-Mg and Na-Exchanged Montmorillonite Intercalates”, *Langmuir*, **16**, 6648-6656 (2000).
- Breslin, V. T.; Senturk, U.; Berndt, C. C. “Long-term engineering properties of recycled plastic lumber used in pier construction”, *Resources, Conservation and Recycling* **23**, 243-258 (1998).
- Brown, W. E. “Package Disposal”, in *Plastics in Food Packaging – Properties, Design and Fabrication*, Capítulo 12, Marcel Dekker: New York (1992).
- Byun, S. W.; Im, S. S. “Physical properties and doping characteristics of polyaniline-nylon 6 composite films”, *Polymer* **39**, 485-489 (1998).
- Bullard, T. Freudenthal J., Avagyan S., Kahr B. “Test of Cairns-Smith's 'crystals-as-genes' hypothesis”, *Faraday Discuss.* **136**, p. 231-245 (2007).
- Bush, D. C.; Jenkins, R. E.; McCaleb, S. B. “Separation of Swelling Clay Minerals by a Centrifugal Method”, In: *Fourteenth National Conference on Clays and Clay Minerals*, 407-418 (1966).

- Campoy, M. A. G.; Marco, C. "Structure and thermal properties of blends of nylon 6 and liquid crystal copolyester", *Polymer* **39**, 6279-6288 (1998).
- Cairns-Smith, A. G. "The Origin of Life and the Nature of the Primitive Gene", *Theo. Biol.* **10**, 53-88 (1965).
- Carlos, A. H. "Polímeros e a Indústria Automobilística", *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **13**, 107-114 (2003).
- Carrado K. A. "Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterization, and materials applications", *Applied clay science* **17**, 1-23 (2000).
- Chaiko, D, J. "Process for the preparation of organoclays", *US Patent 6521678* (2003).
- Chan, J. H.; Balke S. T. "The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part-III. thermogravimetric analyses", *Polymer Degradation and Stability* **57**, 135-149 (1997).
- Chan, J. H.; Balke S. T. "The thermal degradation kinetics of polypropylene Part-I Molecular weight distribution", *Polymer Degradation and Stability* **57**, 113-125 (1997).
- Chan, J. H.; Balke S. T. "The thermal degradation kinetics of polypropylene Part-II time temperature superposition", *Polymer Degradation and Stability* **57**, 127-134, (1997).
- Chang, J.; Kim, S. J.; Joo, Y. L.; Im, S. "Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers", *Polymer* **45**, 919-926 (2004).
- Chazeau, L.; Cavaillo, J. Y.; Terech, P. "Polymer Based Nanocomposites: Effect of Filler-Filler and Filler-Matrix Interactions", *Polymer* **44**, 571-577 (1999).
- Cheila, G. M.; Maria Inês, B. T. "Study of recycling and biodegradability of ethylene-co-vinyl acetate reject by thermal analysis", *Polymer Degradation and Stability* **57**, 183-186 (1997).
- Chiappori, C.; Russo, S.; Turturro, A.; Passerone, A.; Sangiorgi, R. "Wettability of glass substrates by molten nylon 6", *Polymer* **22**, 534-538 (1981).
- Chigwada, G.; Jash, P.; Jiang, D. D.; Wilkie, C. A. "Synergy between nanocomposites formation and low levels of bromine on fire retardancy in polystyrenes", *Polymer Degradation and Stability* **88**, 382-393 (2005).
- Chin-Lung, C.; Chen-Chi M. M. "Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardance of novel phenolic resin/silica nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability* **83**, 207-214 (2004).

- Cho, J. W.; Paul, D. R. “Nylon 6 nanocomposites by melt compounding”, *Polymer* **42**, 1083-1094 (2001).
- Cho, J. W.; Paul, D.R. “Nylon 6 nanocomposites by melt compounding”, *Polymer* **42**, 1083-1094 (2001).
- Ciminelli, R. “Estudo de mercado dos minerais industriais”, Secretaria Técnica do Fundo Setorial Mineral – FINEP. Disponível em: http://www.cgee.org.br/arquivos/estudo008_02.pdf (2008).
- Cimmino, S.; Coppola, F.; D'Orazio, L.; Greco, R.; Maglio, G.; Malinconico, M.; Mancarella, C.; Martuscelli, E.; Ragosta, G. “Ternary nylon-6/rubber/modified rubber blends: Effect of the mixing procedure on morphology, mechanical and impact properties”, *Polymer* **27**, 1874-1884 (1986).
- Clarey, M., Beall, G. W., Edwards, J., Eisenhour, D. D., Tshipursky, S. J. “Method of manufacturing polymer-grade clay for use in nanocomposites”, **US Patent** 6050509 A (2000).
- Clocker, E. T.; Paterek, W.; Farel, N. D.; Selsley, M. J. “Conversion of Clay to its Colloidal form by Hydrodynamic Attrition”, *US Patent* 3951850 (1976).
- Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S. “Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão”, *Química Nova* **30**, 1282-1294 (2007).
- Coelho, M. J.; Cabral-Junior, M. “Estudo Prospectivo da Bentonita: Tendências de Mercado”, In: II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. Campina Grande–PB, 9-21 (2010).
- Corriu, R. “Organosilicon Chemistry and Nanoscience”, *Journal of Organometallic Chemistry* **686**, 32-41 (2003).
- Costa, F. R.; Wagenknecht, U.; Jehnichen, D.; Goad, M. A.; Heinrich, G. “Nanocomposites based on polyethylene and Mg–Al layered double hydroxide. Part II. Rheological characterization”, *Polymer* **47**, 1649-1660 (2006).
- Costantino, U.; A. Gallipoli, A.; Nocchetti, M.; Camino, G.; Bellucci, F.; Frache, A. “New nanocomposites constituted of polyethylene and organically modified ZnAl-hydrotalcites”, *Polymer Degradation and Stability* **90**, 586-590 (2005).
- Cowan, C. T.; White, D. “The mechanism of exchange reactions occurring between sodium montmorillonite and various n-primary aliphatic amine salts”, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 691-697 (1958).

- Cypes, S. H.; Saltzman, W. M.; Giannelis E. P. “Organosilicate-polymer drug delivery systems: controlled release and enhanced mechanical properties”, *Journal of Controlled Release* **90**, 163-169 (2003).
- Czvikovszky, T. “Reactive recycling of multiphase polymer systems through electric beam”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **105**, 233-237 (1995).
- Dabrowski, F.; Bourbigot, S.; Delobel, R.; Le Bras, M. “Kinetic modeling of the thermal decomposition of polyamide-6 nanocomposite”, *European Polymer Journal* **36**, 273-284 (2000).
- Davis, R. D.; Jeffery, W. G.; VanderHart, D. L. “Processing degradation of polyamide6/montmorillonite clay nanocomposite and clay organic modifier”, *Polymer Degradation and Stability* **79**, 111-121 (2003).
- Delozier, D. M.; Orwoll, R. A.; Cacho, J. F.; Johnston, N. F.; Smith, J. G.; Conell, J. W. “Preparation and characterization of polyimideorganoclay nanocomposites”, *Polymer* **43**, 813-822 (2002).
- Deloziera D. M.; Orwolla R. A.; Cahoona J. F.; Ladislawa J. S.; Smith J. G.; Jr. B; Connell J. W. “Polyimide nanocomposites prepared from high-temperature, reduce charge organoclays”, *Polymer* **44**, 2231-2241 (2003).
- Dennis, H. R.; Hunter, D. L.; Chang, D.; Kim, S.; White, J. L.; Cho, J. W.; Paul, D. R. “Effect of melt processing conditions on the extend of exfoliation in organoclay-based nanocompósitos”, *Polymer* **42**, 9513-9522 (2001).
- Diagne, M.; Guèye, M.; Vidal, L.; Tidjani, A. “Thermal stability and fire retardant performance of photo-oxidized nanocomposites of polypropylene-graft-maleic anhydride/clay”, *Polymer Degradation and Stability* **89**, 418-426 (2005).
- Diamond, S.; Kinter, E. B. “Characterization of montmorillonite saturated with short-chain amine cations. I. Interpretation of Basal space Measurements”, *Clays and Clay Miner.* **10**, 163-173 (1963).
- Díaz, V. F. R. “Obtenção de Argilas Organofílicas Partindo-se de Argila Esmectítica e do Sal Quaternário de Amônio ARQUAD 2HT-75”, *Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom)*, Florianópolis-SC 43201-43213 (1999).
- Díaz, V. F. R., Santos, P. S.; Santos, H. S. “A Importância das Argilas Industriais Brasileiras”, *Química Industrial* **42**, 33-37 (1992).

- Ding, C., Jia, D., He, H., Guo, B., Hong, H. “How Organo-Montmorillonite Truly Affects the Structure and Properties of Polypropylene”, *Polymer Testing* **24**, 94-100 (2005).
- DNPM “Anuário Mineral Brasileiro”, *Departamento Nacional de Produção Mineral* (2006).
- DNPM “Anuário Mineral Brasileiro”, *Departamento Nacional de Produção Mineral* (2008).
- DNPM “Anuário Mineral Brasileiro”, *Departamento Nacional de Produção Mineral* (2011).
- Drown, E. K.; Mohanty, A. K.; Parukela, S. Y.; Hasija, D.; Harte, B. R.; Misra, M.; Kurina, J. V. “The surfadce characteristics of organoclays and their effect on the properties of poly(trimethylene terephthalate) nanocompósitos”, *Composites Science and Technology* **67**, 3168-3175 (2007).
- Dubois, P.; Alexandre, M.; Hindryckx, F.; Jerome R. “Polyolefin based composites by polymerization-filling technique”, *J. Macro. Sci.. Reviews in macromolecular chemistry and physics* **38**, 511-565 (1998).
- Ebbesen, T. W. “Carbon Nanotubes: Preparation and Properties”, *Library of Congress Cataloging-in-Publication Data* (1997).
- Esteves A. C. C.; Barros A.; Trindade T. E. T. “Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos”, *Quim. Nova* **27**, 798-806 (2004).
- Favier, V.; Canova, G. R.; Shrivastava, S. C.; Cavaille, J. Y. “Mechanical percolation in cellulose whiskers nanocomposites”, *Polym. Eng. Sci.* **37**, 1732-1739 (1997).
- Fergusson, S. B.; Marchildon, E. K.; Mutel, T. A. “Process for converting caprolactam to nylon 6”, *US Patent 6479620* (2002).
- Ferrara, G.; Bevilacqua, P.; De Lorenzi, L.; Zanin, M. “The influence of particle shape on the dynamic dense medium separation of plastics”, *Int. J. Miner. Process.* **59**, 225-235 (2000).
- Ferrer, G. “The economics of tire remanufacturing”, *Resources, Conservation and Recycling* **19**, 221-255 (1997).
- Fink, J. K. “Pyrolysis and combustion of polymer wastes in combination with metallurgical processes and the cement industry”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **51**, 239-252 (1999).

- Finnigan, B.; Martin, D.; Halley, P.; Truss, R.; Campbell, K. “Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates”, *Polymer* **45**, 2249-2260 (2004).
- Finnveden, G.; Ekvall, T. “Life-cycle assessment as a decision-support tool—the case of recycling versus incineration of paper”, *Resources, Conservation and Recycling* **24**, 235-256 (1998).
- Fischer, H. “Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications”, *Materials Science and Engineering C* **23**, 763-772 (2003).
- Foletto E. L.; Valzone C.; Morgado A. F.; Porto L. M. “Obtenção e Caracterização de Materiais Argilosos Quimicamente Ativados para Utilização no Descoramento de Óleo Vegetal”, *Materials Research* **4**, 211-215 (2001).
- Fornes, T. D.; Hunter, D. L.; Paul, D. R. “Nylon-6 Nanocomposites from Alkylammonium-Modified Clay: The Role of Alkyl Tails on Exfoliation”, *Macromolecules* **37**, 1793-1798 (2004).
- Fornes, T. D.; Paul, D. R. “Modeling properties of nylon 6 clay nanocomposites using composite theories”, *Polymer* **44**, 4993-5013 (2003).
- Fornes, T. D.; Yoon, P. J.; Keskkula, H.; Paul, D. R. “Nylon 6 nanocomposites the effect of matrix molecular weight”, *Polymer* **42**, 9929-9940 (2001).
- Fornes, T. D.; Yoon, P. J.; Paul, D. R. “Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites”, *Polymer* **44**, 7545-7556 (2003).
- Forsstrom, D.; Terselius, B. “Thermo oxidative stability of polyamide 6 films I. Mechanical and chemical characterisation”, *Polymer Degradation and Stability* **67**, 69-78 (2000).
- Fouda, I. M.; El-Tonsy, M. M.; Metawe, F. M.; Hosny, H. M.; Easawi, K. H. “Opto-Thermal Properties of Fibres—4. Correlation of the Density and Loss Tangent Change with Some Physical Parameters of Annealed Nylon-6 Fibres”, *Polymer Testing* **17**, 461-493 (1998).
- Fouda, I. M.; Kabeel, M. A.; El-Sharkawy, F. M.; Opto-thermal properties of fibers 8. Optical and mechanical parameters variations on cold drawn thermally treated nylon 6-6 fibers”, *Polymer Testing* **19**, 55-74 (2000).
- Fouda, I. M.; Oraby, A. H. “Opto-thermal properties of fibers . Evaluation of some optical structural parameters obtained due to annealing nylon 6 fiber”, *Polymer Testing* **18**, 235-247 (1999).

- Fujiwara, S.; Sakamoto, T. “Method for Manufacturing a Clay-Polyamide Composite”, *Kokai Patent Application*, n. SHO 51-109998 (1976).
- Furukawa, T.; Brindley, G. W. “Adsorption and oxidation of benzidine and aniline by montmorillonite and hectorite”, *Clays Clay Miner.* **21**, 279-288 (1973).
- Galvin, K. P.; Callen, A.; Zhou, J.; Doroodchi, E. “Performance of the Reflux Classifier for Gravity Separation at Full Scale”, *Minerals Engineering* **18**, 19-24 (2005).
- Galvin, K.; Walton, K.; Zhou, J. “How to Elutriate Particles according to their Density”, *Chemical Engineering Science* **64**, 2003-2010 (2009).
- García-López, D.; Picazo, O.; Merino, J. C.; Pastor, J. M. “Polypropylene-clay Nanocomposites: Effect of Compatibilizing Agents on Clay Dispersion”, *European Polymer Journal* **39**, 945-950 (2003).
- Giannelis, E. P. “Polymer layered silicate nanocomposites”, *Advanced Materials* **8**, 29-35 (1996).
- Giese, R. F.; Wu, W.; Vanoss, C. J. “Surface and electrokinetic properties of clays and other mineral particles, untreated and treated with organic or inorganic cations”, *J. Disper. Sci. Technol.* **17**, 527-547 (1996).
- Giesecking, J. E. “The mechanism of cation exchange in the montmorillonite-beidellite-nontronite type of clay minerals”, *Soil Sci.* **47**, 1-13 (1939).
- Gilman, J. W. “Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicates (clay) nanocomposites”, *Applied Clay Science* **15**, 31-49 (1999).
- Glaesel, H.-J.; Bauer, F.; Hartmann, E.; Mehnert, R.; Moobus, H.; Ptatschek, V. “Radiation-cured polymeric nanocomposites of enhanced surface-mechanical properties”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **208**, 303-308 (2003).
- Gloaguen, J. M.; Lefebvre, J. M. “Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay nanocomposites”, *Polymer* **42**, 5841-5847 (2001).
- Gonzaga, A. C.; Sousa, B. V.; Santana, L. N. L.; Neves, G. A.; Rodrigues, M. G. F. “Study of different methods in the preparation of organoclays from the bentonite with application in the petroleum industry”, *Brazilian Journal of Petroleum and Gas* **1**, 16-25 (2007).
- Gopinath, T. R.; Almeida Cruz, V. C.; Freire, J. A. “Estudo comparativo da composição química e as variedades de argilas bentoníticas da região de Boa Vista, Paraíba”, *Revista de Geologia* **16**, 35-48 (2003).

- Gorrasi, G.; Tortora, M.; Vittoria, V.; Pollet, E.; Lepoittevin, B.; Alexandre, M.; Dubois, P. “Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion”, *Polymer* **44**, 2271-2279 (2003).
- Grimshaw, R. W. “The Chemistry and Physics of Clays”, 4^a Ed, *TechBooks* (1971).
- Gu, A.; Liang, G. “Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of epoxy/montmorillonite nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability* **80**, 383-391 (2003).
- Guan, G.; Li, C.; Zhang, D. “Spinning and properties of poly(ethylene terephthalate)/organomontmorillonite nanocomposite fibers”, *Journal of Applied Polymer Science* **95**, 1443-1447 (2005).
- Gugumu, F. “Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 17. Effect of oxygen availability”, *Polymer Degradation and Stability* **91**, 324-338 (2006).
- Gugumus, F. “Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 18: Mechanisms and kinetics of trans-vinylene group formation”, *Polymer Degradation and Stability* **91**, 957-974 (2006).
- Gugumus, F. “Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 19: Mechanisms and kinetics of vinyl and vinylidene group formation”, *Polymer Degradation and Stability* **91**, 1333-1345 (2006).
- Gupta, S. K.; Kumar, A.; Tandon, P.; Naik, C. D. “Molecular weight distributions for reversible nylon 6 polymerizations in batch reactors”, *Polymer* **22**, 481-487 (2001).
- Hale, W. R.; Murray, D. L.; Jones, A. S. “Nylon 6/silicone blends”, *US Patent 6329462* (2001).
- Ham, J. Y.; Rhee, H. K. “Modeling and control of an LDPE autoclave reactor”, *J. Proc Omt.* **6**, 241-246 (1996).
- Han, B.; Ji, G.; Wu, S.; Shen J. “Preparation and characterization of nylon 66/montmorillonite nanocomposites with co-treated montmorillonites”, *European Polymer Journal* **39**, 1641-1646 (2003).
- Hanan, M. A.; Totten, M. W. “Analytical techniques for the separation and SEM identification of heavy minerals in mudrocks”, *Journal of Sedimentary Research* **66**, 1027-1030, (1996).
- Hanna, A. A. “Thermal and dielectric properties of nylon-6”, *Thermochimica Acta* **76**, 97-103 (1984).

- Harben, P. W.; Bates, R. L., “Industrial minerals geology and world deposits”, *Metal Bulletin Inc.: London* (1990).
- Harris, F. W.; Livengood, B. P.; Ding, H.; Lin, F. L.; Cheng, S. Z. D. “Mechanical reinforcement and thermal transition behavior in nylon 6-b-polyimide-b-nylon 6 triblock copolymers”, *Thermochimica Acta* **272**, 157-169 (1996).
- Harrup, M. K.; Wertsching, A. K.; Jones, M. G.; INEEL “Preparation and Characterization of Novel Polymer/Silicate Nanocomposites”, *Functional Condensation Polymers* 43-53 (2002).
- Hasegawa, N.; Okamoto, H.; Kato, M.; Usuki, A.; Sato, N. “Nylon 6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with Na-montmorillonite slurry”, *Polymer* **44**, 2933-2937 (2003).
- Heinemann, J.; Reichert, P.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. “Polyolefin nanocomposites formed by melt compounding and transition metal catalyzed ethane homo- and copolymerization in the presence of layered silicates”, *Macromol Rapid Commun*, **20**, 423-430 (1999).
- Hendricks, S. B. “Base Exchange of Clay Mineral In Montmorillonite for Organic Cations and Its Dependence of Adsorption Due to Van der Waals Forces”, *J. Phys. Chem.* **45**, 65-81 (1941).
- Hotta, S.; Paul, D. R. “Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays (nanocomposites)”, *Polymer* **45**, 7639-7654 (2004).
- Huang, J. J; Keskkula, H.; Paul, D. R. “Rubber toughening of an amorphous polyamide by functionalized SEBS copolymers: morphology and Izod impact behavior”, *Polymer* **45**, 4203-4215 (2004).
- Iain, K. B.; John, H.; Monique, A. M. L.; William, R. M. “Studies of organophilic clays: the distribution of quaternary ammonium compounds on clay surfaces and the role of imputitie.”, *Polyhedron* **14**, 2511-2518 (1995).
- Incarnato, L.; Scatteia, L.; Acierno, D.; Scarfato, P. “Rheological behavior of new melt compounded copolyamide nanocomposites”, *Polymer* **45**, 3487-3496 (2004).
- Jash, P.; Wilkie, C. A. “Effects of surfactants on the thermal and fire properties of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability* **88**, 401-406 (2005).
- Jian, L.; Chixing, Z.; Wang, G. “Study on nonisothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylene/montmorillonite nanocomposite”, *Polymer Testing* **22**, 217-223 (2003).

- Jin, Y. H.; Park, H. J.; Im, S. S.; Kwak, S. Y.; Kwak, S. “Polyethylene/Clay Nanocomposite by In-Situ Exfoliation of Montmorillonite During Ziegler-Natta Polymerization of Ethylene”, *Macromol. Rapid Commun.* **23**, 135-140 (2002).
- Jing, T.; Otaigbe, J. U.; Taylor, E. P. “Reactive blending of functionalized polypropylene and polyamide 6 in situ polymerization and in situ compatibilization”, *Polymer Engineering and Science* **44**, 648-659 (2004).
- Jin-Hae, C.; Sung, J. K.; Yong, L. J.; Seungsoon, I. “Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers”, *Polymer* **45**, 919-926 (2004).
- Jordan, J. W. “Organophilic bentonites”, *J. Phys. Colloid Chem.* **53**, 294-306 (1949).
- Kaminsky, W. “Thermal Recycling of Polymers”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **8**, 439-448 (1985).
- Karaduman, A.; Simsek, E. H.; Çiçek, B.; Bilgesu, A.Y. “Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **62**, 273-280 (2002).
- Karode, S. K.; Kulkarni, S. S.; Suresh, A. K.; Mashelkar, R. A. “Molecular weight distribution in interfacial polymerization - model development and verification”, *Chemical Engineering Science* **52**, 3243-3255 (1997).
- Karode, S. K.; Kulkarni, S. S.; Suresht, A.K.; Mashelkar, R.A. “New insights into kinetics and thermodynamics of interfacial polymerization”, *Chemical Engineering Science* **53**, 2649-2663 (1998).
- Kartalis, C. N.; Papaspyride, C. D.; Pfaendner, R. “Recycling of post-used PE packaging film using the restabilization technique”, *Polymer Degradation and Stability* **70**, 189-197 (2000).
- Ken, G.; Martin, L. D.; Yiping, L.; Dudley, F.; Mark, L.; Naseem, A. M. “Shape memory polymer nanocomposites”, *Acta Materialia* **50**, 5115-5126 (2002).
- Khayat, R. E.; Lucianib, A.; Utrackic, L. A.; Godbilled, F.; Picotd, J. “Influence of shear and elongation on drop deformation in convergent–divergent flows”, *International Journal of Multiphase Flow* **26**, 17-44 (2000).
- Kiho H.; Miyamoto Y.; Miyaji H. “Polymer crystallization at large supercoolings 1. Change in fold length with crystallization temperature in nylon-6 and nylon-6,6 crystallized from dilute solutions”, *Polymer* **27**, 1542-1546 (1986).
- Kim, B. K.; Lee, Y. M. “Physical properties of ABS-SMA nylon-6 ternary blends effect of blending sequence”, *Polymer* **34**, 2075-2080 (1993).

- Kim, B. K.; Park, S. Y.; Park, S. J. “Morphological, thermal and rheological properties of blends polyethylene/nylon-6, polyethylene /nylon-6/(maleic anhydride-g-polyethylene) and (maleic anhydride-g-polyethylene)/nylon-6”, *European Polymer Journal* **27**, 349-354 (1991).
- Kim, B. K.; Seo, J. W.; Jeong, H. M. “Morphology and properties of waterborne polyurethane/clay nanocomposites”, *European Polymer Journal* **39**, 85-91 (2003).
- Kim, J. K.; Choi, K.Y. “On-line estimation and control of a continuous stirred tank polymerization reactor”, *J. Proc. Cont.* **1**, 96-110 (1991).
- Kishore, U.; Raju, S. D.; Robert, L. K.; Lionel, R. S. “Polyamides from lactams via anionic ring – opening polymerization: 1. Chemistry and some recent findings”, *Polymer* **38**, 927-938 (1997).
- Koh, S. M.; Dixon, J. B. “Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene”, *Applied Clay Science* **18**, 111-122 (2001).
- Kontou, E.; Niaounakis M. “Thermo-mechanical properties of LLDPE/SiO₂ nanocomposites”, *Polymer* **47**, 1267-1280 (2006).
- Korfali, O. “The Second and Third Density Virial Coefficients of Six Ar-Ne Mixtures at 25.0 °C”, *Turkey J. Chem.* **26**, 641-652 (2002).
- Kornmann, X.; Lindberg, H.; Berglund, L. A. “Synthesis of epoxy–clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure”, *Polymer* **42**, 1303-1310 (2001a).
- Kornmann, X.; Lindberg, H.; Berglund, L. A. “Synthesis of epoxy–clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure”, *Polymer* **42**, 4493-4499 (2001b).
- Kozak, M.; Domka, L.; Jurga, S. “The effect of selected surfactants on the structure of a bicellar system (DMPC/DHPC) studied by SAXS”, *Journal of Molecular Structure* **846**, 108-111 (2007).
- Kudva, R. A.; Keskkula, H.; Paul, D. R. “Properties of compatibilized nylon-6 ABS blends Part I: Effect of ABS type”, *Polymer* **41**, 225-237 (2000).
- Kuritzkes, A. M. “Nail enamel composition containing quaternary ammonium cation modified montmorillonite clays”, *United States Patent 3422185* (1969).
- Kúsmia, S.; Kozak, M.; Szczésniak, E.; Domka, L.; Jurga, S. “Studies of water penetration into LDPE–calcium lactate composite”, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **25**, 173-176 (2004).

- Lee, S. Y.; Kim, S. J. “Delamination behavior of silicate layers by adsorption of cationic surfactants”, *Journal Colloid and Interface Science* **248**, 231-238, (2002).
- Lee, S.; Choi, J. “Polyamide resin composition and synthetic resin product prepared therefrom”, *US Patent 6733854* (2001).
- Lee, S.-S.; Ma, Y. T.; Rhee, H.-W.; Kim, J. “Exfoliation of layered silicate facilitated by ring-opening reaction of cyclic oligomers in PET-clay nanocomposites”, *Polymer* **46**, 2201-2210 (2005).
- Lei, S.; Yuan, H.; Yong, T.; Rui, Z.; Zuyao, C.; Weicheng, F. “Study on the properties of flame retardant polyurethane/organoclay nanocomposite”, *Polymer Degradation and Stability* **87**, 111-116 (2005).
- Leite, S. M.; Colodete, C. H. A.; Dieguez, L. C.; San Gil, R. A. S. “Extração de Ferro de esmectitas Brasileiras com o emprego do método ditionito-citrato-bicarbonato”, *Química Nova* **23**, 297-302 (2000).
- Leite, I. F.; Raposo, c. M. O. ; Carvalho, L. H.; Silva, S. M. L. “Efeitos de diferentes argilas organofílicas nas propriedades de compósitos PET/bentonita”, *Matéria* **11**, 260-266 (2006).
- Leite, I. F. Soares, A. P. S., Carvalho, L. H., Raposo, C. M O., Malta, O. M. L., Silva, S. M. L. “Characterization of pristine and purified organobentonites”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **100**, 563-569 (2010).
- Leon, S.; Aleman, C.; Munoz-Guerra, S. “Structure of the Extended Crystal Forms of Nylon-6”, *Macromolecules* **33**, 5754-5756 (2000).
- Lepoittevin, B.; Pantoustier, N.; Devalckenaere, M.; Alexandre, M.; Calberg, C.; Jérôme, R.; Henrist, C.; Rulmont, A.; Dubois, P. “Polymer/layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerization and melt intercalation: a masterbatch process”, *Polymer* **44**, 2033-2040 (2003).
- Li, Y.; Goddard, W. A. “Nylon 6 Crystal Structures, Folds, and Lamellae from Theory”, *Macromolecules* **35**, 8440-8455 (2002).
- Li, Z. G.; He, J. L. ; Matsumoto, T.; Mori, T.; Miyake, S.; Muramatsu, Y. “Preparation of nanocomposite thin films by ion beam and plasma based sputtering processes”, *Surface and Coatings Technology* **174-175**, 1140-1144 (2003).
- Liang, Y.; Lan, T.; Omachinski, S.; Whan, J. C. “Intercalates, exfoliates and concentrates thereof formed with low molecular weight; nylon intercalants

- polymerized in-situ via ring-opening polymerization”, *US Patent 6906127* (2005).
- Liang, Z.- M.; Yin, J.; Xu, H.- J. “Polyimide-montmorillonite nanocomposites based on thermally stable, rigid rod aromatic amine modifiers”, *Polymer* **44**, 1391-1399 (2003).
- Lim, J. G.; Gupta, B. S.; George, W. “The Potential For High Performance Fiber From Nylon 6”, *Prog. Polym. Sci.* **14**, 763-809 (1989).
- Lincoln, D. M.; Vaia, R. A.; Krishnamoorti, R. “Isothermal Crystallization of Nylon-6/Montmorillonite Nanocomposites”, *Macromolecules* **37**, 4554-456 (2004).
- Lincoln, D. M.; Vaia, R. A.; Wang, Z.; Hsiao, B. S. “Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6/montmorillonite nanocomposites”, *Polymer* **42**, 9975-9985 (2001).
- Lincoln, D. M.; Vaia, R. A.; Wang, Z. G.; Hsiao, B. S. “Secondary structure and elevated temperature crystallite morphology of nylon-6/layered silicate nanocomposites”, *Polymer*, **42**, 1621-1631 (2001).
- Linde, S.; Fisher, G. “The Caprolactam Business Must Change: New Production Plants Cannot Be Justified”, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* **12**, 17-18 (2004).
- Liu, T. X.; Liu, Z. H.; Ma, K. X.; Shen, L.; Zeng, K. Y.; He, C. B. “Morphology, thermal and mechanical behavior of polyamide 6/layered-silicate nanocomposites”, *Composites Science and Technology* **63**, 331-337, (2003).
- Liu, Y.; Gall, K.; Dunn, M. L.; McCluskey, P. “Thermomechanics of shape memory polymer nanocomposites”, *Mechanics of Materials* **36**, 929-940 (2003).
- Liu, Y.; Wei, W.; Hsu, K.; Ho, W. “Thermal stability of epoxy-silica hybrid materials by thermogravimetric analysis”, *Thermochimica Acta* **412**, 139-147 (2004).
- Liu, Z.; Chen, K.; Yan, D. “Nanocomposites of poly(trimethylene terephthalate) with various organoclays: morphology, mechanical and thermal Properties”, *Polymer Testing* **23**, 323-331 (2004).
- Lu, M.; Keskkula, H.; Paul, D. R. “Reactive coupling of core-shell impact modifiers to polyamide matrices using styrene-maleic anhydride copolymers”, *Polymer* **34**, 1874-1885 (1993).
- Lu, S.; Phang, I. Y.; Chen L.; Liu, T.; Zeng, K. “Nanoindentation and morphological studies on nylon 66 nanocomposites. I. Effect of clay loading”, *Polymer* **45**, 3341-3349 (2004).

- Ma, H.; Peng, J.; Han, Z.; Feng, Y.; Wang, E. "Preparation and characterization of luminescent nanocomposite film containing polyoxometalate", *Thin Solid Films* **446**, 161-166 (2004).
- Mailhot, B.; Morlat, S.; Gardette, J.; Boucard, S.; Duchet, J.; Gerard, J. "Photodegradation of polypropylene nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability* **82**, 163-167 (2003).
- Marcel, J.; Pinto, J. M. "Optimal control of product quality for batch nylon-6,6 autoclaves", *Chemical Engineering Journal* **97**, 87-101 (2004).
- Martins, A. B.; Ferreira, H. S.; Ferreira, H. C.; Neves, G. A. "Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático", *4^o PDPETRO*, Campinas-SP (2007).
- Maschio, G.; Bello, T.; Scali, C. "Optimization of batch polymerization reactors: Modelling and experimental results for suspension polymerization of Methyl Methacrylate", *Chemical Engineering Science* **47**, 2609-2614 (1992).
- Masuda, T.; Miwa, Y.; Hashimoto, K.; Ikeda, Y. "Recovery of oil from waste poly(ethylene terephthalate) without producing any sublimate materials", *Polymer Degradation and Stability* **61**, 217-224 (1998).
- McAtee, J. L. "Cation exchange of organic compounds on montmorillonite in organic media", *Clays Clay Miner.* **9**, 444-450, (1962);
- McCaffrey, W. C.; Cooper, D. G.; Kamal, M. R. "Tertiary recycling of polyethylene: mechanism of liquid production from polyethylene by thermolysis/reactive distillation", *Polymer Degradation and Stability* **62**, 513-521 (1998).
- McWhinnie, W. R.; Breakwell, I. K.; Homer, J.; Lawrence, M. A. M. "Studies of Organophilic Clays: The Distributions of Quaternary Ammonium Compounds on Clay Surfaces and the Role of Impurities", *Polyhedron* **14**, 2511-2518 (1995).
- Medellín-Rodríguez, F. J.; Larios-López, L.; Zapata-Espinoza, A.; Dávalos-Montoya, O.; Phillips, P. J.; Lin, J. S. "Melting Behavior of Polymorphics: Molecular Weight Dependence and Steplike Mechanisms in Nylon-6", *Macromolecules* **37**, 1799-1809 (2004).
- Medellin-Rodriguez, F. J.; Burger, C.; Hsiao, B. S.; Chu, B.; Vaia, R.; Philips, S. "Time-resolved shear behavior of end-tethered Nylon-6 clay nanocomposites followed by non-isothermal crystallization", *Polymer* **42**, 9015-9023 (2001).

- Mehra, O. P.; Jackson, M. L. “Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate systems buffered with sodium bicarbonate”, *Clays Clay Miner.* **7**, 317-327 (1960).
- Meier, L. P.; Nueesch, R.; Madsenz, F. T. “Organic pillared clays”, *Journal of Colloid and Interface Science* **238**, 24-32 (2001).
- Messersmith, P. B.; Giannelis, E. P. “Synthesis and Barrier Properties of Poly (ϵ - caprolactone) - Layered Silicate Nanocomposites”, *Journal Applied of Polymer. Science Part A*, **33**, 1047-1057 (1995).
- Moraes, E. P.; Machado, N. R. C. F.; Pergher, S. B. C. “Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado”, *Acta Scientiarum.Technology* **25**, 63-69 (2003).
- Morgan, A. B.; Harris, J. D. “Effects of organoclay soxhlet extraction on mechanical properties, flammability properties and organoclay dispersion of polypropylene nanocompósitos”, *Polymer* **44**, 9633-9640 (2003).
- Murphy; M. J.; Martin; D. J.; Truss; R.; Halley, P. “Improving Polyethylene Performance – The Use of Nanocomposites in Ziegler-Natta Polyethylene for Rotational Moulding”, *Annual Technical Conference (ANTEC) of the Society of Plastics Engineers*, 1286-1291 (2002).
- Murphy; M. J.; Truss; R.; Halley; P.; Martin; D.; and Ang, C. L. “Polyethylene Nanocomposites – Investigating the Tensile Properties of Polyethylene Nanocomposites for Rotational Moulding”, *Annual Technical Conference (ANTEC) of the Society of Plastics Engineers*, 1189-1193 (2003).
- Murthy, N. S.; Bray, R. G. “Structure and properties of polyamide 6 and 4-aminomethylcyclohexane carboxylic acid copolymers with an unusually short helical pitch for nylons”, *Polymer* **44**, 5387-5396 (2003).
- Murthy, N. S.; Wang, Z. G.; Akkapeddi, M. K.; Hsiao, B. S. “Isothermal crystallization kinetics of nylon 6, blends and copolymers using simultaneous small and wide-angle X-ray measurements”, *Polymer* **43**, 4905-4913 (2002).
- Murray, H. H. “Applied Clay Mineralogy Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays”, 1. Ed. [S.L.]: Developments In Clay Science, 1-180 (2006).
- Neumann, M. G.; Gessner, F.; Cione, A. P. P.; Sartori, S. A.; Cavaleiro, C. C. S. “Interação entre Corantes e Argilas em Suspensão Aquosa”, *Química Nova* **23**, 818-824 (2000).

- Nishino, R.; Uejou, H. “Resin tube for automotive piping and method of fabricating the same”, *US Patent 6769453* (2002).
- Niyogi, S.; Maiti, S.; Adhikari, B. “Modification of a polyamide film by blending with nylon 6. Its characterization and thermal property evaluation”, *European Polymer Journal* **37**, 2079-2089 (2001).
- Norrish, K. “The swelling of montmorillonite”, *Disc. Faraday Soc.* **18**, 120-134 (1954).
- Norrish, K., Rausell-Colom, J. A., “Clays Clay Minerals”, *Proceedings of the Tenth National Conference* (Austin-Texas, 1961), Eds. A. Shineford, P.C. Franks, Pergamon Press: New York, 123-149 (1963).
- Novak, B. “Hybrid nanocomposites materials – between inorganic glasses and organic polymers”, *Advanced Mater Polymer* **5**, 422-432 (1993).
- Okada, A.; Fukushima, Y.; Kawasumi, M.; Inagaki, S.; Usuki, A.; Sugiyami, S.; Kurauchi, T.; Kamigait, O. “Composite material and process for manufacturing same”, *US Patent 4739007*, Toyota Motor Co.: Japan (1988).
- Okada, O.; Keskkula, H.; Paul, D. R. “Nylon 6 as a modifier for maleated ethylene-propylene elastomers”, *Polymer* **40**, 2699-2709 (1999).
- Oliveira, M. L. “Bentonita. Sumário Mineral Brasileiro”, *Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)* **41** (2004).
- Oliveira, M. L. “Bentonita- “Oferta Mundial – 2003”, DNPM/SEDE (2003).
- Oliveira, M. L.”Sumário Mineral Brasileiro”, DNPM/SEDE (2005).
- Ortega, A. E.; Thomley, R. W. “Nonwoven nylon and polyethylene fabric”, *US Patent 5913993* (1999).
- Oshinski, A. J.; H. Keskkula, H.; Paul, D. R. “Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers: 1. Nylon-6”, *Polymer* **33**, 268-283 (1992).
- Osman, M. A.; Rupp, J. E. P.; Suter, U. W. “Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites”, *Polymer* **46**, 1653-1660 (2005).
- Ostrovidova, G. U.; Aleskovsky, V. B.; Ignashov, A. M. “Items on base Nanocomposite materials for medical use”, *Materials Science and Engineering* **23**, 383-385 (2003).
- Ozkan, G.; Ozen, S.; Erdogan, S.; Hapoglu, H.; Alpbaz, M. “Nonlinear control of polymerization reactor”, *Computers and Chemical Engineering* **25**, 757-763 (2001).

- Paiva, L.; Morales, A. R.; Valenzuela-Diaz, F. R. “Argilas Organofílicas: Características, Metodologias de Preparação, Compostos de Intercalação e Técnicas de Caracterização”, *Cerâmica* **54**, 213-226 (2008).
- Pal, D.; Santosh K. Gupta, S. K. “Simulation of non-vaporizing tubular nylon-6 reactors with radial gradients: finite-difference computations”, *Polymer* **30**, 1918-1930 (1989).
- Pearson, R. K. “Selecting nonlinear model structures for computer control”, *Journal of Process Control* **13**, 1-26 (2003).
- Peeterbroeck, S.; Alexandre, M.; Nagy, J. B.; Pirlot, C.; Fonseca, A.; Moreau, N.; Philippin, G.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z.; Sporken, R.; Beyer, G.; Dubois, P. “Polymer-layered silicate-carbon nanotube nanocomposites: unique nanofiller synergistic effect”, *Composites Science and Technology* **64**, 2317-2323 (2004).
- Pegoretti, A.; Peroni, C.; Migliaresi, C.; Kolarik, J. “Recycled poly (ethylene terephthalate) / layered silicate nanocomposites morphology and tensile mechanical properties”, *Polymer* **45**, 2751-2759 (2004).
- Penlidis, A.; Ponnuswamy, S. R.; Kiparissides, C.; O'Driscoll K. F. “Polymer reaction engineering: modelling considerations for control studies”, *Chemical Engineering Journal* **50**, 95-107 (1992).
- Pereira, K. R. O.; Rodrigues, M. G. F.; Valenzuela Diaz, F. R. “Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2**, 1-8 (2007)
- Pereira, E. “O Uso de Inibidores de Argilas como Solução de Problemas em sondagens”, XII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços - IV Simpósio de Hidrologia do Nordeste (1999).
- Persyn, O.; Miri, V.; Lefebvre, J. M.; Depecker, C.; Gors, C.; Stroeks, A. “Structural Organization and Drawability in Polyamide Blends”, *Polymer Engineering and Science* **44**, 261-271 (2004).
- Picard, M. D. “Portrait of a pioneer geologist in Wyoming”, *Rocky Mountain Geo.* **46**, 101-109 (2011).
- Pipper, G; Cordes, C. “Removal of caprolactam and oligomers thereof from nylon granules containing same”, *US Patent 4816557* (1989).
- Powell, C. E.; Beall, G. W. “Physical properties of polymer/clay nanocomposites”, *Current Opinion Solid State and Materials Science* **10**, 73-80 (2006).

- Pramoda, K. P.; Liu, T.; Liu, Z.; He, C.; Sue, H. “Thermal degradation behavior of polyamide 6/clay nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability* **81**, 47-56 (2003).
- Privalko, V. P.; Shumsky, V. F.; Privalko, E. G.; Karaman, V. M.; Walter, R.; Friedrich, K.; Zhang, M. Q.; Rong, M. Z. “Viscoelasticity and flow behavior of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites in the melt state”, *Journal of Materials Processing Technology* **137**, 208-213 (2003).
- Propoi, A. I. “Two Models in Optimization and Control”, *Automation and Remote Control* **65**, 19-29 (2004).
- Qin, H.; Su, Q.; Zhang, S.; Zhao, B.; Yang, M. “Thermal stability and flammability of polyamide 66/montmorillonite nanocomposites”, *Polymer* **44**, 7533-7538 (2003).
- Qin, H.; Zhao, C.; Zhang, S.; Chen, G.; Yang, M. “Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite”, *Polymer Degradation and Stability* **81**, 497-500 (2003).
- Raju, S. D.; Robert, L. K.; Kishore, U.; Donald, E. W. “Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 3. Rheology”, *Polymer* **38**, 949-954 (1997).
- Ramesh, G. M.; Gupta, S. K. “Modelling of an industrial autothermal nylon 6 flow reactor”, *Polymer* **34**, 1716 - 1728 (1993).
- Ramos Filho, F. G. “Preparação de nanocompósitos polipropileno / bentonita: avaliação das propriedades mecânicas e estabilidade térmica”, Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Engenharia Química, *Universidade Federal de Campina Grande*, Campina Grande-PB (2004).
- Ray, S. S.; Okamoto, M. “Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing”, *Progress in Polymer Science* **28**, 1539-1641 (2003).
- Raynaud, E. “Are Monopolists Better at Building Relationships Evidence on the Effect of Competition on Trade. Credit Provision”, *ISNIE99* (1999).
- Remias, J. E.; Pavlosky, T. A.; Sen, A. “Oxidative chemical recycling of polyethene”, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC, Chimie / Chemistry* **3**, 627-629 (2000).
- Rezende, M. M. “Bentonita – Oferta Mundial – 2007”, DNPM/DF (2007).
- Rocco, A. M. “Nanocompósitos poliméricos”, 2ª. Escola de Nanociência e Nanotecnologia da UFRJ, UFRJ (2007).

- Rodrigues, A. W.; Brasileiro, M. I.; Araújo, W. D.; Araújo, E. M.; Neves, G. A.; Melo, T. J. A. “Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas”, *Polímeros* **17**, 219-227 (2007).
- Rodríguez-Sarmiento, D. C.; Pinzón-Bello, J. A. “Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites”, *Applied Clay Science* **18**, 173-181 (2001).
- Romero, G. E.; Barrios, M. S. “Las Arcillas: Propiedades y Usos”, Dissertação Mestrado, *Universidad Complutense (Madrid)* (2001).
- Rusu, G.; Ueda, K.; Rusu, E.; Rusu, M. “Polyamides from lactams by centrifugal molding via anionic ring-opening polymerization”, *Polymer* **42**, 5669-5678 (2001).
- Sánchez-Solís, A.; Romero-Ibarra, I.; Estrada, M. R.; Celderas, F.; Manero, O. “Mechanical and rheological studies on polyethylene terephthalate-montmorillonite nanocomposites”, *Polymer Engineering and Science* **44**, 1094-1102 (2004).
- Santos, P. S. “Ciência e Tecnologia de Argilas”, 1, Ed. *Edgard Blücher Ltda.: São Paulo-SP* (1989).
- Santos, P. S. “Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras”, Vol. 1 e 2, *Editora Edgard Blücher Ltda.* (1975).
- Saujanya, C.; Radhakrishnan, S. “Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite”, *Polymer* **42**, 6723-6731 (2001).
- Schonfeld, S.; Lechner, F. “Processo aproveita equipamentos convencionais na formulação de nanocompósitos”, *Revista Industrial*, **93**, 104-114 (2004).
- Seavey, K. C.; Liu, Y. A.; Bruce, L.; Khare, N. P.; Lee, T.; Pettrey, J. “New Mass-Transfer Model for Simulating Industrial Nylon-6 Production Trains”, *Industrial & Engineering Chemistry research* **43**, 5063- 5076 (2004).
- Shah, R. K.; Paul, D. R. “Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites”, *Polymer* **47**, 4075-4084 (2006).
- Shah, R. K.; Paul, D. R. “Nylon 6 nanocomposites prepared by a melt mixing masterbatch process”, *Polymer* **45**, 2991-3000 (2004).
- Shen, H.; Forssberg, E.; Pugh, R. J. “Selective flotation separation of plastics by chemical conditioning with methyl cellulose”, *Resources, Conservation and Recycling* **35**, 229-241 (2002).

- Shen, S.; Stucki, J. W.; Boast, C. W. “Effects of structural iron reduction on the hydraulic conductivity of Na-smectite”, *Clays and Clay Minerals* **40**, 381-386 (1992).
- Shen, L.; Tianxi, L.; Pengfei, L. “Polishing effect on nanoindentation behavior of nylon 66 and its nanocomposites”, *Polymer Testing* **24**, 746-749 (2005).
- Sheng, N.; Boyce, M. C.; Parks, D. M.; Rutledge, G. C.; Abes, J. I.; Cohen, R. E. “Multiscale micromechanical modeling of polymerclay Nanocompósitos and the effective clay particle”, *Polymer* **45**, 487-506 (2004).
- Sherman, L. M. Nanocomposites - A Little Goes A Long Way. Disponível em: <<http://www.plasticstechnology.com/articles/199906fa4.html>> (1999).
- Silva, T. H. C. “Sumário Mineral”. Disponível em: www.dnpm.gov.br (2011).
- Silva, A. R. V.; Ferreira, H. C. “Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **3**, 01-11 (2008).
- Silva, S. A.; Paiva, G. P.; Carvalho, L. H.; Silva, S. M. L. “Nanocompósitos PP/bentonita empregando uma bentonita de Wyoming tratada com três diferentes tipos de sais quaternários de amônio”, *Matéria* **9**, 426-436 (2004).
- Smith, C. R. “Base Exchange Reactions of Bentonite and Salts of Organic Bases”, *Journal of the American Chemical Society* **56**, 1561-1563 (1934).
- Song, L.; Hu, Y.; Tang, Y.; Zhang, R.; Chen, Z.; Fan, W. “Study on the properties of flame retardant polyurethane/organoclay nanocomposite”, *Polymer Degradation and Stability* **87**, 111-116 (2005).
- Souza, M. A.; Pessan, L. A.; Jr., A. R. “Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC)/Argilas Organofílicas”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **16**, 257-262 (2006).
- Souza, M. A. “Obtenção de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Nacional com diferentes agentes compatibilizantes”, Dissertação de Mestrado, Programa de Ciência e Engenharia dos Materiais, UFSC (2005).
- Stehlicek, J.; Baldrian, J.; Puffr, R.; Lednickg, F.; Dybal, J.; Kovarova, J. “Nylon 6 with a short rigid central block”, *Eur. Polym. J.* **33**, 587-593 (1997).
- Stokes, G. G. “On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums”, *Transactions of the Cambridge Philosophical Society* **9**, 8-106 (1851).

- Su, S.; Jiang, D. D.; Wilkie, C. A. “Novel polymerically-modified clays permit the preparation of intercalated and exfoliated nanocomposites of styrene and its copolymers by melt blending”, *Polymer Degradation and Stability* **83**, 333-346 (2004).
- Su, S.; Wilkie, C. A. “The thermal degradation of nanocomposites that contain an oligomeric ammonium cation on the clay”, *Polymer Degradation and Stability* **83**, 347-362 (2004).
- Suarez, J. C. M.; Mano, E. B. “Characterization of degradation on gamma-irradiated recycled polyethylene blends by scanning electron microscopy”, *Polymer Degradation and Stability* **72**, 217-221 (2001).
- Suarez, J. C. M.; Mano, E. B.; Pereira, R. A. “Thermal behavior of gamma-irradiated recycled polyethylene blends”, *Polymer Degradation and Stability* **69**, 217-222 (2000).
- Tadokoro, H. “Structure and properties of crystalline Polymers”, *Polymer* **25**, 147-164 (1984).
- Takuma, K.; Uemichi, Y.; Ayame, A. “Product distribution from catalytic degradation of polyethylene over H-gallosilicate”, *Applied Catalysis A: General* **192**, 273-280 (2000).
- Tan, K. K.; Huang, S.; Ferdous, R. “Robust self-tuning PID controller for nonlinear systems”, *Journal of Process Control* **12**, 753-76 (2002).
- Tanaka G.; Goettler L. A. “Predicting the binding energy for nylon 6,6/clay nanocomposites by molecular modeling”, *Polymer* **43**, 541-553 (2002).
- Tang, Y.; Hu, Y.; Song, Lei.; Zong, R.; Gui, Z.; Chen, Z.; Fan, W. “Preparation and thermal stability of polypropylene montmorillonite nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability* **82**, 127-131 (2003).
- Tanniru, M.; Yuan, Q.; Misra, R. D. K. “On significant retention of impact strength in clay-reinforced high-density polyethylene (HDPE) nanocomposites”, *Polymer* **47**, 2133-2146 (2006).
- Tanno, J. C.; Motta, J. M. F. “Panorama Setorial – Minerais Industriais”, *Cerâmica Industrial* **3**, 37-40 (2002).
- Tidjani, A. “Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: II – fire behaviour of nanocomposites produced under nitrogen and in air”, *Polymer Degradation and Stability* **87**, 43-49 (2005).

- Tidjani, A.; Wilkie C. A. “Photo-oxidation of polymeric – inorganic nanocomposite: chemical, thermal stability and fire retardancy investigation”, *Polymer Degradation and Stability* **74**, 33-37 (2001).
- Tidjani, A.; Wald, O.; Pohl, M. M.; Hentschel, M. P.; Schartel, B. “Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: I-Characterization and thermal stability of nanocomposites produced under nitrogen and in air”, *Polymer Degradation and Stability* **82**, 133-140 (2003).
- Totten, M. W.; Hanan, M. A.; Knight, D.; Borges, J. “Characteristics of mixed-layer smectite/illite density separates during burial diagenesis”, *American Mineralogist* **87**, 1571-1579 (2002).
- Trindade, H. P. A. “Sumário Mineral Brasileiro”, Departamento Nacional de Pesquisa Mineral - DNPM/ PB (1999).
- Unal, H.; Mimaroglu, A. “Influence of Filler Addition on the Mechanical Properties of Nylon-6 Polymer”, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **23**, 461-469 (2004).
- Utracki L. A. “Clay-containing Polymeric Nanocomposites”, Volume 1 and 2, *Editores Rapra Technology* (2004).
- Utracki, L. A.; Kamal, M. R. “Clay-Containing Polymeric Nanocomposites”, *The Arabian Journal for Science and Engineering* **27**, 43-67 (2002).
- Utracki, L. A. “Commercial Polymer Blends”, *Chapman & Hall*: London (1998).
- Utracki, L. A. “Polymer Rheology and Processing”, *Ibero-American Polymer Symposium*, Gramado-RS, Brasil (1994).
- Varghese, S.; Karger-Kocsis, J.; Gatos, K. G. “Melt compounded epoxidized natural rubber/layered silicate nanocomposites structure-properties relationships”, *Polymer* **44**, 3977-3983 (2003).
- Wajge, R. M.; Rao, S. S.; Gupta, S. K. “Simulation of an industrial semibatch nylon 6 reactor: optimal parameter estimation”, *Polymer* **35**, 3722-3734 (1994).
- Wan, C.; Qiao, X.; Zhang, Y.; Zhang, Y. “Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites”, *Polymer Testing* **22**, 453-461 (2003).
- Wan, J.; Tokunaga, T. K. “Partitioning of clay colloids at air-water interfaces”, *Journal of colloid and interface science* **247**, 54-61 (2002).

- Wan, X. F.; Wang, Y. L.; Zhou, F. G.; Wan, Y. Z. “Moisture Absorption Behavior of Carbon Fiber-reinforced Monomer Casting Nylon Composites”, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **23**, 1031-1040 (2004).
- Wang, D.; Wang, Y.; Wang, J.; Chen, D.; Zhou, Q.; Yang, B.; Li, W. “Thermal oxidative degradation behaviours of flame-retardant copolyesters containing phosphorous linked pendent group/montmorillonite nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability* **87**, 171-176 (2005).
- Wang, J.; Pyrz, R. “Prediction of the overall moduli of layered silicate-reinforced nanocomposites - part II: analyses”, *Composites Science and Technology* **64**, 935-944 (2004).
- Wang, K. H.; Choi, M. H.; Koo, C. M.; Choi, Y. S.; Chong, I. J. “Synthesis and characterization of maleated polyethylene/ clay nanocomposites”, *Polymer* **42**, 9819-9826 (2001).
- Wang, S.; Hu, Y. Zhongkai, Q.; Wang, Z.; Chen, Z.; Fan, W. “Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites by melt intercalation method from Na⁺ montmorillonite”, *Materials Letters* **57**, 2675-2678 (2003).
- Wang, S.; Hu, Y.; Zong, R.; Tang, Y.; Chen, Z.; Fan, W. “Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite”, *Applied Clay Science* **25**, 49-55 (2004).
- Wang, Y.; Chen, F. B.; Li, Y. C.; Wu, K. C. “Melt processing of polypropylene clay nanocomposites Modified with maleated polypropylene compatibilizers”, *Composites: Part B* **35**, 111-124 (2004).
- Way, T. F.; Yeh, C.; Chen, L. T.; Chen, C. H. “Method for preparing nylon 6 copolymer containing sulfonate comonomers”, *US Patent 6812324* (2004).
- Weiss, A. “Organic derivatives of mica-type layer-silicates”, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2**, 134-144 (1963).
- Weiss, A.; Kantner, J. “Ober eine einfache M6glichkeit zur Absch/itzung der Schichtladung glimmerartiger Schichtsilicate”, *Z. Naturforsch.* **15**, 804-807 (1960).
- White, D.; Cowan, C. T. “The sorption properties of dimethyldioctadecyl ammonium bentonite using gas chromatography”, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 557-561 (1958).

- Wilbrink, M. W. L.; Argon, A. S.; Cohen, R. E.; Weinberg, M. “Toughenability of Nylon-6 with CaCO₃ filler particles new findings and general principles”, *Polymer* **42**, 10155-10180 (2001).
- Wilfong, D. L.; Pommerening, C. A.; Gardlund, Z. G. “Separation of polymerization and crystallization processes for nylon-6”, *Polymer* **33**, 3884-3888 (1992).
- Wu, D.; Wang, X.; Jin, R. “Toughening of poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) nylon-6 alloys with functionalized elastomers via reactive compatibilization: morphology, mechanical properties, and rheology”, *European Polymer Journal* **40**, 1223-1232 (2004).
- Wu, S. H.; Wang, F. Y.; Ma, C. C. M.; Chang, W. C.; Kuo, C. T.; Kuan, H. C.; Chen, W. J. “Mechanical, Thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6-clay nanocomposites”, *Materials Letters* **49**, 327-333 (2001).
- Xiao, J.; Hu, Y.; Wang, Z.; Tang Y.; Chen, Z.; Fan, W. “Preparation and characterization of poly(butylene terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite”, *European Polymer Journal* **41**, 1030-1035 (2005).
- Xu, J.; Qi, W.; Zhi-Qiang, F. “Non-isothermal crystallization kinetics of exfoliated and intercalated polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by in situ polymerization”, *European Polymer Journal* **41**, 3011-3017, (2005).
- Xu, W.; Liang, G.; Zhai, H.; Tang, S.; Hang G.; Pan, W. “Preparation and crystallization behaviour of PP PP-g-MAH Org-MMT nanocomposite”, *European Polymer Journal* **39**, 1467-1474 (2003).
- Yan, W.; Lin, R. J. T.; Bhattacharyya, D. “Particulate reinforced rotationally moulded polyethylene composites: Mixing methods and mechanical properties”, *Composites Science and Technology* **66**, 2080-2088 (2006).
- Yang, R.; Li, Y.; Yu, J. “Photo-stabilization of linear low density polyethylene by inorganic nano-particles”, *Polymer Degradation and Stability* **88**, 168-174 (2005).
- Yarahmadi, N.; Jakubowicz, I.; Martinsson, L. “PVC floorings as post-consumer products for mechanical recycling and energy recovery”, *Polymer Degradation and Stability* **79**, 439-448 (2003).
- Yasmin, A.; Abot, J. L.; Daniel, I. M. “Processing of clay epoxy nanocomposites by shear mixing”, *Scripta Materialia* **49**, 81-86 (2003).

- Yates, S. L.; Cole, C. J.; Wiesner, A. H.; Wagner, J. W. “Two-stage hydrolysis process for the preparation of nylon 6”, *US Patent 4310659* (1982).
- Yong, Y.; Yijun, L.; Hongwei, X.; Yuanyuan, Xu.; Yongwang, L. “Study on methanolytic depolymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling”, *Polymer Degradation and Stability* **75**, 185-191 (2002).
- Yoon P. J.; Hunter D. L.; Paul D. R. “Polycarbonate nanocomposites Part 1. Effect of organoclay structure on morphology and properties”, *Polymer* **44**, 5323-5339 (2003).
- Yoon P. J.; Hunter D. L.; Paul D. R. “Polycarbonate nanocomposites Part 2. Degradation and color formation”, *Polymer* **44**, 5341-5354 (2003).
- Yoon, P. J.; Fornes, T. D.; Paul, D. R. “Thermal expansion behavior of nylon 6 nanocomposites”, *Polymer* **43**, 6727-6741 (2002).
- Yu, Y.; Lin, C.; Yeh, J.; Lin, W. “Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)–clay nanocomposite materials”, *Polymer* **44**, 3553-3560 (2003).
- Zanetti, M.; Bracco, P.; Costa, L. “Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability* **85**, 657-665 (2004).
- Zanetti, M.; Costa, L. “Preparation and combustion behaviour of polymer layered silicate nanocomposites based upon PE and EVA”, *Polymer* **45**, 4367-4373 (2004).
- Zanini, A. E.; Santos, I. T. Q. P.; Mesquita, G. S.; Martins, R. M. S. T.; Santos, A.; Carvalho, L. H.; Embiruçu, M. “Seleção e purificação de argilas bentoníticas para obtenção de nanocompósitos poliméricos: separação por fluxo cruzado”; *17º CBECIMat (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais)*, Foz do Iguaçu-PR, Brasil, 15 a 19 de Novembro (2006).
- Zanini, A. E. “Purificação e Organofilização ee Argilas Bentonitas para uso em Nanocompósitos Poliméricos”, Dissertação, *Universidade Federal de Campina Grande* (2008).
- Zeaiter, J.; Romagnoli, J. A.; Barton, G. W.; Gomes, V. G.; Hawkett, B. S.; Gilbert, R. G. “Operation of semi-batch emulsion polymerisation reactors: Modelling, validation and effect of operating conditions”, *Chemical Engineering Science* **57**, 2955-2969 (2002).
- Zeng, Q. H. Z.; Wang, D. Z.; Yu, A. B.; Lu, G. Q. “Synthesis of polymer–montmorillonite nanocomposites by *in situ* intercalative polymerization”, *Nanotechnology* **13**, 549-553 (2002).

- Zhang, Y.; Lee, J.; Jang, H.; Nah, C. “Preparing PP/clay nanocomposites using as welling agent”, *Composites: Part B*, **35**, 133-138 (2004).
- Zhang, G.; Shichi, T.; Takagi, K. “PET-clay hybrids with improved tensile strength”, *Materials Letters* **57**, 1858-1862 (2003).
- Zhang, J.; Jiang, D. D.; Wilkie, C. A. “Thermal and flame properties of polyethylene and polypropylene nanocomposites based on an oligomerically-modified clay”, *Polymer Degradation and Stability* **91**, 298-304 (2006).
- Zhang, J.; Wilkie, C. A. “Preparation and flammability properties of polyethylene–clay nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability* **80**, 163-169 (2003).
- Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.; Zhang, H. B.; Friedrich, K. “Mechanical properties of low nano-silica filled high density polyethylene composites”, *Polymer Engineering and Science* **43**, 490-500 (2003).
- Zhang, S.; Sun, D.; Fu, Y.; Du, H. “Recent advances of superhard nanocomposite coatings a review”, *Surface and Coatings Technology* **167**, 113-119 (2003).
- Zhang, W. A.; Chen, D. Z.; Xu, H. Y.; Shen, X. F.; Fang, Y. E. “Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the γ -ray irradiation technique”, *European Polymer Journal* **139**, 2323-2328 (2003).
- Zhang, Y.-Q.; Lee, J.-H.; Rhee, J. M.; Rhee, K. Y. “Polypropylene–clay nanocomposites prepared by in situ grafting-intercalating in melt”, *Composites Science and Technology* **64**, 1383-1389 (2004).
- Zhang, S.; Zhao, J.; Pang, C.; Bonnaud, L. “Structure and Properties of Hygroscopic PA6–Inorganic Salt Blend”, *Journal of elastomers and plastics* **36**, 241-250 (2004).
- Zhong, Y.; Zhu, Z.; Wang, S. “Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite”, *Polymer* **46**, 3006-3013 (2005).
- Zhu, J.; Morgan, A. B.; Lamelas, F. J.; Wilkie, C. A. “Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites”, *Chemistry of Materials* **13**, 3774-3780, (2001).
- Zong, R.; Hu, Y.; Wang, S.; Song, L. “Thermogravimetric evaluation of PC/ABS/montmorillonite nanocomposite”, *Polymer Degradation and Stability* **83**, 423-428 (2004).

CAPÍTULO III

Capítulo III. Considerações sobre as Fórmulas Ideais das Esmectitas e a Composição Real das Bentonitas para a Inferência da Pureza Necessária para suas Aplicações

RESUMO

O **histórico** tanto industrial como científico mostra um amplo domínio na modificação das bentonitas *in natura* para atender o importante leque de aplicações que as mesmas possuem até hoje. Este minério, com impurezas da ordem de 20%, consegue inúmeras aplicabilidades graças ao seu conteúdo em esmectitas, em especial montmorilinita (MMT), que impõem um rígido predomínio de suas propriedades ao complexo mineral. Como exemplo pode ser citada a realidade industrial, na qual diferentes porcentagens de sodificação, aplicadas a um único tipo de argila em processos simples de incorporação, possibilitam obter diferentes tipos comerciais os quais atendem usos que vão desde pelletização de minério de ferro e perfuração de poços de sondagem ou extração, até formulações de alimentos balanceados para uso veterinário, entre outros, sendo necessário como acabamento só uma secagem para poder vender o produto em forma de pó. Este processo, por outro lado, implica na conservação das impurezas originais do minério, além da adição daquelas que possam ser incorporadas pelo processo de modificação.

O **objetivo** deste trabalho consiste em fazer uma revisão da complexidade destes minerais em relação às suas estruturas químicas ideais e reais, aos conjuntos de impurezas e aos cuidados que se fazem necessários para elas atenderem os mercados atual e futuro. A **metodologia** é simplesmente a comparação entre as fórmulas ideais e os resultados analíticos de autores reconhecidos e de resultados obtidos nesta pesquisa para amostras de diversas origens. Os **resultados** das comparações analíticas com as propostas teóricas mostram uma grande divergência, no entanto **conclui-se** que estas divergências não desabonam as propriedades do minério, sendo necessário apenas **recomendar** que em aplicações como as de nanotecnologia se guardem os devidos cuidados para evitar que as mencionada divergências não afetem a aplicabilidade da argila.

PALAVRAS-CHAVE

Montmorilonita, MMT-Na, argilas, esmectitas, bentonitas, caracterização, nanotecnologia.

III.1. INTRODUÇÃO

As argilas são constituídas por um número grande de minerais denominados argilominerais, podendo ser compostos por um único argilomineral ou ainda por uma mistura, acompanhados por um grande número de impurezas, tais como matéria orgânica, sais solúveis, quartzo, pirita, caulinita, diversos minerais residuais da sua diagênese, minerais amorfos, entre outros (Santos, 1989).

No caso particular das bentonitas, que são de origem vulcânica, seu nome deriva do lugar onde foram descobertas em 1898 por Wilbur C. Knight (Forte Benton, Wyoming, EUA) em um entreposto comercial estabelecido meio século antes. Por esse motivo, inicialmente, apenas as argilas com essa procedência foram reconhecidas como “bentonitas”. Analogamente, o nome montmorillonita se origina pelo lugar de seu descobrimento em Montmorillon (Utracki, 2004).

As bentonitas possuem montmorillonita como argilomineral predominante. De maneira usual o termo bentonita é empregado na forma genérica, ou seja, um material constituído essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas, independente de sua origem ou ocorrência, podendo ser composta ainda de fases como a saponita, a nontronita e a hectorita (Grim, 1968; Zanini, 2008).

As esmectitas são filossilicatos hidratados em camadas trifórmicas 2:1, ou seja, contendo duas folhas tetraédricas justapostas nas partes superior e inferior de uma folha octaédrica. Os átomos dentro dos tetraedros, sejam da folha superior ou da inferior, estão unidos por átomos de oxigênio compartilhados, ligando em forma covalente os átomos inclusos nos octaedros, gerando a superposição das três folhas, para formar uma lamela. Do ponto de vista cristalográfico, a “meia cela unitária” inclui quatro tetraedros: dois na parte superior e dois na parte inferior do conjunto central de octaedros, os quais poderão ser dois ou três, em correspondência com este conjunto de tetraedros. Esta presença diferenciada do número de octaedros divide as esmectitas em dois grupos que são: as dioctaédricas (derivadas da pirofilita) e as trioctaédricas (derivadas do talco). A diferença entre as esmectitas e os minerais dos quais derivam é que elas têm sofrido ao longo de sua diagênese substituições isomórficas, ou seja, um dos átomos ou uma fração deles, tanto alocados nos tetraedros como nos octaedros, tem sido substituído por um outro átomo, geralmente em forma equimolecular mas de menor valência, ou por um de maior valência em quantidade inferior à equimolecular. Esta modificação química, conservando o sistema cristalino, gera uma carga negativa na superfície das lamelas que

é neutralizada por cátions geralmente em equilíbrio com água, constituindo galerias de alturas variáveis como resultado da ação dos diferentes tipos de cátions e do quantitativo da água. Esta descrição define uma situação bastante particular, porque do ponto de vista químico é possível considerar uma esmectita como um sal onde o ânion tem uma estrutura rígida, polimérica e insolúvel, e suas cargas são neutralizadas por cátions em equilíbrio com o fluido interlamelar. Esta definição permite supor que diferentes cátions podem apresentar afinidades diferentes com os ânions rígidos, o que permitiria uma neutralização das cargas em forma policatiônica, ou que exista uma regra de deslocamento que permita a modificação catiônica do sistema “químico cristalino” esmectítico. Ambas as suposições são reais. Os cátions mais usuais são Na, Ca e K (Utracki, 2004), sendo difícil encontrar uma esmectita “mono-catiônica”. Com respeito à modificação catiônica, Santos (1995) propõe uma lista decrescente de facilidade de substituição, alertando que esta lista sofre pequenas modificações para cada argilomineral, sendo a sequência mencionada a seguinte: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , H_3O^+ . É possível aditar ainda que corantes orgânicos catiônicos como o azul de metileno, a alizarina, entre outros, são capazes de substituir os cátions inorgânicos da lista, o que permite uma metodologia para quantificar as suas cargas (Neumann *et al.*, 2000).

III.2. ESMECTITAS E SUAS FÓRMULAS IDEAIS DE ESTRUTURA QUÍMICA

Para facilitar o entendimento das diversidades acima mencionadas, são descritas nesta seção alguns exemplos de esmectitas, usando as fórmulas da estrutura química, e não as que representam o conteúdo dos sistemas cristalinos, que, salvo poucas exceções, corresponde a três vezes o valor da “meia-cela”. Estas fórmulas, disponíveis na literatura aberta e aqui proporcionalizadas até a condição de mono-iônicas, constituem as fórmulas ideais das tipificações definidas pela geologia.

III.2.1. ESMECTITAS DIOCTAÉDRICAS

III.2.1.1. PIROFILITA

A pirofilita é o mineral do qual derivam esta série de esmectitas dioctaédrica, e não existe nela substituição isomórfica nem há cargas a serem neutralizadas, sendo sua estrutura química a seguinte:



III.2.1.2. BEIDILITA SÓDICA

Na beidilita sódica a substituição isomórfica aparece nos tetraedros onde o Si é substituído por Al, tendo a seguinte estrutura química:



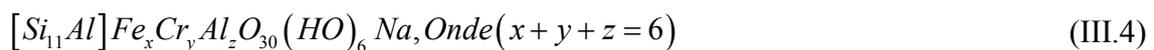
III.2.1.3. NONTRONITA SÓDICA

Na nontronita sódica a substituição isomórfica geradora da carga aparece também nos tetraedros, mas todo o alumínio da pirofilita é substituído por Ferro trivalente, o que não acarreta geração de cargas:



III.2.1.4. VOLCONSCOITA SÓDICA

Na volconscoita sódica a substituição isomórfica aparece também nos tetraedros, como nos casos anteriores, mas os octaedros estão ocupados por metais trivalentes (Fe, Cr e Al) que não originam carga, com a seguinte fórmula química:



III.2.1.5. MONTMORILONITA SÓDICA

Na montmorilonita sódica a substituição isomórfica acontece nos octaedros onde, um Mg ocupa o lugar de um Al, gerando a carga correspondente:



III.2.2. ESMECTITAS TRIOCTAÉDRICAS

III.2.2.1. TALCO

O talco é mineral do qual derivam esta série de esmectitas trioctaédricas, não existindo nele substituição isomórfica, e não havendo cargas a serem neutralizadas, sendo sua estrutura química a seguinte:



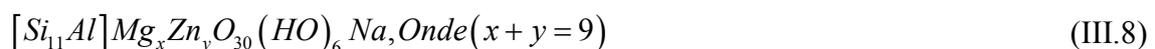
III.2.2.2. SAPONITA SÓDICA

Na saponita sódica a substituição isomórfica acontece nos tetraedros, da mesma forma que nas dioctaédricas beidilita, nontronita e volconsoita, só que as dezoito ligações dos seis átomos de alumínio nas dioctaédricas estarão agora vinculadas a nove átomos de Mg nos seus nove octaedros. Estas cargas, assim como nas dioctaédricas, são ligadas pelo mesmo número de átomos de oxigênio comuns, amarrando tetraedros inferiores, octaedros e tetraedros superiores para constituir as lamelas. Em todas as esmectitas a posição das hidroxilas é nos octaedros (Utracki, 2004). A fórmula que representa esta estrutura química é a seguinte:



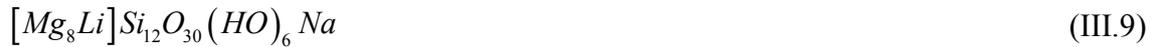
III.2.2.3. SAUCONITA SÓDICA

Na sauconita sódica a substituição isomórfica acontece nos tetraedros, da mesma forma que no caso da saponita, mas nos octaedros há substituição de átomos de Mg por Zn, o que não gera carga, de maneira similar ao que acontece na volconsoita dioctaédrica, na qual átomos de Fe e Cr trivalentes substituem átomos de alumínio trivalentes em diversas proporções. A fórmula que representa esta estrutura química é a seguinte:



III.2.2.4. HECTORITA SÓDICA

Na hectorita sódica a substituição isomórfica acontece nos octaedros, onde o lítio substitui o magnésio, resultando na seguinte configuração:



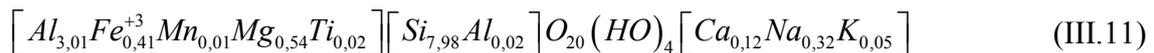
III.2.2.5. ESTEVENSITA SÓDICA

Na estevensita sódica a substituição isomórfica acontece nos octaedros, da mesma forma que na hectorita, onde 0,69 partes de Mg (1,38 cargas negativas) são substituídas por 0,24 partes de Fe trivalente (0,72 cargas positivas), ou seja uma fração quantitativamente inferior ao déficit de cargas negativas geradas pelo Mg, resultando em uma carga negativa igual a 0,66, que são neutralizadas por 0,66 partes de cátion sódio, o que pode ser expressado pela seguinte fórmula:

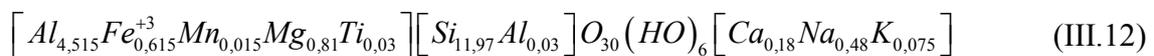


III.2.3. OUTRAS OBSERVAÇÕES

Além da diversidade mostrada para este reduzido número de exemplos, resultados analíticos mostram complexidades ainda maiores. van Olphen & Fripiat (1979), por exemplo, encontraram para uma bentonita de Wyoming, SWy-1, uma estrutura da cela como a indicada abaixo:



Colocando esta equação na expressão química obtêm-se:



A incerteza envolvida na metodologia analítica empregada é desconhecida, mas observa-se que a soma dos cátions não neutraliza as cargas da estrutura aniônica, que deveria teoricamente ser igual à unidade dado que os quantitativos dos elementos correspondem a 1,5 vezes o valor contidos na cela [Equação (III.11)], como é o caso das fórmulas ideais propostas na literatura. Esta diferença poderia ser consequência da metodologia empregada na quantificação, mas é evidente que existe uma pluralidade nas substituições isomórficas não condizentes com as fórmulas ideais [ver Equação

(III.5)]. Esta bentonita apresenta um predomínio do cátion sódio, que neutraliza 52,46 % das cargas aniônicas desta esmectita, o que significa 38,86% da massa catiônica (Tabela III.1). Mas esta bentonita é policatiônica e, como mencionado anteriormente, com substituições isomórficas tanto nos octaedros como nos tetraedros, o que pode ser interpretado como uma mistura de esmectitas dioctaédricas. Nos octaedros aparece Fe^{+3} e nos tetraedros Al^{+3} , o que poderia estar significando uma mistura com nontronita, mas na nontronita a proporção de átomos guarda a relação $[Al^{+3} / Fe^{+3} = 0,1667]$ e nesta bentonita a relação é $[Al^{+3} / Fe^{+3} = 0,049]$, o que mostra um déficit de Al^{+3} para que todo o Fe^{+3} corresponda a uma fração nontronítica. Em última instância é possível dizer que esta esmectita apresenta substituições isomórficas diferentes daquelas definidas nas estruturas ideais, como a existência de Mn e Ti nos octaedros, o que não invalida nem esta realidade nem as fórmulas ideais, porque a amostra estudada pelos autores apresenta o comportamento de bentonita. Esta situação é provável de ocorrer na maioria das jazidas de bentonitas, realidade esta que é fartamente comprovada tanto na literatura (Utracki, 2004; Santos, 1975) como nas análises aqui realizadas.

Tabela III.1. Valores percentuais de cada cátion que ocupa as galerias expressos em função das cargas e das respectivas massas

	Cátions	Fração Átomo	Carga	% Cargas	Massa	% Massa
Galerias	Ca^{+2}	0,12	0,24	39,34	9,62	50,81
	Na^{+}	0,32	0,32	52,46	7,36	38,86
	K^{+}	0,05	0,05	8,20	1,95	10,33
				100,00	18,93	100,00

Outra importante observação que faz Utracki (2004) é a comprovação de que a composição de uma montmorilonita varia dentro de uma faixa relativamente ampla, não só para diferentes locações geográficas, também para uma mesma jazida. Ross & Hendricks (1945) e Ross (1960) mostram as seguintes variações, encontradas no estudo de um conjunto de 100 amostras:

1. Valores da capa octaédrica: $Al_{3,0-4,0}Mg_{0,0-1,4}Fe_{0,0-1,0}^{+3}$;
2. Valores da capa tetraédrica: $Al_{0,0-0,8}Si_{7,2-8,0}$;

3. Cátions das galerias: $Na_{0,67-0,80}$.

É possível observar que os autores citados também encontram Fe nos octaedros, o que não é próprio de uma montmorilonita. Por outro lado, o Mg chega a ser zero em alguma amostra, conforme o primeiro item acima, o que também não é próprio de uma montmorilonita, e a existência de Al nos tetraedros e de Fe nos octaedros levanta a possibilidade da existência de uma fração de nontronita [ver Equação (III.3)].

Em função das observações anteriores, Santos (1975) conclui: “uma montmorilonita natural policatiônica pode ter uma fórmula estrutural entre extremos dos minerais típicos – por exemplo, pode se classificar um dado argilomineral como membro de série montmorilonita-beidilita ou nontronita-beidilita”; o que nos resulta em uma posição meritória e realista, que tem sido comprovado nas análises diárias que foram feitas neste trabalho.

III.3. ESMECTITAS: PROPRIEDADES QUE IMPULSIONARAM SUA APLICABILIDADE HISTÓRICA E CUIDADOS PARA SATISFAZER A REALIDADE ATUAL

Pelo exposto anteriormente, é possível concluir que o que caracteriza o comportamento físico-químico das esmectitas é a estrutura cristalina T:O:T ou 2:1, com suas cargas aniônicas neutralizadas por cátions, resultado das substituições isomórficas acontecidas na sua diagênese, e não a sua composição química. Os resultados reais encontrados em diversas amostras, inclusive de uma mesma jazida, sempre mostram diferenças, em menor ou maior grau, das tipificações encontradas nas fórmulas ideais. Isto talvez permita entender as diferentes cores que existem dentro de uma mesma amostra devido à influência que diferentes metais têm na cor dos materiais, mas as propriedades que os usuários têm procurado e encontrado nas argilas em quase toda a história do homem foram a plasticidade para usos em cerâmicas ou esculturas por modelagem, as propriedades físicas de suas suspensões, como a tixotropia e sua capacidade de “adsorção-absorção”, o que gerou infinitos usos domésticos e posteriormente industriais. Em resumo é possível dizer que esta trilogia de propriedades depende mais do quantitativo de suas cargas do que de como elas se originaram.

Neste momento a ciência e tecnologia têm usado com sucesso as argilas, ainda que com as divergências mencionadas, como estruturas nanométricas para melhorar as

propriedades de polímeros. Esta hibridização, ou seja, o composto resultante da incorporação por qualquer método da argila na matriz polimérica poderá dar bons resultados para algumas propriedades, mas também gera a necessidade de conhecer muito mais detalhes dos riscos químicos que possam causar as composições químicas tanto da esmectita como de suas impurezas, para garantir a qualidade do material obtido.

III.3.1. VALORES TEÓRICOS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA EXPRESSA COMO PERCENTAGEM DE ÓXIDOS DE CADA ÁTOMO CONSTITUTIVO RELACIONADOS COM A CTC (CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA)

Com o intuito de mostrar a complexidade da quantificação tanto da esmectita quanto de suas impurezas, a Tabela III.2 registra os valores teóricos dos parâmetros que seriam obtidos a partir de análises de fluorescência de RX (Raio X) por EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X), como quantificação das fórmulas ideais de MMT-Na misturada com certas estruturas químicas também ideais e que, por não serem esmectitas, são definidas como impurezas, são elas: Pirofilita, óxido de Magnésio, óxido de Sódio e óxido de Cálcio. Os valores de CTC (Capacidade de Troca Catiônica) foram calculados, como indicativo da substituição isomórfica também ideal, dado que os valores registrados na Tabela III.2 indicam os números de miliequivalentes dos cátions trocáveis por grama de analito seco.

Na linha 1 da Tabela III.2 são colocados os valores da fórmula ideal da pirofilita, que apresenta uma estrutura cristalográfica T:O:T igual às esmectitas, mas sem substituição isomórfica, assim o valor do CTC é zero. Esta pirofilita é o mineral que deu origem a todas as esmectitas dioctaédricas, e por tal motivo pode ser considerada como uma provável impureza. Na linha 2 da Tabela III.2 é mostrado o cálculo da relação proporcional dos valores mássicos de cada coluna com o valor da des-hidroxilação, como índice de avaliação das modificações químicas ou diminuição da quantidade de hidroxilas devido à presença de impurezas.

Este valor da desidroxilação resulta um parâmetro muito importante, dado que em uma esmectita, e ainda na pirofilita, os hidroxilos dos octaedros (seis, tanto nas dioctaédricas como nas trioctaédricas) são eliminados na forma de água a altas temperaturas (925-1050 °C) Utracki (2004), o que significa que para a análise aqui feita o valor da desidroxilação está diretamente relacionado com a fração esmectítica. Estas duas linhas, acompanhadas de uma análise de FRX que informaria o sistema cristalino

considerado, completariam a informação quali-quantitativa referente a esta formulação ideal, se realmente ela existir na natureza.

As linhas 3 e 4 da Tabela III.2 contêm a simulação de uma mistura de pirofilita com a exata proporção de óxidos de magnésio e de sódio que tem uma MMT-Na, indicadas na linha 5 da Tabela III.2. Os percentuais dos elementos originais da molécula de pirofilita permanecem constantes e a CTC é nula também, o que significa que o magnésio não se encontra no sistema cristalino, como resultado de uma substituição isomórfica, nem o sódio está equilibrando as cargas originadas pela substituição mencionada. Neste caso a soma de três impurezas pode mostrar valores indicativos de uma esmectita, o que precisará ser comprovado com as informações de FRX e CTC.

Nas linhas 5 e 6 da Tabela III.2 a estrutura teórica de uma MMT-Na é apresentada, podendo ser observado que aparece um valor de CTC proporcional ao magnésio que substitui o alumínio nos octaedros do sistema cristalino. A quantidade de sódio encontrada equivale também às cargas resultantes da substituição isomórfica. Já o valor da “Relação Proporcional com o valor da Desidroxilação” do Silício permanece igual ao da pirofilita em toda a tabela, como resultado do fato de que ambos são aportados por sistemas cristalográficos equivalentes nesta proporcionalidade (para ambos, doze Silícios estão presente para seis grupos hidroxilos), embora a pirofilita seja qualificada como uma impureza por não ser uma esmectita e também porque as impurezas escolhidas para esta proposta não aportam nem Silício nem hidroxilos. Neste caso, a EDX confirmaria estes quantitativos e a FRX qualificaria o sistema cristalino, sendo o valor de CTC quem demonstra e quantifica a substituição isomórfica.

As linhas 7 e 8 da Tabela III.2 mostram uma MMT-Na com uma substituição isomórfica maior do que a teórica da fórmula ideal (1,33 de magnésio ao invés de 1,00 como na linha 5 da Tabela III.2, o que aumenta o valor da CTC de 0,908 para 1,20 meq/g em forma proporcional a este incremento, gerando mais cargas, as quais são neutralizadas pelo sódio que também mostra um incremento proporcional às mencionadas cargas, passando seu conteúdo de Na₂O de 2,81% para 3,72% . Neste caso, a relação de proporcionalidade do silício e da desidroxilação permanece constante, o que significa que não houve substituição isomórfica nos tetraedros e que o quantitativo dos hidroxilos caracteriza também sua configuração dioctaédrica.

Na sequencia, as linhas 9 e 10 da Tabela III.2 simulam uma MMT-Na ideal contaminada com bauxita anidra (Al₂O₃), na mesma relação que o alumínio octaédrico mencionado anteriormente (23,15% de Al₂O₃), resultando agora uma pureza esmectítica

de 76,85%, mas a relação de proporcionalidade da desidroxilação do Mg (0,75) e do Na (0,57) permanece igual à da MMT-Na da linha 5, porque correspondem à mesma fração cristalina. O mesmo ocorre nas linhas 11 e 12 da Tabela III.2, que simulam uma outra contaminação com cálcio na forma de óxido, em um valor mássico igual ao óxido de alumínio localizado nos octaedros da linha 5 (MMT-Na) (23,15%). Em ambos os casos este agregado provoca uma diminuição do quantitativo da esmectita, o que se manifesta no decréscimo proporcional de cada um dos valores de CTC, o que indica que estas duas impurezas (Al_2O_3 e CaO) incorporadas não mostram estar formando parte da substituição isomórfica nas respectivas propostas (linhas 9 e 11). A incorporação de cálcio como a impureza da linha 11 acarreta uma diluição de todos os quantitativos, porque não está incluso em nenhuma das propostas cristalinas da tabela (Pirofilita e MMT-Na), mas para ambas contaminações (Al_2O_3 e CaO), com o mesmo quantitativo (23,15%), observa-se que a percentagem da composição para SiO_2 , MgO , Na_2O e o valor da CTC são iguais, porque estão dentro do mesmo sistema cristalino, a MMT-Na, com exceção do alumínio no caso em que foi incrementado (linhas 9 e 10), onde 17,79% correspondem ao sistema esmectítico e 23,15% correspondem à contaminação, o que totaliza 40,94%, e do CaO que é a impureza diluente das linhas 11 e 12. Também a relação de proporcionalidade com a desidroxilação (linhas 10 e 12) guarda as mesmas igualdades nos valores de SiO_2 , MgO , Na_2O e no valor da CTC, e diferenças naquelas diluídas por Al_2O_3 e CaO , mas o valor total das relações de proporcionalidade com a desidroxilação (26,51%) é igual para ambas as situações, o que significa que uma mesma esmectita sofreu uma diluição equivalente por duas impurezas diferentes.

Tabela III.2. Valores teóricos dos parâmetros que seriam obtidos a partir de análises idealizadas de fluorescência de raios X por EDX e CTC para seis propostas ideais como orientação no entendimento destes resultados

	Mineral	Fórmula Ideal	Massa Molar	CTC [meq/g]	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	Desidroxilação	Total
1	Pirofilita	[Al ₆] Si ₁₂ O ₃₀ (HO) ₆	1080,94	0,000	66,70	28,30	0,00	0,00	0,00	5,00	100,00
2	Relação Proporcional com o valor da desidroxilação			0,000	13,34	5,66	0,00	0,00	0,00	1,00	20,00
3	Mistura: Pirofilita 93,53g+MgO 3,66g+Na ₂ O 2,81g		1014,22	0,000	62,39	26,47	3,66	2,81	0,00	4,68	100,00
4	Mistura: Relação Proporcional com o valor da desidroxilação			0,000	13,34	5,66	0,78	0,60	0,00	1,00	21,38
5	MMT-Na	[Al ₅ Mg] Si ₁₂ O ₃₀ (HO) ₆ Na	1101,25	0,908	65,47	23,15	3,66	2,81	0,00	4,91	100,00
6	Relação Proporcional com o valor da desidroxilação			0,185	13,34	4,72	0,75	0,57	0,00	1,00	20,38
7	MMT-Na	[Al _{4,67} Mg _{1,33}] Si ₁₂ O ₃₀ (HO) ₆ Na _{1,33}	1107,96	1,200	65,08	21,49	4,84	3,72	0,00	4,88	100,00
8	Relação Proporcional com o valor da desidroxilação			0,246	13,34	4,41	0,99	0,76	0,00	1,00	20,50
9	Mistura: 76,85g MMT-Na e 23,15g de Al ₂ O ₃			0,698	50,32	40,94	2,81	2,16	0,00	3,77	100,00
10	Relação Proporcional com o valor da desidroxilação			0,185	13,34	10,85	0,75	0,57	0,00	1,00	26,51
11	Mistura: 76,85g MMT-Na e 23,15g de CaO			0,698	50,32	17,79	2,81	2,16	23,15	3,77	100,00
12	Relação Proporcional com o valor da desidroxilação			0,185	13,34	4,72	0,75	0,57	6,14	1,00	26,51

A modelagem descrita e sua quantificação são simples de entender, mas o caminho inverso, partir das amostras reais e interpretar o que é impureza, não é trivial e requer quase sempre determinações complexas, como a determinação de qual elemento ou elementos são responsáveis pelo valor da CTC, entre outros. Obter conclusões dependerá dos recursos analíticos, conhecimento e laboriosidade. A Tabela III.2 é certamente incompleta mas é conclusiva, propõe um método e fornece um alvitre para encontrar o significado de um resultado analítico, sendo necessárias apenas três informações: o valor de CTC, a análise química por qualquer método que dê resultados confiáveis e a informação de difração de raios X, para conhecimento dos sistemas cristalinos que compõem a amostra. Por outro lado, cabe destacar que existem esmectitas que podem conter elementos que não formam parte das MMT, embora possam ter propriedades equivalentes, tais como CTC, enchimento de Foster, entre outras. Por exemplo, a presença de Nontronita [Equação (III.3)] incorporará ferro, e a presença de Volconscoita [Equação (III.4)] incorporará cromo. Em conseqüência, se a difratometria não detecta estas estruturas cristalinas, o ferro e o cromo dessa amostra pertencerá a alguma forma de contaminação não esmectítica.

III.3.2. ALGUNS RESULTADOS EXPERIMENTAIS EM CONTRAPONTO AOS RESULTADOS TEÓRICOS

A Tabela III.3 contém os resultados dos óxidos dos átomos constitutivos de bentonitas, de amostras comercializadas no Brasil, na Argentina e nos Estados Unidos (resultados obtidos por fluorescência por EDX, pela empresa SGS, por encomenda da CBB em Vitória da Conquista). Os valores negativos da Tabela III.3 podem ser considerados como elementos não detectados, mas principalmente estão dando uma ideia da incerteza do método. A denominação P. F. significa “Perda por Fusão”, que deveria equivaler aos valores de desidroxilação. A tabela mostra resultados semelhantes aos encontrados por Ross & Hendricks (1945), Ross (1960) e os de van Olphen & Fripiat (1979) no que se refere aos elementos que não estão considerados nas fórmulas ideais e provavelmente às diversas substituições isomórficas. Os trabalhos dos autores supramencionados não encontraram fósforo, que aparece em todas as amostras destas análises. A existência de fósforo pode ter certa lógica, dada a possibilidade dele ser proveniente de minérios fosfáticos ou de resíduos fósseis. Os valores de P.F. (Perda por Fusão) não podem estar expressando só o valor da “desidroxilação”, a Tabela III.2 comprova que o valor mais alto possível deste parâmetro é 5,00% para a Pirofilita. Em consequência, qualquer esmectita pura apresentará um resultado levemente inferior a este valor, e os valores registrados estão significando a existência de alguma contaminação termicamente estável até temperaturas próximas desta determinação, 810 °C (Utracki, 2004). Se estes produtos comerciais tiverem em argilas trioctaédricas o valor do P.F. seria ainda menor, dado que o talco apresenta uma perda de massa de 4,75% e qualquer esmectita oriunda dele terá um valor menor, de forma similar ao que acontece com as dioctaédricas. Outro detalhe importante aparece na soma total dos quantitativos que dá uma ideia de certa incerteza sobre a metodologia empregada, coisa que não invalida a tabela, porque para este equipamento neste laboratório, com as calibrações estipuladas pelo método empregado “MXR”, estes valores identificam os *grades comerciais* analisados, mas esta informação estaria muito longe de informar o valor dos conteúdos não esmectíticos (que são chamados de impurezas) e a fração esmectítica das mesmas, que é a informação necessária para garantir o sucesso nos usos em nanotecnologia, e muito menos de como se contrapõem às fórmulas ideais.

Tabela III.3. Valores reais dos parâmetros que foram obtidos para amostras de bentonitas comercializadas no Brasil, na Argentina e nos Estados Unidos

Resultados obtidos pela SGS das análises de fluorescência de raios X (método "MXR") das amostras												
Identificação das amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	MnO	Na ₂ O	P.F.	Total
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
Bent.Wyoming - 05	69,19	16,83	3,79	1,25	0,16	1,58	0,05	0,51	0,05	2,45	5,20	101,06
Bent.Arg.-Argel 35	61,01	18,97	4,94	1,00	0,74	3,24	0,09	0,36	0,02	3,07	6,99	100,43
Brasgel F.C. - 06	64,01	14,28	8,15	1,04	0,78	2,42	0,08	0,37	-0,01	2,14	7,51	100,77
Bent.Brasgel PA- 07	61,94	15,44	8,59	1,55	0,84	2,40	0,07	0,41	0,03	2,76	7,68	101,71
Bent.Supergel N-08	59,60	17,59	8,56	0,91	0,99	2,90	0,03	0,72	0,02	2,41	7,59	101,32
Drescongel - 09	56,93	20,37	8,62	0,52	1,06	2,26	0,09	0,97	0,06	2,21	8,72	101,81

A Tabela III.4 contém o resultado de 10 elementos de um estudo de contaminações mais abrangente (33 elementos mais carbono e enxofre), tendo sido escolhidos 10 deles para serem aqui apresentados, entre eles alguns que possam representar riscos toxicológicos. Os valores negativos podem ser considerados como não detectado, mas estão dando principalmente uma ideia da incerteza do método, da mesma forma como comentado em relação à Tabela III.3.

Tabela III.4. Valores reais de 10 elementos obtidos pelo método extrativo de lavagem de amostras comercializadas no Brasil (por não terem sido encontradas referências toxicológicas nos produtores, considerou-se pertinente não divulgar os nomes comerciais dos mesmos)

Amostra N°	Ba	Be	Ca	Co	Cr ⁺⁶	Cu	Fe	Ni	Pb	Sr
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1	189	2,3	0,28	19,7	78	29,2	3,43	38,23	15,5	54,6
2	190	2,4	0,49	14,7	58,4	31,9	3,19	48,17	10,6	71,1
3	156	2,1	0,85	13,1	53,5	33,5	3,22	41,23	8,5	96,5
4	97	1,8	0,57	8,5	52,3	34,7	3,09	34,25	8,2	78,9
5	110	1,3	0,55	5,4	4,2	33,3	1,18	11,49	5	86,9
6	125	1,8	0,52	-3	-1	1,4	0,52	-1	25,7	94,2

Estes resultados indicam não só a complexidade analítica a ser empregada na detecção de impurezas, mas também a necessidade de avaliar riscos potenciais para os diversos usos destes materiais. A presença de bário, chumbo e cromo hexavalente

formam uma trilogia extremamente tóxica, e a presença deles na Tabela III.4 é significativa.

III.4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um comparativo entre as definições ideais das esmectitas constitutivas das argilas e as realidades encontradas, com as ferramentas analíticas atualmente disponíveis, nas jazidas e no mercado comercial destas argilas. Este estudo preliminar **não incluiu um estudo de aplicabilidade em nanotecnologia** das argilas estudadas, acreditando que existem exemplos publicados suficientes, nos quais o melhoramento de alguma ou algumas propriedades específicas é considerável e justifica os inúmeros trabalhos realizados. A proposta aqui é alertar sobre as possíveis e prováveis consequências do uso de sistemas com altas porcentagens de impurezas ou impurezas de altos riscos, e com estruturas de suas moléculas que diferem das teóricas, porque isto pode conter riscos na qualidade dos produtos finais em geral, o que dá um sentido mais abrangente a este trabalho, pensando que argilas usadas para clarificar vinhos, sucos de frutas, alimentos balanceados ou descolorar óleos vegetais possam conter bário, cromo e chumbo, o que é um grande problema, mas não o seria para uso em perfurações de poços de petróleo.

Conclui-se que o sucesso de um projeto de engenharia industrial relacionado com o uso de argilas como matéria-prima não pode considerar-se completo até comprovar que as divergências aqui demonstradas, ou a existência de impurezas, não constituam riscos à estabilidade térmica, à estabilidade a intemperismo, à aparência, aos aspectos toxicológicos ou a alguma outra propriedade que o produto final deva garantir em seu uso.

III.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Grim, R. E. “Clay Mineralogy”, McGraw-Hill: New York (1968).
- Ross, C. S.; Hendricks, S. B. “Minerals of the montmorillonite group, their origin and relation to soils and clays”, *U. S. Geological Survey, Professional Paper N° 205 B*, 23-79 (1945).
- Ross, C. S. (Sem Título), *7th National Conference on Clay Minerals*, Pergamon Press: London (1960).

- Santos, P. S. “Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras”, Edgard Blücher Ltda.: São Paulo (1975).
- Utracki, L. A. “Clay-containing polymeric nanocomposites”, RAPRA Technology: Shawbury: UK (2004).
- van Olphen, H. E.; Fripiat, J. J. “Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals”, Pergamon: Oxford (1979).
- Zanini, A. E. “Purificação e organofilização de argilas bentonitas para uso em nanocompósitos poliméricos”, *Dissertação de Mestrado*, PPG-Cemat/ Universidade Federal de Campina Grande, Brasil (2008).

CAPÍTULO IV

Capítulo IV. Argilas para Uso em Nanotecnologia: Impactos dos Processos Industriais ou de Laboratório na Especificação de Impurezas

RESUMO

Um das portas mais atrativa do tema argilas é a nanotecnologia, porque é inegável o sucesso que tem significado o importante beneficiamento de algumas propriedades com esta inovação tecnológica. Analisando as publicações desta área, encontra-se que alguns trabalhos usam argilas importadas de reconhecida popularidade, organofilizadas ou sódicas, para polímeros nacionais, como uma comprovação da metodologia e seus resultados. Outros trabalhos usam argilas brasileiras industrializadas ou *in-natura*, que foram organofilizadas com poucos produtos nacionais ou importados, mostrando o mesmo sucesso com a melhora de algumas propriedades, existindo ainda uma proporção muito modesta de autores que conseguiam a exfoliação total das esmectitas usadas. De qualquer forma, não foi encontrada uma profunda preocupação pela presença ou ausência de impurezas nos materiais usados. Por outro lado, nesta mesma análise bibliográfica encontra-se uma ausência importante de propostas industriais que gerem autonomia na produção de argilas para usos especiais como a nanotecnologia ou qualquer outro setor de mais alto valor agregado, como, por exemplo, a indústria de alimentos. Alguns autores como Utracki (2004) ressaltam a falta de processos industriais que produzam argilas puras a preços baixos, e o insucesso de certas patentes cujas propostas de processo não produziriam a argila com a qualidade que ele denomina “*polymer grade*”. O estudo do mercado mostra que o Brasil vende argilas bentoníticas a granel ricas em esmectitas, em especial a montmorilonita, a preços de alguns centavos de Real por quilograma, enquanto as argilas importadas organofilizadas têm preços da ordem de 20 a 30 Dólares americanos por quilograma, o que provocou um sentimento no sentido de focar o **objetivo** desta pesquisa na direção da purificação das argilas brasileiras. O **método** da pesquisa empregado neste texto consiste de um estudo teórico da metodologia de industrialização das argilas no Brasil que aborde o reconhecimento e as justificativas das necessidades de eliminar impurezas, e que também permita quantificar as impurezas que podem ser geradas nos processos de

transformação praticados para atender as necessidades do mercado, que certamente não incluía a nanotecnologia. Os **resultados** mostram que o processo industrial de sodificação com carbonato de sódio pode gerar um quantitativo de impurezas que prejudica o seu uso na nanotecnologia, motivo pelo qual **conclui-se** pela necessidade de aplicar esforços para estudar formas de evitar estes impactos provocados pela retenção das impurezas naturais, e pela geração de novas impurezas provocada pelo processo de sodificação. Isto permite que seja **recomendado** incorporar nas pesquisas uma intenção de gerar resultados industriais, e no mínimo uma preocupação com a autonomia dos resultados, com duas consequências importantes resultando a partir disto: geração de empregos e substituição de importações.

PALAVRAS-CHAVE

Argilas, bentonitas, nanocompósitos, impurezas, sodificação, purificação, processos industriais.

IV.1. INTRODUÇÃO

As bentonitas são minérios fontes de esmectitas que, por sua vez, pertencem à classe dos filossilicatos em camadas. A montmorilonita (MMT) é uma esmectita tipo 2:1, ou seja, está constituída por três camadas de alumino-silicatos hidratados, tendo como camada central uma folha octaédrica de alumina e duas folhas tetraédricas externas de sílica fortemente unidas entre si por oxigênios comuns (Santos, 1975; Murray, 1999; Utracki, 2004; Önal & Sarikaya, 2007).

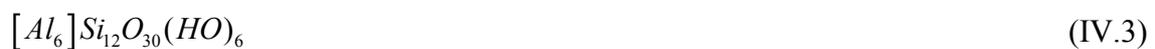
Do ponto de vista químico as esmectitas são constituídas por um ânion com estrutura cristalina rígida (Figura IV.1), sendo que sua fração catiônica poderá ser mono ou policatiônica. Especificamente, a montmorilonita sódica é representada como (Santos, 1975; Utracki, 2004):



o que corresponde à composição química de metade da cela cristalina unitária (Santos, 1975; Utracki, 2004). Neste trabalho, a seguinte expressão foi adotada:



na qual os coeficientes são inteiros para cada átomo da molécula, resultando, portanto, em valores três vezes superiores àqueles da Fórmula (IV.1). A montmorilonita é estruturalmente derivada da pirofilita (Utracki, 2004), que pode ser representada como:



As cargas aniônicas da MMT surgem pela substituição isomórfica de um átomo de alumínio trivalente por um átomo de magnésio bivalente na pirofilita [Fórmula (IV.3)] e são neutralizadas estequiometricamente por qualquer cátion ou por uma mistura deles, resultando assim em uma montmorilonita mono ou policatiônica, respectivamente (Wypych & Satyanarayana, 2004).

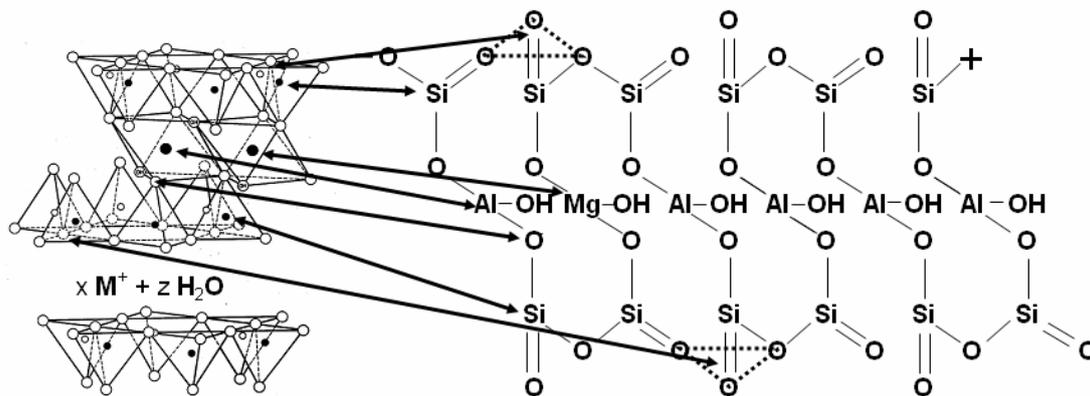


Figura IV.1. Representação das estruturas cristalina e química da montmorilonita, mostrando a substituição isomórfica de um alumínio por magnésio no conjunto octaédrico: cada tetraedro encontra-se ocupado por um silício.

As argilas bentoníticas são minérios de composições complexas (Santos, 1975; Utracki, 2004) com impurezas de origem mineral e orgânica, tendo usualmente 80% de MMT em sua composição (Utracki, 2004). Estas argilas são comercializadas de diversas formas, sendo que as três mais comuns são: *in natura*, ou seja, argila na sua forma mineral; “**acidificada**” (ácida), onde tratamentos ácidos são realizados para atender aplicações industriais específicas, tais como clarificação de sucos e descoloração de óleos vegetais, entre outros; e “**sodificada**” (sódica), forma que procura melhorar as propriedades reológicas das argilas, geralmente para sua utilização na perfuração de poços de petróleo ou de outros recursos naturais (Santos, 1975; Utracki, 2004). Em alguns casos especiais, e com o intuito de melhorar alguma propriedade específica, existem adituações com óxidos alcalinos terrosos, tais como óxido de magnésio e/ou de cálcio, assim como outros tipos de aditivos poliméricos, por exemplo: Carboxi Metil Celulose (CMC), poliácridamida, entre outros (Amorim *et al.*, 2004).

Para usos em nanotecnologia é necessário que a bentonita apresente a maior pureza possível em esmectitas, especialmente na fase MMT (Lee & Lee, 1999), o que descarta o uso de argila *in natura* em nanocompósitos poliméricos, já que este minério apresenta contaminações por matéria orgânica, quartzo, caulinita e ilita, dentre outras (Santos, 1975; Utracki, 2004). As argilas obtidas pelo processo de acidificação (argilas ácidas ou acidificadas) sofrem modificações no seu retículo cristalino que também prejudicam a sua utilização no campo da nanotecnologia “1D” (*i.e.*, sistemas nos quais o

polímero é incorporado em uma única direção nas galerias do nanossistema) (Foletto *et al.*, 2001).

A forma de comercialização mais comum é aquela onde as bentonitas policatiônicas são transformadas em bentonitas sódicas (ou sodificadas), em um processo onde Na_2CO_3 (Santos, 1975; Aranha *et al.*, 2002; Amorim *et al.*, 2004) é agregado sobre o minério em soluções concentradas ou ainda sob a forma de pó, sendo homogeneizado através de trabalho mecânico para sua distribuição e intercalação (Santos, 1975). As quantidades de carbonato de sódio adicionadas dependem das exigências para o uso final da argila, mas são sempre função do valor da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) do minério. Para se obter bentonitas com altas viscosidades, as argilas *in natura* são sodificadas totalmente, e para usos menos exigentes em tixotropia a fração sodificada será a menor possível, dado o alto custo do carbonato de sódio em relação ao valor da argila. Além do preço, a logística de utilização do carbonato de sódio no Brasil não é simples, já que esta matéria-prima tem enorme demanda e é preparada ainda em pequena escala no país, precisando ser, portanto, importado, o que implica em custos adicionais de transporte, estocagem e impostos.

Não parece haver processo industrial para obtenção destas bentonitas sodificadas comerciais que inclua uma etapa prévia e eficiente de purificação. Isto faz com que as impurezas naturais permaneçam no produto final, o que o desqualifica para uso, por exemplo, em nanotecnologia, dado que suas impurezas têm uma grande possibilidade de superar o valor de 5% em massa, considerado limite de aceitação (Utracki, 2004). Existem patentes de processos industriais que permitem melhoras significativas na obtenção de razoáveis graus de pureza (Clarey *et al.*, 2000; Clocker *et al.*, 1976) das argilas. No entanto nenhuma destas patentes é de origem nacional, e há então uma enorme necessidade de se buscar novas rotas de beneficiamento de argilas para aproveitamento da abundância deste minério no país e, como consequência, conseguir a substituição de importações, aumentando a contribuição marginal do produto acabado, a conquista de novos mercados, a autonomia produtiva e o desenvolvimento regional. Estes processos, no entanto, são muito complexos e caros (Utracki, 2004) e, em alguns casos, a pureza atingida não atende as especificações necessárias para o seu uso em nanotecnologia (Clocker *et al.*, 1976; Utracki, 2004).

Ainda que uma bentonita policatiônica com menos de 5% de impurezas seja sodificada com Na_2CO_3 , os cátions desalojados, por serem geralmente alcalinos terrosos, precipitarão em forma de carbonatos, podendo configurar sistemas cristalinos

ou amorfos não esmectíticos, o que acrescenta novas impurezas às naturais já existentes no minério. Como a sodificação é uma reação reversível (Utracki, 2004), para que ela seja completa será necessário utilizar um excesso de reagente, o que constitui mais um aporte de impurezas não esmectíticas se este excesso não for eliminado. A hidrólise deste excesso, no caso de sais sódicos de ácidos fracos, deverá alcalinizar o meio, provocando a precipitação de outros cátions em forma de hidróxidos, tais como ferro, níquel, alumínio, entre outros – elementos com alta possibilidade de serem encontrados em argilas *in-natura*. Um motivo pelo qual geralmente se usa industrialmente o Na_2CO_3 é porque os carbonatos dos metais alcalinos terrosos apresentam solubilidade muito baixa, o que dificulta a reversibilidade da reação quando de uma possível futura absorção-adsorção de água pela argila comercializada. Portanto, a precipitação dos metais alcalinos terrosos traz o benefício de conservar as características reológicas das argilas, mas os precipitados resultantes acabam se configurando em possíveis contaminantes para certas aplicações, como a nanotecnologia.

Já a escala industrial deste processo de sodificação, até onde tem se podido comprovar, não incluem lavagens adequadas, mesmo porque os usuários, até o presente momento, não as consideram necessárias, o que implica nas retenções mencionadas das impurezas naturais. No entanto, estas impurezas poderão provocar limitações na sua aplicabilidade como consequência de suas atividades químicas. Um exemplo é a existência de ferro, que diminui a estabilidade térmica das argilas, o que não só prejudica seu uso em nanotecnologia, mas limita também seu uso em processos de catálise (Leite *et al.*, 2000). A presença de impurezas depositadas sobre as lamelas das esmectitas tem sido observada experimentalmente em argilas comerciais, através de análises por microscopia de força atômica [AFM (*Atomic Force Microscopy*)] (Utracki *et al.*, 2011). No entanto, a sodificação com carbonato de sódio permite atender as necessidades reológicas das argilas, o que garante seu bom desempenho em um importante leque de usos, mas, como comentado, implica em riscos para a sua aplicação em nanotecnologia.

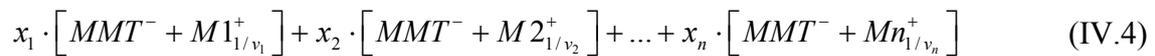
Este trabalho faz parte de um projeto mais amplo que visa o beneficiamento de bentonitas brasileiras para a produção de nanossistemas, buscando auto-suficiência nacional neste seguimento e seu objetivo específico é estudar, alertar e apontar as influências e riscos que processos de beneficiamento como sodificação e acidificação aqui analisados podem provocar em argilas destinadas à produção de nanocompósitos poliméricos.

IV.2. MATERIAIS E MÉTODOS

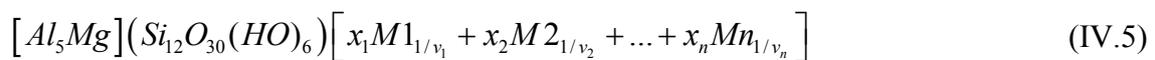
Para quantificar as impurezas (não esmectíticas) geradas e retidas no processo industrial de sodificação, empregou-se o balanço de massa estequiométrico a partir das estruturas químicas ideais dos minerais. Na sequência, uma amostra de argila foi sodificada em laboratório sem lavagem posterior, para comprovar as retenções descritas. Outra amostra foi acidificada, para constatar as modificações que este tratamento provoca na estrutura da argila. Utilizou-se da elutriação na etapa de purificação das amostras. Detalhes deste procedimento podem ser encontrados na literatura (Zanini, 2008).

IV.2.1. PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO

Para os cálculos estequiométricos das esmectitas, e mais especificamente da montmorilonita, foi considerada a estrutura molecular indicada na Fórmula (IV.2) independente da estrutura cristalina. Em seu estado natural, a forma policatiônica da montmorilonita pode estar configurada por uma mistura de argilas monocatiônicas em diferentes proporções:



ou ter a configuração de um sal policatiônico como segue:



onde x corresponde à fração molar da argila monocatiônica ou do equivalente químico de cada cátion específico, v é a valência de cada cátion, M_1 a M_n simbolizam as diferentes possibilidades de metais presentes na forma catiônica (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , entre outros) e n é o número total de diferentes cátions presentes.

A soma das frações molares das diversas argilas monocatiônicas (ou equivalentes químicos dos cátions) envolvidas deve ser, evidentemente, igual a 1 (*i.e.*, $x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1$), para que o equilíbrio de cargas seja alcançado sem gerar problemas na consistência estequiométrica. A massa molar (PM) média da argila policatiônica (MMT,pc) pode ser calculada a partir das Equações (IV.6) ou (IV.7), onde o subscrito a

refere-se a ânion, conforme seja a possibilidade considerada [Equações (IV.4) ou (IV.5), respectivamente].

$$PM_{MMT,pc} = \sum_i x_i \cdot PM_i \quad i = MMT - Na, MMT - Ca, MMT - Mg, \dots \quad (IV.6)$$

$$PM_{MMT,pc} = \sum_i x_i \cdot \left(\frac{PM_i}{v_i} + PM_a \right) = PM_a + \sum_i x_i \cdot \frac{PM_i}{v_i} \quad i = Na, Ca, Mg, \dots \quad (IV.7)$$

A *CTC* pode ser definida como:

$$CTC_i = \frac{v_i}{PM_i} \quad (IV.8)$$

Como todas as espécies químicas são aqui definidas como mono-iônicas (veja, por exemplo, a Tabela IV.2), $v_i=1$ [eq/mol] para todas elas (ou $v_i=1000$ [meq/mol]).

A concentração percentual de equivalentes (*CPE*) por massa de solução (equivalente à normalidade em base ponderal da mistura, ao invés de volumétrica) é dada por:

$$CPE_i = CTC_i \cdot Pw_i \quad (IV.9)$$

onde *Pw* é a porcentagem em massa desta fração:

$$Pw_i = 100 \cdot w_i = 100 \cdot \frac{M_i}{M_T} \quad (IV.10)$$

w é a fração em massa, *M* é a massa do componente *i* e o subscrito *T* refere-se à massa total.

A concentração de equivalentes (*CE*) por massa de solução para os constituintes de uma argila sodificada é dada por:

$$CE_i = \frac{w_i \cdot v_i}{PM_i} \quad (IV.11)$$

IV.2.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O trabalho experimental foi realizado sobre uma amostra de bentonita *in natura* denominada “MTZ-03” com uma CTC de 1,20 meq/g, material extraído de uma jazida proveniente da “Serra do Vital”, da mina da CBB (“Companhia Brasileira de Bentonita”), em Vitória da Conquista, Bahia, empresa esta que tem uma expressiva importância no mercado brasileiro.

Uma amostra de argila *in natura*, em quantidade suficiente para todas as experiências de sodificação e acidificação, foi desagregada por atrição (Zanini, 2008), seca a 105 °C, moída em almofariz com pistilo de ágata e peneirada em malha # 100 com uma abertura de 0,15 mm.

A amostra sodificada foi obtida a partir da argila *in natura* atriçada, elutriada, seca a 105 °C e peneirada, na qual foi realizada a modificação catiônica a temperatura ambiente com solução de carbonato de sódio a 20% (massa/volume) em quantidade suficiente para satisfazer a CTC e mais um excesso de 5,0%. A pureza do carbonato de sódio utilizada foi de 95%, que equivale ao mesmo grau de pureza utilizado em processos industriais e dentro do limite pretendido de pureza neste trabalho. Após a sodificação a amostra permaneceu em repouso por sete dias a temperatura ambiente, sob corrente de ar, até atingir uma umidade entre 25 e 30% e, em seguida e de maneira similar às condições de tratamento da argila *in natura*, foi seca a 105 °C, moída em almofariz com pistilo de ágata e peneirada em malha # 100 com uma abertura de 0,15 mm.

A argila acidificada foi obtida por tratamento da argila *in-natura* atriçada, elutriada, seca e peneirada, a qual foi submetida à ação de uma solução de ácido clorídrico 4,0 mol·l⁻¹ a 90 °C durante três horas. Em seguida, foi filtrada, lavada até a eliminação da acidez residual, seca a 105 °C, moída em almofariz com pistilo de ágata e peneirada em malha # 100 com uma abertura de 0,15 mm.

Para o método de inchamento de Foster (1954) foi realizado o seguinte procedimento: i) Pesou-se 2 g de argila tratada com e sem o reagente composto de sódio; ii) Em cada proveta, foram adicionados 100 ml de água destilada; iii) Para cada amostra em análise adicionou-se gradativamente na proveta os 2 g de argila; iv) A argila

ficou descansando por 12 horas; v) Mediu-se o volume gerado pelo inchamento da argila em cada proveta.

Estes procedimentos realizados em escala de laboratório (planta piloto) do PROTEC-UFBA reproduzem as condições industriais da CBB, e praticadas também por diversas empresas. A escala piloto permite uma precisão e um controle muito maior das medições envolvidas (massas, volumes, entre outras), do que aqueles que são possíveis neste tipo de processo industrial. Portanto, está fora do escopo do presente trabalho a avaliação de possíveis desvios que possam ocorrer nos sistemas produtivos industriais, relacionados, por exemplo, ao controle do processo. Nossas considerações limitam-se apenas a demonstrar quimicamente as consequências dos processos de beneficiamento aplicados às argilas, no que diz respeito às impurezas, quando sob condições experimentais controladas ou com conhecimento das incertezas das medições envolvidas. Em um ambiente industrial real, os desvios resultantes desta escala de produção, como também da qualidade produtiva de cada fabricante, poderão naturalmente se somar aos efeitos químicos aqui estudados, podendo agravar ainda mais os problemas de especificação de impurezas.

IV.2.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (EDX)

A determinação da composição química das argilas *in natura* e processadas (com carbonato de sódio e ácido clorídrico) foi feita por EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva), em um equipamento Shimadzu EDX 720 por leitura direta do pó sobre filme de polipropileno em porta-amostra ao vácuo.

É importante chamar a atenção para os quantitativos deste tipo de análise nos casos de agregados que provocam diluições (caso do agregado de Na_2CO_3) e ataques químicos que provocam concentrações de alguns elementos que não são modificados pelo ataque, em relação à perda de massa provocada pelos elementos eliminados pelo reagente (caso do ataque com ácido clorídrico). Exemplificando, pode-se observar que, para a amostra sodificada com carbonato de sódio, o quantitativo da composição química resulta em uma diminuição dos valores dos elementos não introduzidos pelo agente sodificante (Tabela IV.6, coluna 3), dado que estes valores referem-se à massa da mistura (argila mais carbonato de sódio). Assim sendo, a quantidade de SiO_2 em termos percentuais para a argila *in natura* é de 54,2% (coluna 2), e para a argila sodificada é de 51,2% (coluna 3), e o quociente destes valores gera um fator de proporcionalidade igual

a 1,0586. Os valores indicados na coluna 4 estão corrigidos por este fator (Donadello, 1984). Correções equivalentes poderiam ter sido feitas com outro elemento, por exemplo o Mg, por ser este um elemento não inserido pelo agente sodificante aditivado. No entanto, por ser o conteúdo de SiO₂ predominante, escolheu-se este para o procedimento dos cálculos.

Para o caso da argila acidificada, o aumento no conteúdo de SiO₂ indica que alguns dos constituintes da forma cristalina da esmectita foram eliminados total (caso do Mg) ou parcialmente (caso do Fe), como resultado da lavagem dos sais gerados no processo praticado. Neste caso o elemento que não sofreu alteração da sua solubilidade devido à ação do ácido é o SiO₂, o que se manifesta como um aumento de seu quantitativo pela perda significativa de outros elementos do sistema cristalino e a sua posterior eliminação através da lavagem dos sais solúveis resultantes. O fator para esta correção é dado pelo quociente entre as quantidades encontradas para a argila *in natura* (54,2%) e para a argila acidificada (68,3%), resultando em um valor de 0,7936, como mostrado na Tabela IV.1.

É importante salientar que os valores encontrados por EDX para a argila *in natura* também não representam a concentração mássica de argila, porque existem valores indeterminados que são correspondentes aos elementos não detectados (todos os elementos da tabela periódica com peso atômico menor do que o sódio). Assim sendo, ao se adicionar Na₂CO₃ puro, somente o Na será detectado e quantificado, sendo que o programa (*software* EDX modelo DXD-700E 2006) expressa o resultado como Na₂O. Desta forma, o valor de 6,08 informado como porcentagem de Na₂O, indicado na Tabela IV.6 (coluna 3), implica numa quantidade de argila de 93,92 g, o que totaliza 100,00 g da composição detectada pelo equipamento. Esta quantidade (6,08 g) de óxido de sódio equivale a 10,397 g de Na₂CO₃, que corresponde à massa de carbonato agregada aos 93,92 g de argila *in natura*. Operacionalmente, isto resulta em uma mistura de 104,317 g de material e, portanto, as 10,397 g de Na₂CO₃ correspondem a 9,967% de carbonato de sódio ($100 \cdot 10,397 / 104,317$) e seu equivalente em óxido de sódio de 5,828 g, o que resulta em uma massa total de 105,828 g. Na coluna 4 da Tabela IV.6 encontra-se um valor total de 105,86 g como resultado dos valores corrigidos para a leitura do EDX (total da coluna 4), diferença esta aceitável para este tipo de cálculo.

Os incrementos ou decrementos referentes a um elemento não modificado pelo processo de aditivação representam os valores reais das modificações ocorridas, o que permite traçar curvas de calibração por uso de padrões internos para cada elemento a ser

quantificado. O resultado de uma análise química convencional poderia encontrar resultados muito menores do que os aqui obtidos se a amostra tivesse algum conteúdo relevante de elementos não detectados pelo EDX como, por exemplo, Li, entre outros. Por este motivo, qualquer resultado de EDX precisa de uma análise quantitativa validada, no sentido de não ter incertezas nos seus valores geradas pela presença de espécies não avaliados por este método.

IV.2.4. ESTRUTURA CRISTALINA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para obter os difratogramas foram utilizadas as mesmas amostras tratadas para EDX, em um difratômetro de raios-X Shimadzu modelo XRD-6000 com ânodo de cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), tensão de 30 kV, corrente de 15 mA e uma velocidade do goniômetro de $0,05^\circ$ por passo, com tempo de contagem de 1 segundo por passo. Estas amostras foram colocadas na cavidade do porta-amostras na forma de pó, prensadas até apresentarem uma superfície regular e introduzidas no suporte do goniômetro do difratômetro. As análises foram realizadas em uma faixa de ângulo (2θ) entre 2 e 35° . Em alguns casos, com intuito de ressaltar detalhes, a extensão do valor do ângulo 2θ foi reduzida. Em todos os casos utilizou-se padrão de silício na calibração do equipamento. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões existentes na base de dados PDF2 (ICDD, 1996) em *software* específico do equipamento citado.

IV.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.3.1. ARGILAS ACIDIFICADAS

A Figura IV.2 ilustra a perda da configuração do sistema cristalino da argila *in natura* após o processo de acidificação em laboratório. À esquerda são comparados os difratogramas das argilas *in natura* e acidificada e, à direita os difratogramas das argilas sodificada e acidificada. A modificação estrutural provocada pelo processo de acidificação é constatada pela alteração da intensidade do pico bem como do deslocamento da distância basal interplanar (d_{001}). Estas alterações são então identificadas pela mudança do ângulo de difração (2θ) e o quase desaparecimento do pico d_{001} que caracteriza os sistemas esmectíticos. Como consequência lógica, todas as impurezas foram conservadas na amostra na qual foi agregado carbonato de sódio, e na amostra acidificada todas as impurezas solúveis em ácido, tais como a calcita ou

carbonatos em geral e alguns óxidos, terão sido eliminadas, mas impurezas como quartzo terão aumentado seu quantitativo.

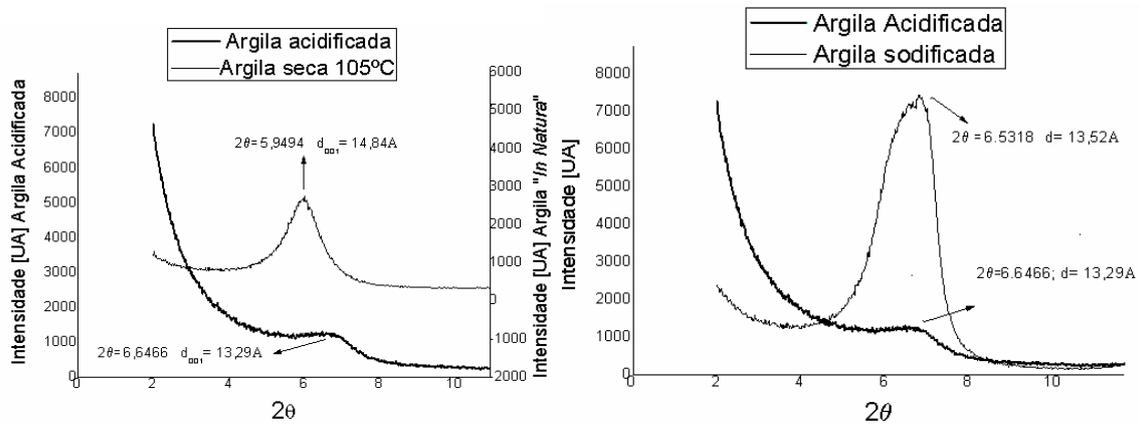


Figura IV.2. Difratomogramas de uma argila bentonítica *in natura* e acidificada (esquerda) e da mesma argila acidificada e sodificada (direita).

A Tabela IV.1 apresenta uma análise comparativa de EDX das argilas *in natura* e acidificada, mostradas na Figura IV.2. Esta tabela evidencia que, além da modificação da estrutura cristalina, o processo de acidificação também altera a composição química da argila, já que se observa a diminuição da quantidade de ferro e a eliminação completa de cálcio e magnésio, este último elemento essencial na formação dos octaedros na fase montmorilonita [Fórmulas (IV.1) e (IV.2)].

Tabela IV.1. Resultados experimentais da modificação da composição química da argila pela ação do ácido clorídrico

Óxidos	Quantitativo EDX		Argila Acidificada Corrigida	Perda pela ação do HCl
	Argila <i>in Natura</i>	Argila Acidificada		
SiO ₂ %	54,20	68,30	54,20	0,00
Al ₂ O ₃ %	22,50	15,19	12,05	10,45
Fe ₂ O ₃ %	7,40	1,86	1,48	5,92
MgO %	3,07	0,00	0,00	3,07
CaO %	0,52	0,00	0,00	0,52
Na ₂ O %	0,00	0,00	0,00	0,00
Outros %	12,31	11,63	9,23	3,08
Total	100,00	96,98	76,96	23,04

* Fator de correção igual a 0,7936, calculado pela relação entre os percentuais de SiO₂ nas argilas *in natura* (54,20) e acidificada (68,30).

IV.3.2. ARGILAS SODIFICADAS COM CARBONATO DE SÓDIO

Enquanto a imagem à esquerda da Figura IV.2 mostra que o tratamento de acidificação desconfigura o sistema cristalino da argila *in natura*, seca a 105 °C, a imagem à direita mostra que a sodificação preserva a estrutura cristalina da argila, o que é constatado pelo valor da distância basal interplanar e do ângulo de difração documentados na Figura IV.2. Portanto, para este tipo de tratamento as questões que restam ser analisadas referem-se ao conteúdo de impurezas resultantes deste beneficiamento. Assim, nas duas seções seguintes esta questão é analisada tanto do ponto de vista estequiométrico teórico quanto do ponto de vista experimental.

IV.3.2.1. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

A Tabela IV.2 mostra a massa molar e a CTC em [meq/g] para uma célula de carga unitária (mono-iônica) de esmectitas sódicas, cálcicas e magnésicas, calculadas a partir da fórmula química da MMT e das Equações (IV.6) a (IV.8). Estes valores caracterizam as argilas monocatiônicas (por hipótese, quimicamente puras), e são utilizados nos cálculos dos resultados apresentados adiante.

Tabela IV.2. Massa molar e *CTC* de moléculas de esmectitas sódicas, cálcicas e magnésicas

Espécie Química	Massa Molar* [g/mol]	CTC [meq/g]
MMT-Na	1101,2545	0,9081
MMT-Ca _{0,5}	1098,3037	0,9105
MMT-Mg _{0,5}	1090,4172	0,9171

* Nestes casos, como estão sendo consideradas sempre espécies monovalentes, a Massa Molar e a Massa Equivalente são indistintas.

A Tabela IV.3 mostra uma composição fracionária hipotética [$x_{Na} = 0,00$, $x_{Ca} = 0,98$, e $x_{Mg} = 0,02$ na Fórmula (IV.4) e na Equação (IV.7)], representando quantitativamente uma configuração policatiônica e mostrando as contribuições individuais para esta suposta situação em termos de *CPE*. A composição considerada, embora hipotética, retrata bem a falta de sódio característica em vários tipos de argilas brasileiras (Santos, 1975) e em especial daquelas encontradas na jazida de Serra do Vital (CBB, Vitória da Conquista-BA; veja, por exemplo, a Tabela IV.7).

Tabela IV.3. Composição policatiônica hipotética e as contribuições individuais de seus componentes

Espécie Química	% em massa	CPE [meq/100g]
MMT-Na	0	0,0000
MMT-Ca _{0,5}	98	89,2285
MMT-Mg _{0,5}	2	1,8342
Total	100,0	91,0627

Se a argila hipotética da Tabela IV.3, formada pela proporção indicada de esmectitas quimicamente puras, fosse sodificada, seria necessário utilizar carbonato de sódio em quantidade igual ao valor indicado pela *CPE* total da composição proposta (91,0627 meq/100 g), acrescida de um excesso necessário para conseguir o deslocamento total dos cátions nas galerias da esmectita. Considerando um excesso de 5%, que resulta em um fator de correção (FcCS) igual a 1,05, seria necessário acrescentar 95,6158 meq de sódio/100 g de argila, o que corresponde a 5,07 g de carbonato de sódio para cada 100 g da mistura original. A Tabela IV.4 mostra a massa resultante da mistura de 100 g da argila original com 5,07 g de Na₂CO₃, a composição

resultante desta nova mistura (w_i) e a concentração de equivalentes por massa da mistura, apresentando um total igual a 177,6755 meq/100 g ou 1,7768 meq/ g.

Tabela IV.4. Composição e *CTC* resultantes da sodificação de 100 g da argila hipotética da Tabela IV.3, utilizando carbonato de sódio em excesso de 5%

Espécie Química	Massa (<i>M</i>) [g]	Fração em massa (<i>w</i>)	<i>CE</i> [meq/g]
MMT-Na	0,00	0,0000	0,0000
MMT-Ca _{0,5}	98,00	0,9327	0,8493
MMT-Mg _{0,5}	2,00	0,0190	0,0175
Na ₂ CO ₃	5,07	0,0482	0,9100
Total	105,07	1,0000	1,7768
FcCS	1,05	-	-

As composições dos produtos oriundos das transformações resultantes da interação dos reagentes, carbonato de sódio e a esmectita policatiônica considerada, foram calculadas e encontram-se apresentadas na Tabela IV.5. Nesta tabela são destacados como impurezas aqueles compostos que não têm a configuração esmectítica, diminuindo, portanto, a pureza do material processado, o que poderá prejudicar o fenômeno da intercalação, seja no campo da organofilização seja no processo de obtenção dos híbridos poliméricos.

Tabela IV.5. Impurezas (compostos químicos que não se configuram como sistemas nanométricos lamelares “1D”) da argila hipotética da Tabela IV.3, após a sodificação, que foram agregadas ou geradas pelos quantitativos da Tabela IV.6

Espécie Química	Fração em Massa	CE [meq/g]
MMT-Na	0,9545	0,8667
MMT-Ca _{0,5}	0,0000	0,0000
MMT-Mg _{0,5}	0,0000	0,0000
Na₂CO₃	0,0023	0,0433
CaCO₃	0,0425	0,8493
MgCO₃	0,0007	0,0175
Total	1,0000	1,7768
Impurezas	4,5500%	51,2213%

A análise da Tabela IV.5 indica que o carbonato de sódio residual contribui com 0,0433 meq/g para a mistura final (um percentual de 0,23% da massa total), que corresponde aos 5% agregados em excesso. Já o cálcio proveniente da esmectita cálcica gerou 0,8493 meq/g de carbonato de cálcio, ou seja, um percentual de 4,25% da massa total. O magnésio da esmectita respectiva se converteu em 0,0175 meq/g de carbonato de magnésio, o que corresponde a um percentual de 0,07% da massa total. A esmectita policatiônica hipotética proposta se converteu totalmente em sódica, que corresponde na mistura final a uma contribuição de 0,8667 meq/g e a um percentual em massa de 95,45%, zerando as frações cálcicas e magnésicas. Com isto fica visível que o produto comercial resultante deste minério, que na realidade não existe em forma natural com esta pureza de 100,00% em esmectitas, contém **4,55%** de impurezas que foram originadas no processo de sodificação. Este resultado representa **91,00%** das impurezas máximas aceitáveis (5,00%) (Murray, 1999). Do ponto de vista catiônico, expressando em meq/g, as impurezas correspondem a **51,22%** do produto final, divididos em 48,78% resultantes dos cátions deslocados e 2,44% oriundos do excesso de carbonato de sódio agregado. Portanto, vê-se que a composição hipotética analisada gera um produto final com impurezas acima de 4,55%, e a elas se somarão ainda as impurezas naturais da argila. A Tabela IV.6 mostra, para MMT monocatiônicas puras, as percentagens de impurezas geradas pelo tratamento com carbonato de sódio e também as impurezas máximas aceitáveis *in natura* para atingir, com a carbonatação, os 5,00%

de impurezas totais máximas aceitáveis para este tipo de material. Esta tabela indica, portanto, para as componentes mono catiônicas da Tabela IV.3, as impurezas geradas pela sodificação total delas e as impurezas máximas que podem ter as argilas *in natura* para atingir o valor máximo de 5,00% de impurezas, depois da sodificação.

Tabela IV.6. Casos limite de geração de impurezas no processo de sodificação de argilas policatiônicas sódicas, cálcicas e magnésicas

% molar da argila	Impurezas geradas pela sodificação no produto final*	Impurezas máximas na argila <i>in natura</i> com as quais se atinge 5,00% de impurezas totais**
100% Sódica	4,81%	0,21%
100% Cálcica	4,57%	0,48%
100% Magnésica	3,91%	1,19%

* % em massa de impurezas no produto final quando usada argila virgem sem impurezas;

** % em massa de impurezas na argila virgem necessária para alcançar 5% de impurezas no produto final.

Os carbonatos remanescentes, sejam solúveis e bastante hidrofílicos, como o carbonato de sódio adicionado, ou ainda insolúveis como os carbonatos alcalino-terrosos gerados no processo, podem diminuir a estabilidade química e o efeito de barreira no polímero (Utracki, 2004), além de se comportarem como cargas não esmectíticas.

Mesmo podendo ser considerado fora do contexto do aqui tratado, mas atendendo às responsabilidades aplicativas da “Engenharia Industrial”, deve-se considerar que existe a possibilidade de diminuição da estabilidade química em polímeros que apresentam grupos funcionais protonizados que possam interagir com os carbonatos. Alguns exemplos seriam as poliamidas e os poliésteres, polímeros que possuem restos de ácidos mono ou poli-funcionais (como os finalizadores de cadeia nos diferentes tipos de poliamidas) e o PVC (*Poly Vinyl Chloride*, policloreto de vinila), que é propenso a gerar ácido clorídrico nos processos de transformação. A decomposição química dos carbonatos gera modificações estruturais como, a incorporação de bolhas, que prejudicarão a qualidade do híbrido.

Existem poucas patentes sobre processos industriais capazes de produzir argilas sódicas com teor maior do que 95% (pureza) em esmectitas. Dois destes processos, um deles pertencente à AMCOL (Clarey *et al.*, 2000) são descritos na literatura, sendo que o descrito em Clocker *et al.* (1976) não atinge a pureza necessária, e ambos os processos

são procedimentos extremamente caros e complexos (Utracki, 2004). Outros trabalhos, tais como a proposta de Totten *et al.* (2002), além de dispendiosos aparentam não ser industrializáveis. Por outro lado, bentonitas comerciais sodificadas com carbonato de sódio têm sido bastante utilizadas (Seung & Soo, 2002; Chang *et al.*, 2004; Ding *et al.*, 2005; Botelho, 2006) como matérias-primas para organofilização e obtenção de nanocompósitos. Em vista do apresentado anteriormente, é lícito supor prováveis riscos futuros para o nanocompósito se a argila for uma bentonita comercial sodificada com carbonato de sódio. Outros autores, visando a produção de nanocompósitos, têm utilizado o cloreto de sódio para sodificar a argila bentonita (Lee & Lee, 1999; Seung & Soo, 2002). No caso da utilização do NaCl como agente de sodificação, não há problemas com a geração de impurezas, já que os cátions deslocados das galerias poderão ser eliminados por lavagem da argila. Até onde o autor saiba, este procedimento não parece ser praticado industrialmente.

Com intuito de reafirmar a comprovação das propostas teóricas mencionadas anteriormente, a Tabela IV.7 mostra os resultados de EDX para uma argila sodificada com carbonato de sódio. É possível observar que os valores das concentrações de MgO e CaO permanecem constantes após a sodificação da argila *in natura*, o que demonstra a retenção dos mesmos na sua estrutura. Já o sódio, que não existia na argila *in natura*, aparece com um teor que corresponde à quantidade de carbonato de sódio adicionado ao sistema. Desta forma, o sódio incorporado, ao efetuar uma troca iônica com os metais alcalinos terrosos, desloca-os da estrutura da argila e estes (metais alcalinos terrosos) ficam retidos no sistema na forma de carbonatos. O resultado dessa substituição catiônica é que o sódio passa a ocupar os espaços interlamelares da argila, modificando a reologia da suspensão aquosa (Santos, 1975). A viscosidade de uma suspensão aquosa de uma argila cálcica ou magnésica sempre será menor do que a da sua forma sódica para a mesma relação argila-água (Santos, 1975). Esta diferença é tão marcante que pode ser observada visualmente. A Figura IV.3 mostra duas provetas com suspensões de duas gramas de argila MTZ-03 em 100 ml de água sob um teste de inchamento de Foster (1954). Na proveta da esquerda, a suspensão de argila *in natura* ocupa um volume de 6 ml, enquanto na proveta da direita, uma suspensão equivalente da mesma argila sodificada com 6% de carbonato de sódio ocupa um volume de 36 ml, além de sofrer uma modificação na sua tixotropia, o que lhe confere um estado gelatinoso visivelmente diferente da característica de pó da argila *in natura*.

Tabela IV.7. Resultados de EDX deste trabalho para amostras de argila *in natura* e de argila sodificada pelo processo industrial corrigindo a diluição da massa segundo os valores de EDX do SiO₂

Correção da diluição da massa pela modificação do valor do SiO₂			
Óxidos	Argila <i>in natura</i> (% em massa)	Argila sodificada (% em massa)	Argila sodificada (% em massa)
Fator de correção	1,000	1,000	1,0586
SiO ₂ %	54,20	51,20	54,20
Al ₂ O ₃ %	22,50	21,00	22,23
Fe ₂ O ₃ %	7,40	6,91	7,31
MgO %	3,07	2,89	3,06
CaO %	0,52	0,52	0,55
Na ₂ O %	0,00	6,08	6,44
Outros %	12,31	11,40	12,07
Total	100,00	100,00	105,86

Nota: As amostras correspondem a argila tipo MTZ-03 com um CTC de 1,2 meq/g comercializada pela CBB (Companhia Brasileira de Bentonitas): elutriadas, secas a 105 °C, moídas com almofariz e pistilo de ágata e peneiradas em malha # 100.



Figura IV.3. Efeito da sodificação (teste de inchamento de Foster) aplicado à argila na sua tixotropia: dispersão da argila *in natura* (esquerda); e dispersão da argila sódica (direita).

IV.4. CONCLUSÕES

As argilas destinadas à fabricação de nanocompósitos poliméricos (argilas tipo grau polímero) devem ser purificadas e modificadas por métodos que garantam que a

quantidade e a qualidade de impurezas remanescentes atenda as especificações desejadas. Entende-se que esta definição deve ser estendida também a outros usos, por exemplo farmacêutico, veterinário, alimentício, onde cada uma destas aplicações têm suas idiosincrasias específicas. Também conclui-se que a sodificação das argilas deve ser processada de forma que a retenção dos cátions desalojados das galerias não permaneçam na sua massa final. Outra conclusão consiste no fato de que qualquer processo de obtenção de argilas sódicas ou organofílicas deveria ser conduzido a partir de bentonitas previamente purificadas, levando em conta as considerações e resultados de deste trabalho teórico-prático, para eliminar riscos em aplicações especiais como as supramencionadas.

Ainda que nanocompósitos obtidos a partir de argilas com impurezas superiores às especificadas mostrem sucesso nas propriedades avaliadas, a viabilidade da aplicação genérica no mercado exige um detalhado estudo do efeito destas impurezas na deterioração de outras propriedades, pois existe a possibilidade de que características importantes, tais como estabilidade química, cor, brilho, entre outras, sejam afetadas. Os estudos aqui apresentados tentam alertar cientistas e industriais para o fato de que, para o desenvolvimento deste tipo de argilas, é necessário se fazer um estudo prévio tanto das impurezas naturais do minério, como das impurezas geradas e/ou incorporadas no processo de modificação das mesmas, além de atender as especificações do destino final. É através da caracterização prévia da argila que se pode demonstrar a viabilidade da utilização da argila em questão para as mais diversas aplicações.

Este estudo demonstra, em concordância com muitos trabalhos da literatura, que a estrutura cristalina da argila submetida ao processo de acidificação fica comprometida e que sua composição química é modificada, o que inviabiliza seu uso para aplicações em nanotecnologia “1D”. Considerando que as argilas *in natura* geralmente contêm aproximadamente 80% de esmectitas (montmorilonita) em sua composição, deve-se considerá-las desqualificadas para uma aplicação direta (*in natura*) em nanocompósitos poliméricos (ver Tabela IV.6), mesmo que a utilização destas argilas possa resultar em melhorias de algumas propriedades dos compósitos. Além disso, enfatiza-se a necessidade de estudar as argilas modificadas, seja em escala industrial ou de bancada, para avaliar os riscos sobre outras propriedades (geralmente chamadas de “propriedades secundárias” apenas pelo fato do autor não as ter levado em consideração) que possam desqualificar a sua aplicabilidade industrial.

IV.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amorim, L. V.; Pereira, E.; Gomes, C. M.; Viana, J. D.; Farias, K. V.; Barbosa, M. I. R.; França, K. B.; Lira H. L.; Ferreira, H. C. “Aditivos poliméricos como fator de proteção e reabilitação de fluidos hidroargilosos”, *Águas Subterrâneas* **18**, 9-17 (2004).
- Aranha, I. B.; Oliveira, C. H.; Neumann, R.; Alcover Neto, A.; Luz, A. B. “Caracterização mineralógica de bentonitas brasileiras”, CETEM–MTC: Rio de Janeiro (2002).
- Botelho, K. T. “Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno”, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil (2006).
- Chang, J. H.; Kim, S. J.; Joo, Y. L.; Im, S. “Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers”, *Polymer* **45**, 919-926 (2004).
- Clarey, M.; Edwards, J.; Tsipursky, S. J.; Beall, G. W.; Eisenhour, D. D. “Method of manufacturing polymer-grade clay for use in nanocomposites”, *US pat. 6,050,509* (2000).
- Clocker, E.; Paterek, W.; Farel, N. D.; Selsley, M. J. “Conversion of clay to its colloidal form by hydrodynamic attrition”, *US pat. 3,951,850* (1976).
- Ding, C.; Jia, D.; He, H.; Guo, B.; Hong, H. “How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene”, *Polym. Test.* **24**, 94-100 (2005).
- Donadello, M. M. “Mineralogical and phisico-chemical investigation of a montmorillonite clay from Bahia (Brazil)”, *Master Thesis*, University of Hull, Reino Unido (1984).
- Foletto, E. L.; Volzone, C.; Morgado, A. F.; Porto, L. M. “Obtenção e caraterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização no descoramento de óleo vegetal”, *Materials Research* **4**, 211-215 (2001).
- Foster, M. D. “The Relation between composition and swelling in clays”, *Clays and Clay Minerals* **3**, 205-220 (1954).
- ICDD, www.icdd.com, *International Centre for Diffraction Data*, (1996).
- Lee, J. Y.; Lee, H. L. “Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposite”, *Mater. Chem. And Phys.* **15**, 11-29 (1999).

- Leite, S. M.; Colodete, C. H. A.; Dieguez, L. C.; San Gil, R. A. S., “Extração de ferro de esmectitas Brasileiras com o emprego do método ditionito-citrato-bicarbonato”, *Química Nova* **23**, 297-302 (2000).
- Murray, H. H. “Applied clay mineralogy today and tomorrow”, *Clay Miner.* **34**, 39-49 (1999).
- Önal, M.; Sarikaya, Y. “Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders”, *Powder Technol.* **172**, 14-18 (2007).
- Santos, P. S. “Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras”, Edgard Blücher Ltda.: São Paulo (1975).
- Seung Y. L.; Soo J. K. “Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites”, *Colloids Surf. A* **211**, 19-26 (2002).
- Totten, M. W.; Hanan, M. A.; Knight, D.; Borges “Characteristics of mixed-layer smectite/illite density separates during burial diagenesis”, *J. Am. Mineral.* **87**, 1571-1579 (2002).
- Utracki, L. A. “Clay-containing polymeric nanocomposites”, RAPRA Technology: Shawbury: UK (2004).
- Utracki, L. A.; Broughton, B.; Gonzales-Rojano, N.; Carvalho, L. H.; Achete, C. A. “Clays for polymeric nanocomposites”, *Polym. Eng. Sci.* **51**, 559-572 (2011).
- Wypych, F.; Satyanarayana K. G. “Clay surfaces, fundamentals and applications”, Elsevier Academic Press: Amsterdam-HOL (2004).
- Zanini, A. E. “Purificação e organofilização de argilas bentonitas para uso em nanocompósitos poliméricos”, *Dissertação de Mestrado*, PPG-Cemat/ Universidade Federal de Campina Grande, Brasil (2008).

CAPÍTULO V

Capítulo V. Bentonitas Brasileiras: Propostas de Seleção, Purificação e Industrialização com Qualidade para Aplicações em Nanotecnologia

RESUMO

As bentonitas têm inúmeras aplicações industriais, devido às suas propriedades características e diferenciadas, tais como: plasticidade, capacidade de troca catiônica (cátions interlamelares) e propriedades reológicas (tixotropia) de suas suspensões, que podem ser tanto hidrofílicas quanto hidrofóbicas. Os mercados conquistados, que não são poucos, estão atendidos na atualidade em forma satisfatória pelos produtores. Nos últimos anos, tais materiais, que apresentam caráter altamente nanotecnológico, começaram a necessitar de técnicas e procedimentos de purificação, o que, por sua vez, tornou imperativo o desenvolvimento de novas metodologias, abarcando desde a lavra até o produto final e seu controle de qualidade.

O PROTEC-UFBA vem envidando esforços neste objetivo, visando o desenvolvimento de uma tecnologia para processar argilas bentoníticas de forma ecologicamente correta e capaz de gerar materiais com a qualidade exigida por este novo campo de aplicação, usando a elutriação como processo onde o fluido empregado é a água. As justificativas desta pesquisa envolvem, além do procedimento operacional, o desenvolvimento de tecnologia regional, a autonomia brasileira neste campo tecnológico inovador e o aumento na rentabilidade na industrialização. Os estudos apresentados baseiam-se na propriedade das esmectitas de modificar o valor da sua distância interplanar basal d_{001} pela incorporação de quantidades variáveis de solventes nas suas lamelas, fato que provoca a diminuição da sua densidade, reduzindo a velocidade de decantação, o que não acontece com outros minerais. Com um sistema de elutriação piloto, baseado na lei de Stokes modificada, é possível calcular esta velocidade e realizar a purificação destes argilo-minerais. Basicamente, na elutriação a água (solvente), em contra-fluxo, transporta os diferentes tipos de partículas através de uma série (variável) de colunas de diferentes diâmetros que são dimensionadas para provocar, em uma dada corrente de fluido, velocidades ascendentes adequadas para a seleção e o enriquecimento do minério. O solvente é reciclado, o que permite a

incorporação de aditivos que fazem da técnica de elutriação uma ferramenta importante para a hidrometalurgia e para a lixiviação de sistemas minerais complexos.

A eficiência na separação dos sistemas cristalinos contaminantes foi comprovada tanto por Difração de Raios X (DRX) quanto por Fluorescência de Raios X (EDX). Conclui-se que apesar do processo industrial se encontrarem em estado incipiente, os resultados experimentais e comprobatórios em escala piloto se mostram promissores.

PALAVRAS-CHAVE

Bentonita, esmectita, tactóide, elutriação, hidrometalurgia, nanotecnologia.

V.1. INTRODUÇÃO

Nesta última década, as esmectitas, e fundamentalmente a montmorilonita (MMT), têm sido objeto de importantes trabalhos científicos e industriais, incorporando às suas diversas aplicações importantes perspectivas no campo da nanotecnologia (Utracki, 2004). Em particular as bentonitas, como matéria-prima destes minerais, por sua abundância na natureza, baixo custo, facilidade extrativa e estado de agregação (que não necessita de moenda prévia), já tinham sido identificadas como uma importante fonte de crescimento, com considerável envergadura para um reconhecido leque mercadológico. Suas novas aplicações em nanotecnologia (Utracki, 2004) exigem deste minério um grau de qualidade maior, com purezas superiores às até aqui possíveis de se obter. A solução de tal problema é importante e relevante, principalmente se forem considerados os complicados processos registrados e disponíveis em patentes (Clarey *et al.*, 2000; Clocker *et al.*, 1976), e a existência de poucos produtores mundiais com esta qualidade.

Uma grande diversidade de contaminações é encontrada nas bentonitas, algumas delas originadas no processo de sua gênese, e outras próprias das características do lugar em que se encontram. Em linhas gerais, pode-se mencionar as mais comuns: caulinita, quartzo, pirita, calcita, entre outros; além de matéria orgânica, sais solúveis e minerais amorfos (Santos, 1989; Utracki, 2004). A esmectita mais frequente numa bentonita é a montmorilonita, sendo responsável usualmente por 80% de sua composição. As esmectitas pertencem à classe dos filossilicatos em camadas do tipo 2:1, ou seja, estão constituídas por três camadas cristalinas, tendo na camada central uma folha octaédrica e duas folhas tetraédricas externas de sílica unidas entre si por oxigênios comuns (Utracki, 2004). As esmectitas derivadas da pirofilita têm a camada central dioctaédrica geralmente ocupada por alumínio, e as esmectitas derivadas do talco têm a capa central trioctaédrica, geralmente ocupada por magnésio.

Tanto nos tetraedros como nos octaedros ocorrem substituições isomórficas e a ocorrência mais importante destas substituições acontece quando um dos componentes do sistema cristalino é substituído por outro de menor valência ou em quantidades não equivalentes estequiometricamente. Isto provoca a descompensação das cargas que mantinham o equilíbrio químico do sistema cristalino, podendo transformá-lo em um ânion, no qual as cargas negativas serão compensadas por cátions que poderão, por sua vez, ser substituídos, de forma reversível, dentro de certas regras de prioridades. Em

diversas literaturas (Santos, 1975) observa-se de forma prática que esta capacidade substitutiva se encontra expressa em modo decrescente a partir da seguinte lista de íons: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , H_3O^+ . Cabe destacar que tal prática pode ser diferente para diversos argilominerais ou, por exemplo, para um mesmo argilomineral com diferentes estados de hidratação, e que em alguns casos um cátion específico poderá ser fixado em forma quase irreversível, como acontece de fato com o potássio nas ilitas, se as mesmas diminuem seu estado de hidratação, impedindo futuras modificações (Santos, 1975). A Tabela V.1 apresenta exemplos de configurações cristalinas de algumas esmectitas de ambas origens (dioctaédricas, derivadas da pirofilita, e trioctaédricas, oriundas do talco) e as suas respectivas substituições isomórficas, geradoras das cargas, que foram compensadas, neste caso, pelo cátion sódio. Os cátions alcalinos e alcalino-terrosos resultam em suspensões aquosas tixotrópicas (hidrofílicas) (Lee & Lee, 1999).

Os cátions que neutralizam as cargas aniônicas das esmectitas por intercalação podem ser também orgânicos de qualquer etiologia, por exemplo, corantes catiônicos, derivados de imidazoles, sais de amônio quaternário, entre outros. Os cátions como os sais de amônio quaternário, quando intercalados, geram suspensões tixotrópicas (hidrofóbicas) em solventes orgânicos, o que tem resultado numa importante propriedade bastante aproveitada industrialmente (Santos, 1975; Utracki, 2004).

Estes sistemas cristalinos (Wypych & Satyanarayana, 2004) possuem uma área específica que varia entre 750-800 m^2/g , as lamelas apresentam uma densidade de 4,03 g/ml, separadas por lamelas que possuem diferentes estados de hidratação, o que origina diferentes valores de d_{001} . Assim sendo, para uma galeria de 0,28 nm, que corresponde a uma mono-camada de água, o sistema cristalino terá 9,98% de água (em massa) e uma densidade de 3,138 g/ml. Já um espaçamento de 0,79 nm, resulta em um estado de hidratação de 22,8% e uma densidade de 2,385 g/ml (Utracki, 2004).

Tabela V.1. Exemplos de esmectitas oriundas de pirofilita e talco: substituição isomórfica tanto nos tetraedros como nos octaedros e cargas neutralizadas pelo cátion sódio

		Dioctaédricos			
		Tetraedros	Octaedros	Equilíbrio	Cátion
Derivam da	Pirofilita	Si ₁₂	Al ₆	O ₃₀ (HO) ₆	-
T.O.T. 2:1	Montmorilonita	Si ₁₂	Al ₅ Mg	O ₃₀ (HO) ₆	Na ⁺
	Beidilita	Si ₁₁ Al	Al ₆	O ₃₀ (HO) ₆	Na ⁺
	Nontronita	Si ₁₁ Al	Fe ₆	O ₃₀ (HO) ₆	Na ⁺
		Trioctaédricos			
Derivam do	Talco	Si ₁₂	Mg ₉	O ₃₀ (HO) ₆	
T.O.T. 2:1	Saponita	Si ₁₁ Al	Mg ₈ Fe	O ₃₀ (HO) ₆	Na ⁺
	Hectorita	Si ₁₂	Mg ₈ Li	O ₃₀ (HO) ₆	Na ⁺
	Estevensita*	Si ₁₂	Mg _{8,31} Fe _{0,24}	O ₃₀ (HO) ₆	Na _{0,66} ⁺

* Para estevensita pode-se observar a substituição isomórfica incompleta de um magnésio por um ferro trivalente, o que dá origem à carga aniônica (Utracki, 2004).

Estes empilhamentos, denominados tactóides, podem incluir até três mil lamelas com uma moderada “razão de aspecto” (razão entre largura e altura) que varia entre 10 e 300 (Utracki, 2004). Como em qualquer solo podem existir contaminações orgânicas que atuam sobre seu estado de agregação, tal fator pode dificultar a purificação dos materiais (Santos, 1975). Em 1947 Thiessen demonstrou a existência de pequenas cargas positivas nas arestas das lamelas das esmectitas (van Oss *et al.*, 1990; Thiessen, 1947), o que permitiu explicar a formação das estruturas chamadas “Castelos de Cartas”, seja nas formas “Randômica”, “Aresta-Face”, “Aresta-Aresta” ou em suas combinações como propostas por Qian (Utracki, 2004).

Tais configurações, muito diferentes do empilhamento dos tactóides, mostram que as suspensões de argilas podem estar constituídas de agregados com diversas configurações e diferentes estados de hidratação, o que também resultará em densidades que deverão guardar uma relação diretamente proporcional à relação lamela/água (Totten *et al.*, 2002). Esta relação foi calculada e modelada por correlação hiperbólica para estudos de separação por elutriação (Zanini, 2008), resultando na Equação (V.1):

$$\delta(MMT)_{\text{hidratada}} = 4,03 / (1 + 0,03043 \cdot wH_2O) \quad (V.1)$$

onde $\delta(MMT)_{\text{hidratada}}$ representa a densidade da montmorilonita hidratada em função da porcentagem de água wH_2O (% em massa).

Qualquer método desagregante, seja físico como a atrição e o ultra-som, seja químico como a eliminação do efeito aglomerante da matéria orgânica pela ação de oxidantes que não modifiquem quimicamente a esmectita, poderá favorecer as estruturas tipo “Castelos de Cartas” (Okamoto *et al.*, 2001), o que pode significar intercalação de maiores quantidades de solvente e diminuição da densidade, de acordo com a Equação (V.1). De forma genérica, é possível dizer que em qualquer aglomerado de partículas que possa acumular nos seus retículos quantidades variáveis de solventes sem que exista solvólise entre eles, a densidade resultante também será uma variável que se ajustará a um modelo semelhante à Equação (V.1). Em uma bentonita, só a sua fração esmectítica apresenta esta possibilidade, e conseqüentemente seus aglomerados decantarão com velocidades reduzidas pela intercalação do solvente, o que não ocorre com os outros minérios contaminantes. Este comportamento fornece uma possibilidade de aumentar a eficiência da separação, ou seja, favorece a seleção e a purificação da fração esmectítica.

Esta separação não pode ser justificada somente pela densidade, mas também por certa relação entre o diâmetro das partículas, o que pode ser quantificado de forma ideal pela lei de Stokes (1851), expressa na forma modificada pela Equação (V.2), onde U_t corresponde à velocidade, g é o valor da aceleração da gravidade, D_p representa o diâmetro da partícula, $(\delta_p - \delta)$ indica a diferença entre a densidade da partícula e do fluido, η é a viscosidade do fluido, e K é uma constante de ajuste determinada empiricamente (na lei original, K é um parâmetro geométrico teórico igual a 18), resultando na modificação da lei de Stokes original.

$$U_t = g \cdot D_p^2 \cdot (\delta_p - \delta) / K \cdot \eta \quad (V.2)$$

Com base nesta lei de Stokes modificada, foi proposto, desenvolvido e aplicado um método de separação das frações de argilas expansíveis denominado “elutriação”. Como em geral as condições de trabalho se afastam daquelas ideais definidas pela lei de Stokes, e a fim de melhorar a separação, foi aplicado um contra-fluxo ao fluido, com o intuito de modificar a velocidade ascendente do fluido até atingir a maior eficiência na seleção das partículas de interesse. De forma a aumentar o tempo de residência, foram dispostas em série quatro colunas de diâmetros crescentes para desacelerar a velocidade ascendente do fluido, sendo possível então obter, nas diferentes colunas, diferentes tipos

de partículas. O esquema da planta piloto utilizada nestes experimentos está mostrado na Figura V.1.

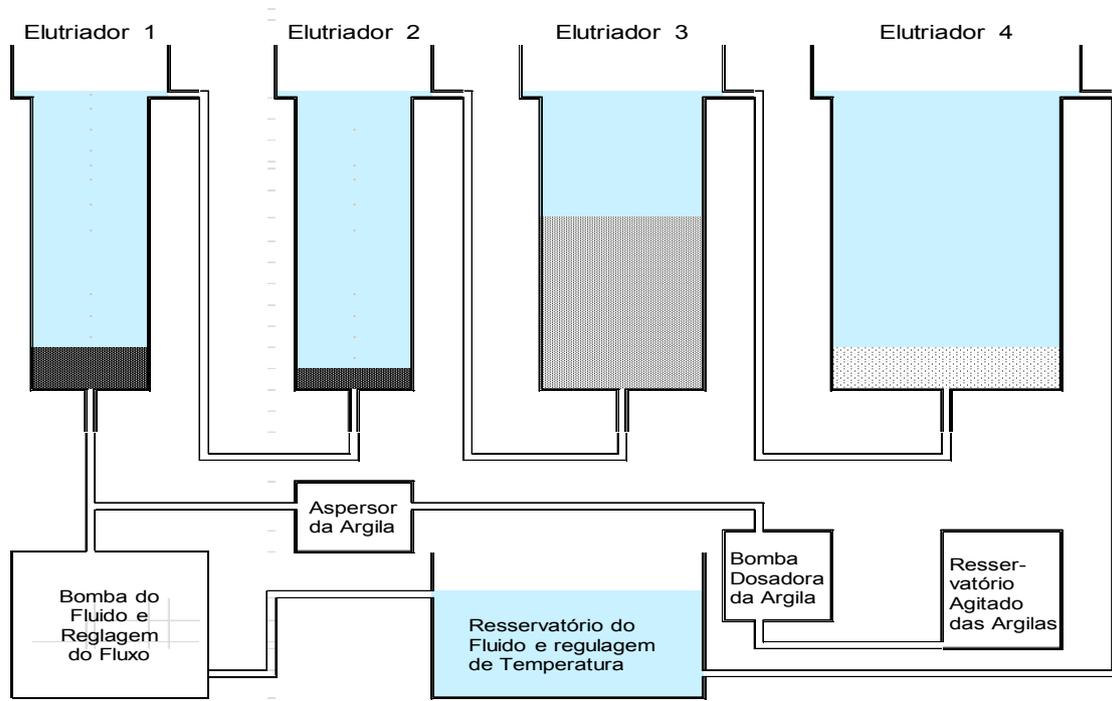


Figura V.1. Esquema simplificado da planta piloto instalada para elutriação.

A Figura V.1 representa esquematicamente o sistema de elutriação desenvolvido, que tem quatro colunas chamadas de “Elutriadores”. As colunas 1 e 2 têm o mesmo diâmetro como um artifício para aumentar o tempo de residência nesta etapa, porque a altura do teto do laboratório não permite uma única coluna com altura equivalente à soma destas duas primeiras. Os diâmetros das demais são crescentes e elas estão ordenadas para que a velocidades do fluido decresça ao longo do processo, ou seja, para que o diâmetro aumente à medida que o número de colunas aumente, com o objetivo de que a última coluna retenha as partículas mais finas do material elutriado. Todas as colunas têm na sua parte inferior, onde ingressa a suspensão a ser elutriada, uma pré-coluna de diâmetro reduzido, com o objetivo de se obter um Reynolds maior nesta entrada, a fim de que a decantação seja impedida. Em todas as colunas é possível incorporar um sistema de agitação nas pré-colunas. Existem dois sistemas impulsores, um deles composto por um reservatório onde o fluido, geralmente água, é armazenado e sua temperatura pode ser regulada. Este depósito está conectado a uma bomba submersa de fluxo regulável e esta a dois rotômetros, permitindo atender todas as necessidades de velocidade do fluido que alimenta o Elutriador 1 que, pelo efeito de vasos

comunicantes, atravessa as demais colunas da planta piloto, retornando ao reservatório através do qual todo o fluido é reciclado. O outro sistema impulsor é o que incorporará ao processo a suspensão de argila. Este sistema tem um reservatório com agitação e a dosagem é feita por uma “bomba dosadora” que entra em um dispersor para ser incorporada na veia líquida do fluido antes do Elutriador 1, diminuindo sua tendência de agregação. Desta forma as partículas são separadas segundo a lei de Stokes modificada para este sistema real. Três cuidados são essenciais no sucesso deste processo: i) proporcionar Reynolds altos nas tubulações, para evitar depósitos; ii) proporcionar Reynolds baixos em todas as colunas, para evitar turbulências que desvirtuem a validade da lei aplicada [rigorosamente, a lei de Stokes é válida apenas em valores de Reynolds entre 0 e 0,5 (Bird *et al.*, 2004), que é um valor muito aquém das condições de trabalho necessárias, mas a utilização da lei de Stokes modificada tem se mostrado válida em faixas muito maiores, desde que garantido o fluxo laminar e não utilizados valores de Reynolds excessivamente altos]; e iii) evitar concentrações muito altas nas colunas, para que a tixotropia do argilomineral, que favorece a agregação, não oclua e transporte partículas que deveriam ser decantadas, e desta forma retidas.

V.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi elutriada na planta piloto do PROTEC segundo a descrição do processo uma amostra de bentonita *in natura* de Vitória da Conquista, da jazida de Serra do Vital, doada pela CBB (Companhia Brasileira de Bentonita). A água utilizada foi a de uso comum doméstico.

V.2.1. CALIBRAÇÃO DO SISTEMA IMPULSOR DO FLUIDO

Foi usado o método gravimétrico para a calibração da vazão da bomba, determinando a massa de água por minuto. Como resultado, a partir desta massa foram determinados o volume e a velocidade ascendente do fluido, conforme apresentado na Tabela V.2.

Tabela V.2. Valores obtidos na calibração da bomba submersa usando o *set-point* da válvula

<i>Set-Point "SP"</i>	1	2	3*	4	5
Vazão Mássica [g/min]	29,49	66,96	122,11	151,96	194,67
Vazão Volumétrica [cm³/min]	29,58	67,17	122,50	152,45	195,30
Fração = SP/Vazão [min/cm³]	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03

* Este *set-point* 3 foi usado para elutriar as argilas neste trabalho.

Esta Tabela V.2 é autoexplicativa e mostra que a maior abertura da válvula maior o fluxo com uma proporcionalidade indicada pela Fração que podemos considerar linear. De qualquer forma esta calibração tem o problema de que se se modifica o fluxo por qualquer motivo isto não é percebido até a próxima calibração e por este motivo foram agregados dois Rotâmetros aferidos de diferentes escalas para poder verificar a constância do fluxo durante todo o processo e corrigido se for necessário. De qualquer forma não deixamos de mencionar porque continua sendo um método para controlar possíveis variações na indicação dos rotômetros. O *set-point* 3 foi utilizado para elutriar as argilas bentoníticas pela idiosincrasia das mesmas (diâmetro e densidade) para que ela se armazene no Elutriador 3 e as impurezas tais como o quartzo no Elutriador 1 e algumas partículas mais finas no Elutriador 4.

V.2.2. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ELUTRIAÇÃO

Na Tabela V.3 são apresentados os cálculos do volume e da massa total de água em cada coluna, bem como a velocidade resultante para o *set-point* escolhido (3).

Tabela V.3. Valores da velocidade linear em cada coluna obtida para o *set-point* 3 (vazão de 122,11 g/min de água a 26 °C D = 0,9968 g/cm³)

Set-Poit = 3 122,11g/min	Diâmetro Interno	Área	Volumem do corpo	Volumem Total	Massa de água	Velocidade linhar
Unidades	[cm]	[cm ²]	[cm ³]	[cm ³]	[Kg]	[cm/seg]
Coluna 1	5,57	24,367	2924,0	3209,4	3,20	5,03
Coluna 2	5,57	24,367	2924,0	3209,4	3,20	5,03
Coluna 3	11,40	102,070	12248,4	12533,8	12,49	1,20
Coluna 4	21,18	352,324	42278,8	42564,2	42,43	0,35
Sub-Colunas	4,20	13,854	285,4	285,4	0,28	8,84

A Tabela V.3 mostra que cada diâmetro apresenta uma velocidade linear ascendente do fluido, Sabemos que pela lei de Stokes modificada partículas com uma velocidade de decantação igual a esta velocidade do fluido ficaram em estado estacionário, ou seja, retidas em esta coluna e este será o menor diâmetro de partículas em esta coluna. Isto se todas as partículas envolvidas no processo tiverem a mesma densidade, já partículas com densidades maiores decantaram ainda que com diâmetros menores e vice-versa, se a densidade for menor que a da argila elas serão levadas para a última coluna ou ultrapassar ela dado que partículas com densidades menores que as do fluido flutuarão o que deve ser resolvido por retenção antes da bomba (filtração), mas isto é muito difícil de acontecer com minérios elutriados com água.

V.2.3. ATRICÃO DAS AMOSTRAS

As argilas no seu estado natural (ou forma bruta) como retirada da mina, consistem de aglomerados, compactados de forma não-homogênea. Para desaglomerar e descompactar as partículas de argilas, as amostras foram submetidas a um processo de atrição seguido de ultrassom. Esse processo é de suma importância para a elutriação das argilas, pois as aglomerações se bem podem ter a mesma densidade que as partículas o diâmetro tem uma significativa importância na velocidade de decantação dado que esta é diretamente proporcional ao quadrado do diâmetro das mesmas.

Esta operação foi realizada em um desintegrador industrial de alimentos com uma velocidade de 1700 rpm para uma suspensão com uma relação de 100 g de argilas utilizando 700 g de água. A suspensão obtida foi elutriada na planta piloto e o tempo de dosagem foi de 30 minutos, com a água do sistema de elutriação em regime estável no *set-point* escolhido. Esta operação permitiu realizar a modificação catiônica das argilas com carbonato de sódio e cloreto de sódio, assim como a melhoria química do estado de agregação das partículas por meio de oxidantes e/ou tensoativos para diminuir a ação agregante da matéria orgânica, existente como contaminação natural do minério.

V.2.4. ELUTRIAÇÃO DAS AMOSTRAS

A técnica de elutriação aplicada a materiais inorgânicos, especialmente em argilas brasileiras, já é utilizada há algum tempo (Zanini, 2008) mas ainda não conhecemos aplicação em escala industrial.

O tempo e a eficiência da elutriação variam com os diferentes tipos de argilas algumas se desagregam com mais facilidade que outras ainda pertencendo à mesma

jazida, é sim muito importante destacar que o trabalho mecânico no processo de atrição não deve provocar moenda das partículas o objetivo é desagregar e não moer.

A atrição também pode ser favorecida por reagentes que ajudem à desagregação. Tem sido ensaiado desde tensioactivos até peróxidos para atuar sobre as substâncias aglomerantes que puderem conter o minério, mas em nossa experiência, para os diversos tipos de argilas usados em nosso PROTEC, só com a ação mecânica apropriada se conseguem bons resultados.

V.2.5. MÉTODOS DE VERIFICAÇÃO E CONTROLE DO PROCESSO

V.2.5.1. COMPROVAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA E DETERMINAÇÃO DA VAZÃO IDEAL

Os tamanhos médios das partículas de argila e sua distribuição (volumétrica) nas suspensões elutriadas foram determinados com um granulômetro a *laser*, modelo Malvern Mastersizer 2000, da empresa Cristal, calibrado com dióxido de titânio e operando com um acessório de circulação Hydro 2000S (A). Este acessório de circulação imprime uma vazão que resulta em um número de Reynolds muito alto, podendo resultar em ações de desagregação da argila e não permitindo a sua decantação. Desta forma, as partículas pequenas detectadas nesta análise são provavelmente oriundas deste efeito de desagregação, e não por ineficiência de separação na elutriação. Por outro lado, os valores médios detectados na análise são, em geral (como será mostrado nos resultados), consistentes com os diâmetros calculados com a lei de Stokes corrigida, o que é explicado pelo fato da argila em sua forma tactoidal (que é a forma largamente predominante nas amostras aqui analisadas) não estar sujeita ao processo de desagregação.

V.2.5.2. COMPROVAÇÃO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS NAS FRAÇÕES ELUTRIADAS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Para obter os difratogramas das frações elutriadas foi usado um difratômetro de raios-X Shimadzu modelo XRD-6000, utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ (comprimento de onda da radiação de $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), tensão de 30 kV, corrente de 15 mA, com 2θ variando de 2° a 60° e velocidade de varredura de $0,025^\circ$ por passo, com tempo de contagem de 1 segundo por passo. Estas amostras foram colocadas na cavidade do

porta-amostras, prensadas até apresentarem uma superfície regular e introduzidas no suporte do goniômetro do difratômetro.

V.2.5.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A determinação da composição química das frações foi feita por fluorescência de raios X utilizando EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X) em um equipamento Shimadzu EDX 720 por leitura direta do pó sobre um filme de polipropileno em porta-amostras ao vácuo.

V.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.3.1. COMPROVAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA E DETERMINAÇÃO DA VAZÃO IDEAL

Foi verificado experimentalmente que determinadas vazões podem provocar arrasto de partículas. Por exemplo para as condições de elutriação indicadas na Tabela V.3, algumas amostras mostraram bi-modalidade da suspensão (figura V.2 Imagem esquerda com tamanhos de 0,3 a 52,2 junto com partículas variando entre 363,1 e 2187,7 micras, amostra do retido na Coluna 1), ou também uma distribuição de tamanho de partícula muito ampla, o que não é recomendável para uso em nanotecnologia (figura V.2 Imagem central com tamanhos entre 0,3 e 91,2 micras, amostra do retido na Coluna 2). Um valor médio aceitável é de 7 μm (Utracki, 2004). Experimentalmente, a regulagem da vazão permite atingir facilmente tais valores com uma dispersão aceitável, semelhante a processos bem mais complicados (Clarey *et al.*, 2000), como é apresentado na (Figura V.2, que mostra Imagem direita com tamanhos entre 0,4 e 26,3 micras, amostra do retido na Coluna 3) o estreitamento entre os diâmetros máximo e o mínimo da suspensão e a eliminação da bi-modalidade, que é resultado de aglomerados com grandes diâmetros que são arrastados devido ao efeito de “escoamento pistão” nas colunas, causado por uma inadequada relação “argila/fluido” e/ou por um tempo de residência inadequado das partículas (Coluna 2 figura central). A melhora na eficiência da separação está acompanhada geralmente por uma diferenciação na cor das frações elutriadas.

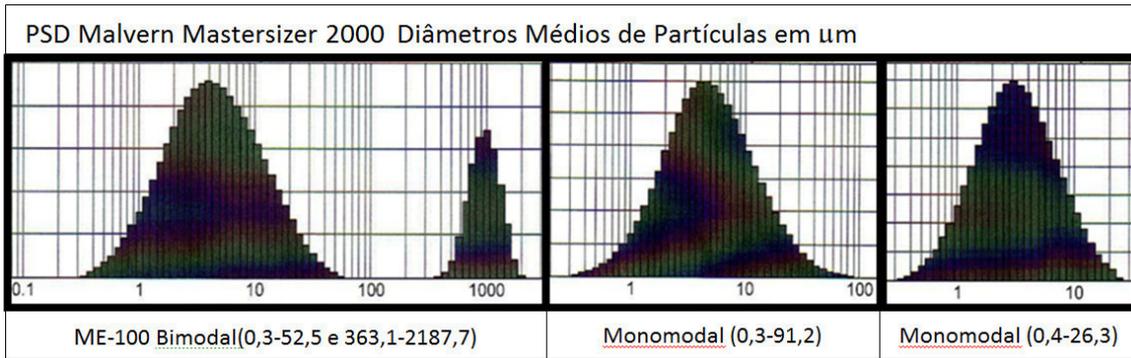


Figura V.2. Distribuição granulométrica das partículas elutriadas.

V.3.2. COMPROVAÇÃO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS NAS FRAÇÕES ELUTRIADAS POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Nos difratogramas da Figura V.3 para argilas processada nas condições indicadas na Tabela V.3 é possível observar que, nas argilas elutriadas, há uma diminuição considerável da fase caulinita entre os materiais coletados das colunas 1 e 4. Foi observada ainda a eliminação total do quartzo.

Na Figura V.4 processadas nas condições supra mencionadas observa-se que, tanto para uma argila sodificada com carbonato de sódio quanto para outra sodificada com cloreto de sódio, em ambas o quartzo foi retido na coluna 1 (resíduo). Este resultado é muito importante porque o carbonato de sódio, que normalmente é usado para a sodificação de esmectitas, não é fabricado no Brasil, além de ser muito mais caro do que o cloreto de sódio, que é de existência abundante e de fácil obtenção. Em geral, os resultados aqui mostrados são a somatória de ações de desagregação físicas, como é a atrição, quanto químicas, como é a modificação catiônica. Também é importante a diminuição na densidade das esmectitas, que acontece pela intercalação do fluido ou de polióis (alcoóis polifuncionais), tratamentos estes que são de simples aplicação processual (Aranha *et al.*, 2002). Tratamentos complementares para melhorar a ação da elutriação estão em desenvolvimento no PROTEC, mas as melhoras até aqui obtidas já prometem aplicabilidade econômica ao processo.

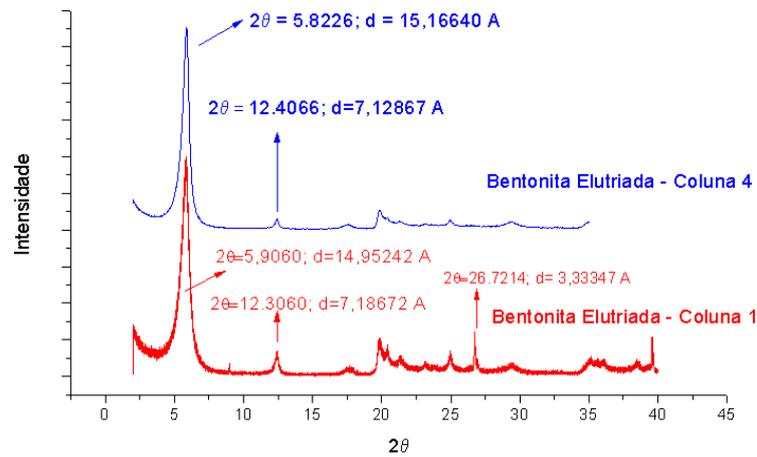


Figura V.3. Difratoograma de raios X: purificação obtida nas colunas 1 e 4.

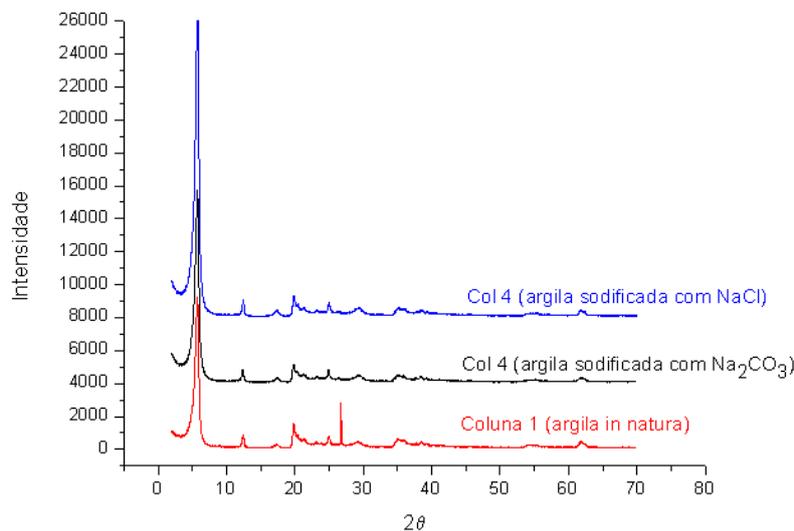


Figura V.4. Difratoograma de raios X: purificação em amostras sodificadas com diferentes reativos.

V.3.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR EDX

A título de exemplificação incorporamos a Tabela V.4 que mostra claramente a ação de modificação catiônica obtida por sodificação com carbonato de sódio que retém como impurezas os produtos da reação de modificação catiônica da argila da Figura V.4. Nesta argila com um valor da CTC de 1,02 meq/g, valor este obtido pelo método de azul de metileno (Neumann *et al.*, 2000), foi agregado 10% de carbonato de sódio, que significa o dobro do valor estequiométrico da CTC. Para esta argila com 17,23% de umidade (secada em estufa a 105 °C), o carbonato de sódio agregado significa 6,3% de óxido de sódio, e o valor corrigido encontrado é 6,4%, o que pode ser considerado

aceitável (Donadelo, 1984). Cabe ressaltar que os valores dos cátions alcalino-terrosos não sofreram modificação na caracterização por EDX, porque os mesmos foram precipitados pelo ânion carbonato e retidos na massa da argila modificada, o que se configura como uma nova impureza gerada pelo processo, impureza esta insolúvel e que não pode ser retirada por lavagem ou elutriação com água pura.

Tabela V.4. Valores obtidos por EDX para argilas *in natura* e sodificadas com Na₂CO₃ (todas elutriadas e secas a 105 °C, e peneiradas em malha 100)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	Outros	Total
Argilain natura	54,2	22,5	7,4	3,1	0,5	0,0	12,3	100,0
Argila com 10% de Na₂CO₃	51,2	21,0	6,9	2,9	0,5	6,1	11,4	100,0
Argila com 10% de Na₂CO₃ (corrigida)	54,2	22,2	7,3	3,1	0,6	6,4	12,1	105,9

V.4. CONCLUSÕES

Os resultados discutidos permitem as seguintes conclusões:

- a) Os valores encontrados das granulometrias das amostras elutriadas mostram que este processo é apto para a **seleção** de tamanhos de partículas condizentes com o uso em nanotecnologia;
- b) Os difratogramas mostraram as ações de **purificação** das argilas, com a diminuição da caulinita e a eliminação total do quartzo;
- c) A eliminação do quartzo foi conseguida para argilas sodificadas tanto através de um processo caro, como é o caso do uso de carbonato de sódio, como através do processo aqui proposto, utilizando cloreto de sódio, que é mais econômico e não gera materiais insolúveis com os íons alcalino-terrosos desalojados das galerias.

A continuidade do desenvolvimento desta proposta consiste em aprofundar a pesquisa em quatro importantes parâmetros: i) diminuir a densidade da fração esmectítica; ii) aumentar e diversificar as ações químicas de desagregação da bentonita; iii) realizar a modificação catiônica em um único processo ecologicamente correto; e iv) investigar novos fluxos para conseguir melhoras em relação a outras impurezas.

Como ferramentas para a diminuição da densidade é possível propor futuros tratamentos com polióis, tensoativos de cadeias lineares, entre outros. Para melhorar a desagregação do minério, é possível testar diversos oxidantes, detergentes biodegradáveis, acompanhados de ações mecânicas durante o processo de atrição. A

modificação catiônica está sendo abordada como uma operação unitária dentro do processo de elutriação.

V.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aranha, I. B.; Oliveira, C. H.; Neumann, R.; Alcover Neto, A.; Luz, A. B. “Caracterização mineralógica de bentonitas brasileiras”, CETEM–MTC: Rio de Janeiro (2002).
- Bird, R. B.; Lightfoot, E. N.; Stewart, W. E. “Fenômenos de Transporte”, 2. Ed., LTC: Rio de Janeiro, (2004).
- Clarey, M.; Edwards, J.; Tsipursky, S. J.; Beall, G. W; Eisenhour, D. D. “Method of manufacturing polymer-grade clay for use in nanocomposites”, *US pat. 6,050,509* (2000).
- Clocker, E.; Paterek, W.; Farel, N. D.; Selsley, M. J. “Conversion of clay to its colloidal form by hydrodynamic attrition”, *US pat. 3,951,850* (1976).
- Donadelo, M. M. “Mineralogical and physico-chemical investigation of a montmorillonite clay from Bahia (Brazil)”, *Master Thesis*, University of Hull, Reino Unido (1984).
- Lee, J. Y.; Lee, H. L. “Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposite”, *Mater. Chem. And Phys.* **15**, 11-29 (1999).
- Neumann, M., G.; Gessner, F.; Cione, A. P. P.; Sartori, R., A.; Cavalheiro, C. C. S. “Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa”, *Quimica Nova* **23**, 818-824 (2000).
- Okamoto, M.; Nam, P. H.; Maiti, P.; Kotaka, T.; Hasegawa, N.; Usuki, A. “A House of Cards Structure in Polypropylene/Clay Nanocomposites under Elongational Flow”, *Nano Lett.* **1**, 295-298, (2001).
- Santos, P. S. “Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras”, Edgard Blücher Ltda.: São Paulo (1975).
- Santos, P. S. “Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras”, Edgard Blücher Ltda.: São Paulo (1989).
- Stokes, G. G. “On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums”. *Trans. Cambridge. Phil. Soc.* **9**, 8-106, (1851).
- Thiessen, P. A. “Kennzeichnung submikroskopischer grenzflächenbereiche verschiedennartiger wirksamkeit”, *Z. Anorg. Chem.* **253**, 161-169 (1947).

- Totten, M. W.; Hanan, M. A.; Knight, D.; Borges “Characteristics of mixed-layer smectite/illite density separates during burial diagenesis”, *J. Am. Mineral.* **87**, 1571-1579 (2002).
- Utracki, L. A. “Clay-containing polymeric nanocomposites”, RAPRA Technology: Shawbury: UK (2004).
- van Oss, C.J.; Giese, R.F.; Constanzo, P. M. “DLVO and NON-DLVO interactions in hectorite”, *Clays and Clays Minerals* **38**, 151-159 (1990).
- Wypych, F.; Satyanarayana K. G. “Clay surfaces, fundamentals and applications”, Elsevier Academic Press: Amsterdam-HOL (2004).
- Zanini, A. E. “Purificação e organofilização de argilas bentonitas para uso em nanocompósitos poliméricos”, *Dissertação de Mestrado*, PPG-Cemat/ Universidade Federal de Campina Grande, Brasil (2008).

CAPÍTULO VI

Capítulo VI. Capacidade de Troca Catiônica: Avaliação de Metodologias e Proposta de Determinação de Sódio Intercalado em Argilas Carbonatadas por Absorção Atômica

RESUMO

A literatura aberta mostra algumas dificuldades para a determinação do valor da CTC (Capacidade de Troca Catiônica) de um minério ou solo. Matéria orgânica e substâncias oxidantes e redutoras, encontradas com frequência nestes materiais, somadas à labilidade dos reagentes envolvidos, à polimerização dos corantes catiônicos, à reversibilidade da modificação catiônica, aos impedimentos estéricos, entre outros fatores atrelados aos métodos utilizados, mostram que é necessário um extremo cuidado na escolha da metodologia analítica. O presente trabalho apresenta uma análise de algumas alternativas metodológicas e suas divergências para quantificar a CTC, dissensões estas que se somam àquelas registradas em diversos trabalhos da literatura aberta. Muitas dificuldades são detectadas nesta determinação, o que faz necessária uma confirmação da eficiência da “adsorção-absorção” na substituição catiônica do método proposto para o cálculo da CTC. Conclui-se que o método a ser empregado deve ser uma metodologia específica, que represente o valor de utilidade prática deste parâmetro para um processamento industrial, e que pode eventualmente não ser utilizável em outro processo. A proposta aqui apresentada consiste em um método analítico utilizando a sodificação com carbonato de sódio, processo que é muito utilizado na industrialização de argilas sodificadas, a partir de resultados de absorção atômica, utilizando amostras de argilominerais baianos. Os resultados obtidos mostram que o método proposto é rápido, preciso e econômico, usando reagentes de fácil acesso, e é também representativo do processo industrial de sodificação, sendo necessário um investimento importante, mas não exagerado.

PALAVRAS-CHAVE

Esmectitas, aluminossilicatos, CTC, argilomineral, tactóide.

VI.1. INTRODUÇÃO

A CTC (Capacidade de Troca Catiônica) de um minério ou solo constitui uma importante propriedade específica de certos tipos de estruturas cristalinas. Este fenômeno é o resultado da “substituição isomórfica” de um átomo ou fração dele por outro de menor valência na rede cristalina, sem que aconteça qualquer modificação do retículo. Esta diminuição das cargas positivas em um sistema que estava em equilíbrio provoca o aparecimento de cargas negativas no sistema, o que confere ao cristal as características de um ânion. Estes ânions desbalanceados serão correspondidos por cátions, até se equilibrarem eletricamente. Estes sistemas cristalinos pertencem ao grupo denominado T:O:T ou 2:1 (tetraedro:octaedro:tetraedro) dos filossilicatos em camadas (Tabela VI.1), cujas exceções são a pirofilita e o talco, por não terem sofrido substituição isomórfica.

Tabela VI.1. Alguns exemplos das cargas da metade da cela unitária geradas pela substituição isomórfica para sistemas T:O:T dioctaédricos derivados da pirofilita e trioctaédricos derivados do talco (Romero & Barrios, 2001)

		Dioctaédrico		Trioctaédrico		Carga	
T:O:T 2:1	Pirofilita		Talco		0,0		
	Grupo das Esmectitas	Montmorilonita	Grupo das Esmectitas	Saponita	0,3		
		Beidilita		Hectorita			
		Nontronita		Estevensita			
	Grupo das Vermiculitas					0,6	
	Ilitas					0,9	
	Grupo das Micas	Moscovita	Grupo das Micas	Biotita	1,0		
		Glauconita		Flogopita			
		Paragonita		Lepidolita			
	As Esmectitas são Expansíveis						

Estas cargas negativas que aparecem no sistema são distribuídas na superfície dos cristais e os cátions que as neutralizam se ligam a elas ionicamente. No grupo das esmectitas, as três camadas de aluminossilicatos hidratados, ligadas por oxigênios comuns, constituem lamelas que formam empilhamentos chamados tactóides. As lamelas estão separadas por galerias nas quais os cátions e a água se encontram em

equilíbrio com a estrutura cristalina. A espessura da lamela somada à espessura da galeria é a chamada “distancia interplanar basal” d_{001} (Santos, 1975; Utracki, 2004). As galerias terão sempre um número de cátions iguais às cargas geradas pela substituição isomórfica, cuja quantificação é chamada de CTC, mas o quantitativo da água varia, o que provoca modificações no dimensionamento do empilhamento e, como consequência, na densidade do sistema cristalino. Esta interação com a água acontece também em suspensões onde as lamelas perdem o empilhamento das “faces” [estruturas paralelas e rígidas nas quais se encontram as cargas aniônicas distribuídas em forma equidistante sobre o que seriam as bases dos tetraedros que contêm o silício, de acordo com Santos (1975)]. Elas se encontram justapostas na forma tactoidal, mas também podem formar diferentes estruturas onde o contato entre elas se equilibra por posicionamentos tipo “Aresta-Aresta” ou “Aresta-Face” (Santos, 1975; Utracki, 2004; Zanini, 2008), o que confere uma determinada viscosidade à suspensão, resultando em uma das propriedades mais importantes das esmectitas que é a tixotropia. Devido a esta diversidade do estado de hidratação, fica evidente que o cálculo do valor da CTC deverá ser considerado sobre a amostra seca. O valor da CTC resultante de uma dada metodologia analítica pode expressar, no que se refere a um minério, a sua riqueza em termos de minerais com substituições isomórficas (esmectítica-vermiculitas) ou, em solos, pode ser um indicativo da sua capacidade para a nutrição vegetal (Henríquez *et al.*, 2005; Hang *et al.*, 1970).

Existe certa ordem na prioridade em que alguns cátions desalojam outros (Santos, 1975; Neumann *et al.*, 2000; Utracki, 2004). Experimentalmente, comprova-se que geralmente esta capacidade substitutiva se encontra expressa em forma decrescente da seguinte forma: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , H_3O^+ . Cabe destacar que isto pode ser diferente para diferentes argilominerais, ou para um mesmo argilomineral com diferentes estados de hidratação, e que em alguns casos um cátion específico poderá ser fixado de forma quase irreversível, como acontece com o potássio nas ilitas, quando elas diminuem seu estado de hidratação, impedindo futuras modificações (Santos, 1975). Os cátions orgânicos, tais como corantes catiônicos (azul de metileno, tionina, safranina, entre outros), os sais de amônio quaternário com diversas cadeias laterais, os derivados de imidazois, os sais de anilina e os complexos de metais e sais de amônia, tais como com o cobre ($[\text{Cu}(\text{etilen-amina})_2]^{2+}$ ou $[\text{Cu}(\text{trietilen-amina})]^{2+}$), entre outros (Silva & Ferreira, 2008), poderão desalojar a quase totalidade dos cátions da seqüência mencionada anteriormente. Por tal motivo os desalojamentos

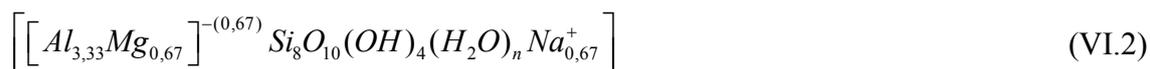
por estas espécies constituem a base das diversas metodologias propostas para quantificar a CTC, no entanto qualquer metodologia a ser ensaiada deverá ser cuidadosamente comprovada antes da sua sistematização fazendo estudos prévios de “absorção-adsorção competitiva” que garantam o resultado da quantificação. Deve ser lembrado também que as argilas em suspensão são sistemas micro-heterogêneos e os corantes mencionados têm interação com as superfícies, independente de existirem cargas iônicas. Este método é muito usado para a determinação da superfície específica, independentemente de não fornecer resultados precisos (Neumann *et al.*, 2000), imprecisões que são causadas pelo fato de que contaminações de sistemas micro-heterogêneos, sem cargas aniônicas, consumirão quantidades de corante que não correspondem a cargas iônicas. Diante disso, é possível deduzir que considerar o deslocamento de um cátion por outro como base para determinar a CTC não é uma tarefa trivial. Soma-se ao mencionado anteriormente o fato de que a substituição catiônica é uma reação reversível (Utracki, 2004), o que exige que se tenha sempre um excesso de reagente para favorecer o deslocamento completo da substituição. É importante também considerar o tempo de atuação do reagente, permitindo que a cinética do deslocamento alcance o ponto de equilíbrio. Existe ainda a possibilidade de que alguns cátions substitutivos possam apresentar impedimentos estéricos. Um exemplo interessante deste fenômeno aparece na determinação da CTC em clinoptilolite, uma zeólita que apresenta valores de CTC de 1,6 meq/g quando determinado com acetato de amônia, de 0,1 meq/g com azul de metileno e de 0,05 meq/g com $[\text{Cu}(\text{trietilen-amina})]^{2+}$. Estas divergências podem ser explicadas pelo fato dos canais estruturais da zeólita do referido estudo serem acessíveis somente às pequenas moléculas de amônia, sendo que os outros dois resultados quantificaram apenas as cargas superficiais, na medida em que os tamanhos moleculares dos referidos analitos permitem apenas esta quantificação (Méier & Kahr, 1999). Outro fator que traz problemas com os corantes catiônicos refere-se à limitada estabilidade de suas soluções homogêneas devido à formação de agregados que resultam em dímeros, trímeros ou oligômeros, mesmo em soluções diluídas, o que os torna instáveis como reativo analítico (Neumann *et al.*, 2000).

VI.2. ALGUMAS PROPOSTAS DE METODOLOGIA E SUAS DIFICULDADES

Frente ao exposto vemos que um grande número de detalhes complica a obtenção de um valor confiável da CTC. Uma proposta lógica para esta avaliação seria determinar, em forma confiável e precisa, a composição química de um sistema cristalino e, a partir desta composição, determinar o valor da substituição isomórfica, com o que se teria uma resposta imediata do verdadeiro valor da CTC, mas, por enquanto, esta proposta parece não ser exequível devido ao significativo investimento necessário em equipamentos que permitam tais determinações. Desta forma o estudo será iniciado por uma análise estrutural química e cristalográfica das fórmulas ideais encontradas na literatura e daquelas que, na realidade, os minérios apresentam. Os resultados analíticos obtidos por diferentes métodos para a determinação da composição química das esmectitas, independente de suas respectivas precisões, mostram a existência de átomos que não aparecem na definição química da rígida estrutura cristalina que as caracteriza (Tabela VI.1). A estrutura idealizada (Utracki, 2004) para a montmorilonita sódica “Na-MMT” permite representar sua célula ou cela unitária como mostrado na Fórmula (VI.1):



As cargas negativas resultantes são estequiometricamente equilibradas geralmente por cátions de metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos. Como comentado anteriormente, no estado natural estes cátions estão suportados em meio aquoso com diferentes diluições, que correspondem ao estado de hidratação do sistema cristalino. No caso do sódio, a quantidade de água depende e varia com seu estado de hidratação, como representado, por exemplo, pela Fórmula (VI.2):



É possível adotar uma expressão de célula mono-iônica, ou seja, um conjunto de átomos no qual a substituição isomórfica seja levada à carga unitária independentemente da estrutura cristalina. Aritmeticamente isto resulta em um número

de átomos três vezes superior aos considerados na definição cristalográfica da meia cela, o que resulta na Fórmula (VI.3) para a montmorilonita hidratada:



ou, sem considerar seu estado de hidratação, simplesmente na Fórmula (VI.4):



Esta estrutura química se encontra distribuída no sistema cristalino T:O:T (2:1) como se segue. O alumínio e o magnésio dentro dos octaedros, sendo que este último é o elemento diagenético (responsável pela substituição isomórfica) e também quem define as cargas aniônicas da estrutura cristalina. As hidroxilas também estão alocadas nos octaedros, sendo que o silício ocupa os tetraedros nas duas capas que se localizam acima e abaixo de cada octaedro. Os oxigênios e os grupos hidroxilas compensam as ligações químicas da estrutura, e a água e os cátions sódio proporcionam os equilíbrios químico, estrutural e termodinâmico do sistema cristalino.

Na Tabela VI.2, que mostra resultados de análise de fluorescência de raios X por EDX de amostras de diversas origens feitas pela CBB, é possível observar que elementos tais como cálcio, potássio, sódio e talvez alguma fração de magnésio pudessem estar caracterizando as argilas analisadas como policatiônicas. O alto teor de ferro poderia significar a presença de nontronita sódica Na-NTN. Considerando esta suposição como verdade e um valor de 8,48% (que é o valor médio das amostras brasileiras de números 06, 07, 08 e 09) de óxido de ferro, foi calculada a provável mistura de Na-MMT e Na-NTN, resultando nos valores de 22,59% para Na-NTN e 77,41% para Na-MMT, frações que justificam os valores de ferro, magnésio, sódio e P.F. com pequenos desvios, mas seria necessário comprovar por outros meios a existência de nontronita. Além disso, a presença de TiO₂, MnO e P₂O₅ são indicativos de impurezas, ou de átomos de Ti, Mn e P na estrutura cristalina, que não são consistentes com as definições das fórmulas propostas na literatura. Tendo os valores da Tabela VI.2 sido obtidos por fluorescência de raios X por EDX, não se tem a informação sobre o lugar que os átomos ocupam no sistema cristalino. Como comentado anteriormente, alguns deles poderiam estar formando parte dos cátions

intercambiáveis ou poderiam ser simplesmente contaminações de outros minerais. No caso de algum deles fazer parte da rede cristalina como substituintes isomórficos secundários, o valor da carga definida pelo substituinte principal será modificado. A primeira possibilidade aparece se o substituinte secundário tiver a mesma valência que o substituído, e neste caso a ação será nula. A segunda possibilidade seria o caso da valência do substituinte secundário ser maior, e neste caso ele provocará uma diminuição do valor aniônico gerado pelo “substituinte principal”, de forma proporcional à sua substituição (um exemplo de “substituinte principal” seria o Mg substituindo um Al nos octaedros da Na-MMT). A terceira possibilidade ocorre quando o substituinte secundário tem uma valência menor, e neste caso ele provocará um aumento no valor da carga aniônica, proporcional à sua fração incorporada. A combinação destas três possibilidades constitui substituições isomórficas múltiplas em uma mesma cela, diferentemente do que expressam as estruturas propostas na literatura para cada tipo de esmectita. Estas substituições isomórficas múltiplas foram comprovadas por van Olphen & Fripiat (1979) e van Olphen (1992).

Tabela VI.2. Resultados de fluorescência de raios X por EDX, feita pela CBB, de diversas amostras de bentonitas de diferentes origens mostrando, em negrito, metais que não se encontram na fórmula da Na-MMT

Identificação da Bentonita		SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	TiO ₂ %	MgO %	P ₂ O ₅ %	K ₂ O %	MnO %	Na ₂ O %	P.F. %
Amostras Reais	Wyoming - 05	69,19	16,83	3,79	1,25	0,16	1,58	0,05	0,51	0,05	2,45	5,20
	Arg. - Argel 35	61,01	18,97	4,94	1,00	0,74	3,24	0,09	0,36	0,02	3,07	6,99
	Brasgel F.C. - 06	64,01	14,28	8,15	1,04	0,78	2,42	0,08	0,37	0,01	2,14	7,51
	Brasgel PA - 07	61,94	15,44	8,59	1,55	0,84	2,40	0,07	0,41	0,03	2,76	7,68
	Supergel N - 08	59,60	17,59	8,56	0,91	0,99	2,90	0,03	0,72	0,02	2,41	7,59
	Drescongel - 09	56,93	20,37	8,62	0,52	1,06	2,26	0,09	0,97	0,06	2,21	8,72
Teóricas	MMT Fração = 0,7741	65,47	23,15	-	-	-	3,66	-	-	-	2,81	4,91
	NTN Fração = 0,2259	51,80	4,00	37,54	-	-	-	-	-	-	2,43	4,24
	Mistura (MMT + NTN)	62,38	18,82	8,48	-	-	2,83	-	-	-	2,73	4,76

Independentemente de sua origem, poder quantificar as cargas aniônicas das lamelas, assim como as cargas dos cátions que as neutralizam (valores biunívocos), abre

uma interessante oportunidade para quantificar a CTC. Assim, estas possibilidades serão trabalhadas, com parâmetros de algumas medições reconhecidas que são encontradas na literatura aberta.

Trabalhos de Ross & Hendricks (1945) e Ross (1960) indicam que não só há uma ampla gama de variações na composição das argilas, principalmente devido à localização geográfica, mas também decorrente dos diferentes níveis de uma mesma jazida. Ambos também descreveram que em 100 amostras de argilas foram encontradas as seguintes variações nos coeficientes dos átomos da cela unitária:

1. Na capa central octaédrica: $Al_{3,0-4,0}^{3+}Mg_{0,0-1,4}^{2+}Fe_{0,0-1,0}^{3+}$;
2. Nas capas tetraédricas externas: $Al_{0,0-0,8}^{+3}Si_{7,2-8,0}^{4+}$;
3. Nas galerias, o cátion intercambiável da capa aquosa: $Na_{0,67-0,8}^{+}$.

No item 1, quando o valor do alumínio é igual a quatro isto parece significar que não existiu a substituição isomórfica, ou seja, este valor definiria a pirofilita, Fórmula (VI.5), que, como mencionado anteriormente, é a estrutura da qual derivam todas as esmectitas dioctaédricas. Já no caso do Mg, o valor não deveria ultrapassar 0,67, ou seja, o valor máximo encontrado pode estar sugerindo que a substituição isomórfica tenha acontecido em quantidade 2,1 vezes maior do que aquela definida pela estrutura química proposta na literatura, o que fornecerá como resultado uma CTC maior do que o seu valor teórico. O ferro encontrado nos octaedros pode ser originado por existir uma quantidade de nontronita, Fórmula (VI.6), na argila, mas sendo uma substituição isomórfica, e se ele for trivalente, esta substituição não modificará as cargas aniônicas pela ocupação do espaço octaédrico de um alumínio pelo ferro. Se a estrutura for realmente de nontronita, a carga seria gerada pela substituição isomórfica de silício por alumínio nos tetraedros, conforme mostrado no item 2, mas não deveria ultrapassar o valor de 0,67, como mostra a Fórmula (VI.6), diferentemente do valor máximo encontrado que foi de 0,8.



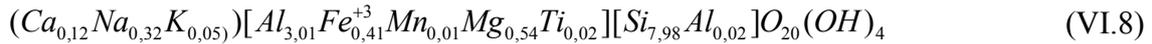
Para o item 2, que expressa a variação dos valores encontrados nos tetraedros, os valores de silício igual a 8,0 e alumínio igual 0,0 correspondem a uma montmorilonita. Os valores de silício igual a 7,2 e de alumínio igual a 0,8 apontam para a substituição isomórfica da nontronita ou da beidilita, entre outros. Porém, como comentado anteriormente, o valor do alumínio não deveria ultrapassar 0,67, mas os dados mostram que esta fração terá um valor da carga aniônica de 0,8, o que também resultará em um valor de CTC superior ao teórico (aproximadamente 1,10 meq/g para um peso da meia cela de 734 g para esta esmectita).

No item 3, os valores encontrados para os cátions intercambiáveis variando entre 0,67 e 0,8 se correlacionam com os valores anteriores do item dois, mas não se correlacionam com o valor do magnésio definido no item, registrando um valor máximo de 1,4, que é o valor máximo de magnésio encontrado neste item, sendo 0,67 o valor indicado na forma ideal da cela unitária na Fórmula (VI.7):



Na literatura aberta encontramos que os valores de CTC para uma Na-MMT podem variar, na prática, de 0,8 até 1,2 meq/g (Utracki, 2004), variações estas que de alguma forma são consistentes com os valores encontrados nos trabalhos de Ross & Hendricks (1945) e Ross (1960) nos itens 1, 2 e 3 analisados acima. Se o valor da CTC da esmectita considerada for de 0,908 meq/g, e se o minério tiver 80% de pureza na esmectita, o valor a ser encontrado deveria estar na ordem de 0,726 meq/g, o que está próximo do valor mínimo indicado de 0,8. Mas para ser atingido o valor de 1,2 meq/g, a esmectita precisaria ter um peso da meia cela de 555,55 g e um peso molecular médio de 833,33 g/mol, ou estar contaminada com algum sistema cristalino de alto valor de CTC, tal como as vermiculitas. Deve ser ressaltado que as suposições propostas da existência de diferentes argilominerais como consequência dos resultados ponderais obtidos por qualquer método ou laboratório devem ser comprovadas por difração de raios X, com a qual é possível identificar a presença do mineral suposto ou a existência de outros minerais que não sejam esmectitas, e que aportam elementos que não estão na composição química das esmectitas.

Outro exemplo interessante para ser analisado como um provável método de avaliação de CTC é aquele realizado por van Olphen & Fripiat (1979) e van Olphen (1992), em que estudam uma amostra de Na-MMT de Wyoming, SWy-1, com uma CTC de 0764 meq/g e relatam que a cela tem a estrutura da Fórmula (VI.8) (os autores não relataram a técnica utilizada a determinação desta estrutura):



Em primeiro lugar observa-se que, embora exista um predomínio do cátion sódio, a argila é policatiônica. Na Tabela VI.3 são apresentados os valores do balanço material e do balanço das cargas em cada arranjo estrutural da fórmula, os seus desvios e a porcentagens destes desvios, a partir do que podem ser feitas as seguinte observações:

- Nas galerias os cátions neutralizam 0,61 cargas, sendo que o valor teórico para uma MMT será de 0,666 ou por aproximação 0,67;
- Nos octaedros a substituição isomórfica de 0,99 partes de Al por uma mistura de Fe, Mn, Ti e Mg, sendo que este último seria o substituinte principal, pela própria natureza de uma MMT. Nesta configuração o Fe não gera cargas por ser trivalentes, mas o Ti e o Mn aportam cargas positivas. Em conjunto, resultam em um desequilíbrio de 0,53 unidades nos arranjos octaédricos;
- Nos tetraedros, atípicos nas MMT, aconteceu substituição isomórfica de Si por Al, o que é próprio de uma nontronita ou de uma beidilita, entre outras. De qualquer forma, esta substituição gera um desequilíbrio de 0,02 unidades de carga aniônica, que se soma ao desequilíbrio octaédrico para dar um total de 0,55 unidades de cargas aniônicas inter-lamelares. Estas cargas apresentam um valor diferente das cargas dos cátions encontrados nas galerias, que somam 0,61 unidades catiônicas. Podemos supor duas causas que originariam esta diferença: uma seria o resultado da precisão do método analítico usado na quantificação; a outra seriam impurezas iônicas que teriam aportado estes excessos de cátions, sendo que seus correspondentes ânions não foram detectados pelo método empregado;

- No sentido ponderal, observa-se que a soma das massas de cada fração de átomos descrita na Tabela VI.3 é igual a 745,54 para a cela e 1118,31 para a cela mono-iônica. Sabendo que a massa molecular para a Na-MMT é 1101,25, isto significaria um desvio de 1,55% entre a massa ponderal encontrada e o peso molecular da esmectita pura;
- Observando os desvios da “Diferença Percentual de Cargas” em cada arranjo da Tabela VI.3, e relacionando estes desvios com a percentagem da massa do arranjo, encontrar-se-á que eles guardam uma relação inversamente proporcional, o que poderia ser interpretado como um erro provocado pela sensibilidade do método empregado (Figura VI.1).

Tabela VI.3. Balanço das cargas e quantificação mássica da cela proposta por Olphen & Fripiat (1979) e van Olphen (1992) e a cela mono-iônica como resultado das frações de átomos encontrados na Fórmula (VI.8)

	Elemento	Fração da Meia Cela	Carga	Carga do Balanceamento	Carga Teórica	Diferença de Cargas	Diferença Percentual de Cargas	Peso Molecular da		Massa do Arranjo	% de Massa do Arranjo
								Cela	Mono Íon		
Galerias	Ca ⁺²	0,12	0,24	0,61	0,67	-	8,50%	4,81	7,21	21,18	1,89%
	Na ⁺	0,32	0,32					7,36	11,04		
	K ⁺	0,05	0,05					1,95	2,93		
Octaedros	Al ⁺³	3,01	9,03	11,47	12,00	-	4,42%	81,21	121,82	178,11	15,93%
	Fe ⁺³	0,41	1,23					22,90	34,34		
	Mn ⁺⁷	0,01	0,07					0,55	0,82		
	Mg ⁺²	0,54	1,08					13,12	19,69		
	Ti ⁺³	0,02	0,06					0,96	1,44		
Tetraedros	Si ⁺⁴	7,98	31,92	31,98	32,00	-	0,06%	224,12	336,18	336,99	30,13%
	Al ⁺³	0,02	0,06					0,54	0,81		
Cargas Totais entre Lamelas				43,45	44,00	-	1,25%	44,00 Equivale à Pirofilita, Carga = 0			
Ligações	O ⁻²	20	40,00	44,00	44,00	0,00	0,00%	319,99	479,98	582,03	52,04%
	OH ⁻	4	4,00					68,03	102,04		
Totais								745,54	1118,31	1118,31	100,0%

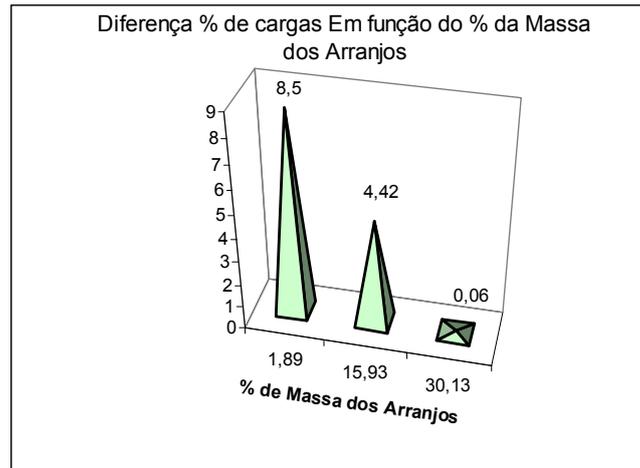


Figura VI.1. Valores dos desvios das cargas em função dos percentuais de massa de cada arranjo da Tabela VI.3.

Utilizando o conteúdo da Tabela VI.3 é possível calcular de várias formas o valor do CTC da argila analisada [Fórmula (VI.8)] e comparar com o valor encontrado por van Olphen & Fripiat (1979), de 0,764 meq/g, para o qual o método com o que foi obtido não foi decalorado:

- A primeira seria usar o valor teórico das cargas aniônicas para uma Na-MMT, igual a 0,67, com relação ao peso molecular encontrado (1118,31 g/mol);
- A segunda seria usar a carga aniônica encontrada para os cátions (0,61), usando o valor do peso molecular encontrado (1118,31 g/mol);
- A terceira seria usar o valor da carga aniônica interlamelar, igual a 0,55, usando também o valor do peso molecular encontrado (1118,31 g/mol).

Estes resultados estão na Tabela VI.4 e foram calculados a partir da Equação (VI.9):

$$CTC[meq/g] = \frac{1000[meq/ Eq]}{M_{Eq}[g/ Eq]} \quad (VI.9)$$

Tabela VI.4. Valores de CTC calculados a partir dos diferentes arranjos e o peso da estrutura proposta na Fórmula (VI.8) igual a 1118,31 g/mol

Comparação dos Valores de CTC	[meq/g]	Desvio
CTC definido por van Olphen & Fripiat (1979)	0,764	0,00%
CTC para Carga 0,67 (Aniônica Teórica)	0,894	17,05%
CTC para Carga 0,61 (Catiônica Obtida)	0,818	7,09%
CTC para Carga 0,55 (Aniônica Interlamelar)	0,738	-3,44%

A Tabela VI.4 mostra desvios significativos para os diferentes cálculos que teoricamente deveriam ter valores iguais. O valor de 0,764 informado pelos autores, supostamente realizado com outra metodologia diferente das outras três listadas na Tabela VI.4, se encontra dentro do entorno dos desvios obtidos com os cálculos mencionados anteriormente usando a informação da Fórmula (VI.8), o que mostra que a quantificação desta propriedade é imprecisa seguindo o caminho de van Olphen &. Considerando que a Fórmula (VI.8) não esclarece as valências do manganês e do titânio, foram consideradas neste trabalho a valência do Mn igual a sete e a do Ti igual a três (Tabela VI.3), o que resultou em um valor da carga aniônica de 0,55. Considerando quatro para o Mn e quatro para o Ti, o valor da carga passa a ser de 0,56 e a CTC de 0,751. Considerando a valência do Mn igual a 6 e a do Ti igual a 4, o valor da carga será de 0,54 e a CTC de 0,724. Em escala industrial estas diferenças podem significar riscos de qualidade e custos que devem ser minimizados. O custo dos equipamentos para realizar estes tipos de ensaio é muito alto e as divergências nos resultados mostram desvios que não os fazem recomendáveis como método de controle. É também necessária a informação sobre as incertezas destas medições (detalhe que os autores não apresentaram), como ferramenta de avaliação dos desvios.

De qualquer forma, o valor da CTC, ainda que com todas as incertezas supramencionadas, representa a propriedade mais importante das esmectitas, porque ela quantifica os equivalentes químicos por unidade de massa do analito e, por consequência, pode também ajudar a quantificar o conteúdo de esmectitas de uma bentonita (Lee & Lee, 1999).

VI.3. MATERIAIS E MÉTODOS

VI.3.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

As argilas bentoníticas usadas foram da jazida de Vitória da Conquista (Serra do Vital), cedidas pela Companhia Brasileira de Bentonita, e correspondem ao tipo MTZ 3 seco a 105 °C até peso constante. O sal de sódio utilizado foi o carbonato de sódio anidro P.A. MERCK – ST, código 1063921000. O sal de amônio foi o acetato de amônio P.A. MERCK, código 1011151000. A única exigência de qualidade dos reagentes está no fato de que nem o acetato de sódio nem a água tenham presença de sódio ou alguma contaminação que produza interferência espectral da emissão do sódio, coisa que o próprio aparelho detecta.

A vidraria utilizada neste trabalho consistiu em: uma bureta de 50 ml, uma bureta de 25 ml, uma pipeta de 10 ml, dez matrizes volumétricos de 100 ml e 10 matrizes volumétricos de 500 ml.

As medições de Absorção Atômica (AA) foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer 5100 nos próprios laboratórios da Perkin Elmer em São Paulo, usando a linha de ressonância principal do sódio (589,0 nm), uma altura do queimador de 8 mm e a uma mistura de ar/acetileno de 10,0/2,0 (l/min).

VI.3.2. FUNDAMENTOS DA PROPOSTA METODOLÓGICA

Levando em consideração as observações já descritas, referentes às dificuldades de se encontrar um procedimento genérico e livre de complicações para se obter um bom resultado da CTC, entende-se que qualquer proposta analítica exige o estudo de sua aplicabilidade em relação ao tipo de material investigado. Também é necessária a comprovação de ação quantitativa do reagente escolhido e de que as incertezas (que podem ser consideradas de origens química, física e metodológica) das medições dos parâmetros usados para esta avaliação sejam mínimas ou adequadas às necessidades. É necessário garantir também que o tamanho da amostra usada neste tipo de determinações (de 0,2 a 1,0 g) represente fielmente a pilha de minério (no caso aqui estudado entre 70 e 2000 toneladas), o que é difícil, dada a heterogeneidade da jazida e a metodologia da própria lavra, fontes de incertezas estas que podem ser consideradas de origens amostral e extrativa.

Não foi considerada aqui a propositura de uma metodologia de amostragem, partindo da premissa de que as amostras de bentonitas industrializadas (produto comercial) aqui utilizadas eram homogêneas, o que foi constatado pela observação

visual da sua cor e granulometria. Já o material *in natura* mostrou a necessidade de ser moído, homogeneizado e peneirado, por ser constituído de grânulos com diversas cores.

Considerando que a principal modificação que se realiza nas bentonitas, seja no campo investigativo ou no industrial, é a sodificação, a presente proposta consiste em sodificar as amostras com um excesso de cátion sódio, dado que a modificação catiônica é uma reação reversível. O sal usado foi o carbonato de sódio, com o qual se consegue que os cátions alcalino-terrosos que saem das galerias sejam precipitados na forma de carbonatos, que possuem um baixo produto de solubilidade, dificultando a reversibilidade do desalojamento e a interferência espectral. Posteriormente o sódio é expulso pelo cátion amônio, que é agregado na forma de acetato. Isto foi feito em duas amostras, uma sodificada e a outra sodificada e amonizada.

Na água sobrenadante de ambas as amostras o sódio foi determinado por absorção atômica (pode ser usada fotometria de chama, mas absorção atômica tem mostrado mais especificidade, sensibilidade e precisão, como é mostrado no Capítulo VII). A diferença do teor de sódio entre as amostras sodificada e amonizada-sodificada indica o quantitativo dos cátions sódio que estavam neutralizando cargas aniônicas da amostra em questão.

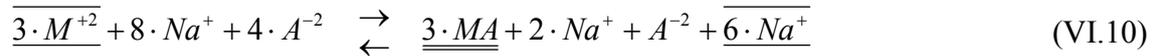
Esta proposta não é aplicável se a amostra tiver indícios de lítio, porque neste caso seria necessário litificar e não sodificar, desalojar posteriormente este cátion com amônio, e determinar o lítio por AA, assim como proposto para o sódio, sempre comprovando o aspecto quantitativo deste desalojamento. Portanto, sempre será necessário um estudo prévio da composição do sistema analisado e das interferências e/ou erros que poderiam ser provocados pela estrutura cristalina ou pela composição química da amostra.

Desta forma, é possível ter três situações específicas para sodificar bentonitas:

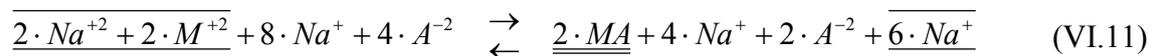
1. Sodificação por carbonatação para argilas policatônicas sem sódio;
2. Sodificação por carbonatação para argilas policatiônicas com sódio;
3. Sodificação por carbonatação para argilas sódicas.

No primeiro caso, a expulsão dos cátions intercalados (alcalino-terrosos, representados por M) com sódio é mostrada na Equação (VI.10), onde o sódio foi agregado em excesso, $\overline{3M^{+2}}$ representa as duas lamelas da esmectita policatiônica

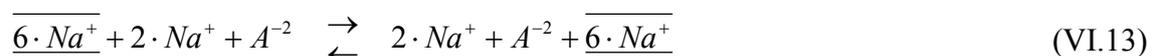
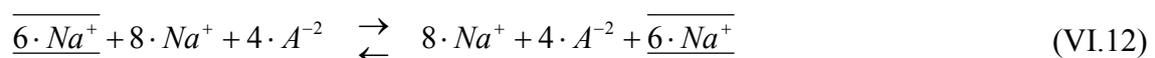
intercaladas por íons, $\underline{3MA}$ representa o sal formado pelos cátions expulsos e o ânion do sal sódico usado, de preferência para gerar um insolúvel, e $\overline{6Na^+}$ representa a esmectita sodificada.



No segundo caso, Equação (VI.11), é possível observar que para uma esmectita com o mesmo valor de CTC daquela mostrada no exemplo anterior, se for agregada a mesma quantidade de sódio que a usada anteriormente, aparecerá nos produtos da reação uma quantidade de cátions sódio superior à anterior, devido à quantidade já existente nas galerias e que não precisou ser expulsa. Isto deverá ser levado em consideração para calcular o excesso de cátions amônio para a leitura do sódio total.

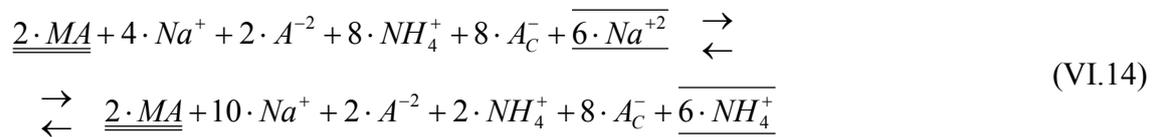


No terceiro caso, embora este tipo de argila seja difícil de encontrar em estado natural, elas existem como produtos de processamentos industriais ou de laboratórios, até com um excesso de sódio, proposital ou como resultado de uma lavagem incompleta. Neste caso particular, sendo comprovado que a amostra é totalmente sódica a proposta se transforma em uma pseudo-sodificação, Equação (VI.12), ou seja, não há de fato reação, resultando em que todo o sódio agregado passa a ser excesso. Desta forma, como teoricamente não haverá nenhuma reação e a princípio não seria necessário adicionar nenhum sódio, é possível diminuir o sódio adicionado em relação aos casos anteriores, mantendo uma quantidade suficiente para garantir um excesso caso haja desvios da previsão teórica, mas evitando consumos excessivos de reagentes, Equação (VI.13).



Considerando os exemplos anteriores, pode-se observar que o sódio existente nas amostras a serem analisadas deve ser considerado para que no seu futuro desalojamento o cátion amônio que o expulsará também seja agregado com o excesso necessário para garantir o deslocamento total. Mesmo assim, deve-se tentar, sempre que possível, que o ânion do sal usado resulte em um sal insolúvel com os cátions desalojados, pois com isso, como já comentado, estar-se-ia dificultando a reversibilidade.

Considerando o segundo caso, o mais representativo dos casos reais, a Equação (VI.14) mostra a reação de desalojamento do sódio pelo cátion amônia:



Comparando as Equações (VI.11) e (VI.14), observa-se que a quantidade de sódio interlamelar após a sodificação pode ser definida pela Equação (VI.15):

$$Na_{Intercalado}^+ = 10 \cdot Na^+ - 4 \cdot Na^+ = 6 \cdot Na^+ [meq] \quad (VI.15)$$

e a quantificação da CTC poderá ser calculada com a Equação (VI.16):

$$CTC [meq/g] = \frac{6 \cdot Na^+ [meq]}{W_{ArgilaSeca} [g]} \quad (VI.16)$$

VI.3.3. O MÉTODO E O PROCEDIMENTO ANALÍTICO

O método deste trabalho consiste em determinar por AA a quantidade de sódio absorvido-adsorvido nas galerias de um sistema cristalino esmectítico ou vermiculítico. Esta proposta é, portanto, equivalente à sodificação que acontece tanto em processos industriais como nos trabalhos experimentais em laboratórios, por ser esta etapa importantíssima como beneficiamento de suas características reológicas. Desta forma, o provável desvio dos valores obtidos como método analítico estará consistente com a

realidade de sua aplicação, por ser a sodificação com carbonato de sódio o método usado industrialmente.

O procedimento analítico consiste em agregar a duas amostras de argila em suspensão aquosa uma quantidade de sódio suficiente para a sodificação total e para garantir o excesso necessário para a completa substituição dos cátions oriundos do minério (foi utilizado carbonato de sódio para precipitar os alcalino-terrosos, como já comentado anteriormente). Posteriormente, em uma destas amostras, o sódio foi desalojado com uma solução de acetato de amônia, cuidando também do excesso, para ter a total ação de deslocamento, levando a um volume final com água livre de sódio adequado para apresentar sensibilidade na AA. Na outra amostra foi feita a mesma diluição com água livre de sódio. A diferença entre o sódio encontrado na solução que teve amônia adicionada e a solução só com carbonato indica o sódio interlamelar para este processo nestas condições, Equação (VI.17). Foi utilizado ultra-som para favorecer a interação dos reagentes com as suspensões das argilas.

VI.3.4. PROCEDIMENTO OPERACIONAL

Em oito matrizes aforados de 500 ml a argila úmida foi pesada em uma quantidade equivalente a 0,30 a 0,35 meq de cátions (referidos à amostra seca). Uma solução de carbonato de sódio com uma concentração de 0,08 meq/ml foi agregada sobre as massas de argila de cada matraz: 5,0 ml para a amostra 1; 7,0 ml para a amostra 2; 9,0 ml para a amostra 3; 11,0 ml para a amostra 4. Nos outros quatro matrizes, foram agregados os mesmos volumes de solução de carbonato de sódio 0,08 meq/ml da seguinte forma: 5,0 ml na amostra 1-SA; 7,0 ml na amostra 2-SA; 9,0 ml na amostra 3-SA; 11,0 ml na amostra 4-SA. Em seguida, em cada matraz foi agregada água destilada até aproximadamente 50% do volume total dos matrizes, que foram submetidos depois à ação de ultrassom por uma hora, e deixados repousar por outra hora. É importante ressaltar que diferentes argilas podem necessitar de mais tempo de aplicação de ultrassom ou mais tempo de repouso, o que deve ser comprovado através de testes preliminares (pré-testes). Nos primeiros quatro matrizes, uma solução de acetato de amônio com concentração de 0,8 meq/ml foi agregada da seguinte forma: 30,0 ml no matraz 1; 42,0 ml no matraz 2; 54,0 ml no matraz 3; e 66,0 ml no matraz 4. Ou seja, foi agregada uma quantidade de acetato de amônio igual a sessenta vezes à de carbonato de sódio. Novamente os oito matrizes foram submetidos à ação de ultrassom por uma hora e deixados repousar por outra hora. Passado este tempo, em outros dois matrizes de 500

ml (9 e 10) foram colocados 2,0 ml da solução de carbonato de sódio (matraz 9) e 66,0 ml da solução de acetato de amônio (matraz 10). Em seguida, o volume dos dez matrizes foi completado até os 500 ml e todos eles foram homogeneizados. Os oito matrizes com argila precisaram ser centrifugados para evitar que frações de argilas pudessem prejudicar o sistema aspersor do fotômetro. Com estas considerações, uma alíquota de 10,0 ml de cada matraz de 500,0 ml deve ser tomada e colocada em um matraz aforado de 100,0 ml, que deve ser completado com água destilada até o volume final de 100 ml, misturado convenientemente e as leituras no fotômetro devem ser feitas de acordo com as condições mencionadas anteriormente. Os registros dos experimentos aqui realizados encontram-se na Tabela VI.6, e os resultados foram obtidos usando a Equação (VI.17):

$$CTC[meq/g] = \left(\frac{Na_{[ppm]}^{NH_4Ac}}{W_{[g]}^{Minério(NH_4Ac)}} - \frac{Na_{[ppm]}^{H_2O}}{W_{[g]}^{Minério(H_2O)}} \right) \cdot \frac{Dil_{[ml]}^1 \cdot Dil_{[ml]}^n}{Aliq_{[ml]}^1 \cdot Aliq_{[ml]}^{n-1} \cdot 1000_{[ml/l]} \cdot 22,9898_{[mg/meq]}} \quad (VI.17)$$

A massa de minério seco pesada foi calculada com a Equação (VI.18):

$$W_{[g]}^{MinérioSeco} = \frac{W_{[g]}^{MinérioÚmido} \cdot (100 - H_2O_{[%]}^{MinérioÚmido})}{100} \quad (VI.18)$$

As comprovações da molaridade da solução do carbonato de sódio, assim como a eficiência do desalojamento do cátion sódio, foram feitas com a Equação (VI.19), a qual fornece valores equivalentes para cada ensaio se o desalojamento for total, ou seja, se o acetato de amônio estiver em excesso suficiente para esta ação.

$$M_{Na_2CO_3} [mol/l] = \frac{Na_{[ppm]}^{NH_4Ac} \cdot Dil_{[ml]}^1 \cdot Dil_{[ml]}^n}{Aliq_{[ml]}^1 \cdot Aliq_{[ml]}^{n-1} \cdot 1000_{[ml/l]} \cdot 22,9898_{[mg/meq]} \cdot liq_{[ml]}^{Sol,Na_2CO_3}} \quad (VI.19)$$

De acordo com os passos estabelecidos, o matraz 10 deverá sempre fornecer um valor zero para a concentração de sódio. Caso isto não seja observado, a qualidade do reagente deverá ser revista, ou deverá ser analisada a possibilidade de um provável erro cometido na preparação da solução de acetato de amônia.

VI.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método permite uso de soluções sem avaliação de concentração porque em cada determinação se verifica a molaridade da solução de sódio em uso, e o respectivo valor da CTC (sódio este que neutraliza as cargas das lamelas) resultante da diferença entre o sódio remanescente e o total por desalojamento com o acetato de amônia. Para este reagente, tanto seu ânion como seu cátion não produzem interferência espectral e a proposta do ensaio em branco é exatamente para garantir esta premissa.

VI.4.1. COMPROVAÇÃO DA SUBSTITUIÇÃO CATIÔNICA

A quantidade de carbonato de sódio pode ser definida agregando à argila uma grandeza mínima equivalente a duas vezes o valor exigido para a CTC estimada da amostra em questão. A eficácia desta quantidade pode ser garantida agregando excessos crescentes para cada par de amostras (Tabela VI.5 e Tabela VI.6). Já a eficiência no desalojamento do sódio pelo cátion amônia poderá também ser comprovada pela sua molaridade (Tabela VI.5 e Tabela VII.6).

Quando a quantidade de cátion deslocador for insuficiente para proceder ao desalojamento quantitativo do sódio, o valor da molaridade resultante será menor do que o da solução usada, dado que parte do sódio ficará nas galerias, o que deve ser resolvido aumentando o excesso de amônia. Na Tabela VI.5 os resultados para comprovação do deslocamento do sódio foram obtidos usando excessos de 60, 24 e 12 vezes, e as molaridades encontradas caíram do valor de 0,083, para excesso de 60 vezes, para um valor mínimo de 0,046 para excesso de 12 vezes. Nesta tabela observa-se também que se a argila usada tiver uma CTC de $1,2 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$, valor máximo esperado por ser este o valor obtido na CBB com azul de metileno, os miliequivalentes de sódio necessários para substituir totalmente os cátions originais da argila deveriam ser superiores a 0,36 meq, dado que a massa de argila seca é de aproximadamente 0,3 g. Por este motivo, as amostras com 2 ml de solução de Na_2CO_3 (0,16 meq) receberam menos sódio do que o valor estequiométrico. Por outro lado, este sódio pode ter se incorporado totalmente ou parcialmente às galerias, mas o excesso de amônia usado foi suficiente para o desalojamento quantitativo da sua fração interlamelar, o que é demonstrado pela molaridade de 0,083 encontrada para esta amostra, igual ao da solução de carbonato de sódio.

Tabela VI.5. Avaliação do excesso necessário do cátion deslocador pela determinação da molaridade da solução do agente sodificante (0,08 M – Na₂CO₃)

MINÉRIO	Identificação da amostra	Quantidade da amostra seca:	Sol. Na ₂ CO ₃ [0,08 mol/l]	Sol. NH ₄ (C ₂ H ₃ O ₂) [0,8 mol/l]	Diluição para centrifugar	Aliquota do Centrifugado	Diluição com H ₂ O	Concentração final de Na ⁺	Comprovação da concentração do Na ₂ CO ₃
Bentonita	Unidades	[g]	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[ppm]	[mol/l]
	Sol. Na ₂ CO ₃	NA	2,0	NA	500,0	10,0	100,0	1,5265	0,083
	MTZ-3 In-Natura 20100621	0,3019	2,0	12,0				1,5300	0,083
		0,3005	5,0	12,0				3,3400	0,073
		0,3030	5,0	12,0				3,2867	0,071
		0,3010	10,0	12,0				6,3870	0,069
		Umidade=14,80 [%]	0,3036	10,0				12,0	4,2431

A partir destas observações foi usado um excesso de 60 vezes na relação NH₄⁺/Na⁺ para a avaliação quantitativa mostrada na Tabela VI.6. Na prática, o valor da CTC para diferentes bentonitas pode variar mesmo quando provenientes de uma mesma jazida. Para prever esta possibilidade foi utilizada uma quantidade de Na₂CO₃ superior ao necessário, e este quantitativo foi aumentado em dois mililitros por par de amostras, mantendo a relação NH₄⁺/Na⁺, para favorecer a ação da modificação catiônica, dada a sua característica de reversibilidade.

Foi comprovada a não existência de sódio no acetato de amônia usando 66,0 ml da solução 0,8 molar submetida às mesmas diluições que as amostras e, por extensão, ficou comprovada esta ausência na água destilada utilizada (Tabela VI.6). Foi comprovada também a molaridade da solução de Na₂CO₃ usando um volume de 2,0 ml da solução deste analito, resultando no valor médio de 0,081 M, que se reproduz para todas as amostras nas quais foi agregada a solução de acetato de amônia, o que comprova a eficiência do desalojamento planejado. O valor médio encontrado para a CTC foi de 1,098 meq/g_{Arg.} com desvio de +/-0,001. Portanto, os resultados desta proposta mostram que o método é rápido, preciso e econômico (baixo custo dos reagentes), usando reagentes de fácil acesso, e é também representativo do processo

industrial de sodificação, sendo necessário também um investimento importante, mas não exagerado.

Tabela VI.6. Resultados obtidos para argila da jazida de Serra do Vital, Vitória da Conquista, Bahia

Identificação da amostra	Amostra úmida	Amostra seca	Solução Na ₂ CO ₃ [0,08 mol/l]	Solução Amônia Ac. [0,8 mol/l]	Diluição para centrifugar	Alíquota do centrifugado	Diluição final	Concentração de Na no AA			Concentração de Na	CTC da Argila	M Sol. de Carbonato
								Valor 1	Duplicata	Valor médio			
Unidades	[g]	[g]	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm/g]	[meq/g _{Arg}]	[mol/l]
Argila: MTZ-3 In-Natura # 20100621 Nota: a umidade foi determinada por secagem a 110 °C ate peso constante.	0,3521	0,3000	5,00	30,00	500	10	100	3,638	4,021	3,830	12,765	1,099	0,083
	0,3524	0,3002	5,00	0,00				2,520	2,111	2,316	7,712		
	0,3521	0,3000	7,00	42,00				5,267	5,588	5,428	18,092	1,099	0,084
	0,3526	0,3004	7,00	0,00				3,704	4,129	3,917	13,037		
	0,3524	0,3002	9,00	54,00				6,209	6,683	6,446	21,469	1,097	0,078
	0,3521	0,3000	9,00	0,00				5,029	4,826	4,928	16,426		
	0,3523	0,3002	11,00	66,00				8,147	7,815	7,981	26,589	1,098	0,079
	0,3524	0,3002	11,00	0,00				6,272	6,662	6,467	21,539		
	Sol. Na ₂ CO ₃		2,00	NA				1,530	1,523	1,527	NA	NA	NA
Umidade [%]	14,80	Solução de NH ₄ (C ₂ O ₂ H ₃)		0,00	66,00	0,000	0,000	0,000	Médias	1,098	0,081		

VI.5. CONCLUSÕES

A aplicação de um método analítico deve atender a objetivos tais como: precisão, repetibilidade, reprodutibilidade, custo e velocidade de obtenção dos resultados, sendo que a sequencia de prioridades destes atributos depende de cada usuário em particular.

A presente proposta, além de atender a estas exigências, se fundamenta no processo industrial mais aplicado, o de sodificação com carbonato de sódio, o que lhe confere uma conotação realista de uso, e os valores obtidos guardam um paralelismo com a industrialização da bentonita avaliada. Vale destacar que mesmo com métodos bastante precisos é possível ter resultados incertos [um exemplo são os valores da CTC obtidos por Méier & Kahr (1999) para uma zeólita, utilizando azul de metileno, acetato de amônio e complexos de cobre].

Desta forma, considera-se necessário realizar uma análise detalhada das incertezas das metodologias a serem usadas e também a sua quantificação. No entanto, embora seja necessário levar em consideração as incertezas das magnitudes medidas, isto não é suficiente, devendo ser considerados também os impedimentos estéricos e as incertezas que podem ser originadas pela química operacional envolvida no próprio método e na aplicação do valor analítico obtido. Por exemplo, o método proposto poderá fornecer resultados altos se o minério analisado tiver frações de zeólitas, o que exigirá a comprovação desta existência por difratometria, cabendo neste caso considerar uma outra proposta metodológica (CEMP, 2007; Chen *et al.*, 1974). Nem sempre um método de quantificação, ainda que indicado por normas ofereça valores significativos, recomendando-se, antes da sua aplicação, a atenção para as considerações mencionadas anteriormente. Cabe destacar também o importante resultado da determinação do excesso necessário de amônia para desalojar totalmente o sódio interlamelar, fator que está relacionado com a reversibilidade desta reação.

VI.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CEMP “Relação de normas do manual de recomendações da comissão de estudos de matérias primas”, CEMP: São Paulo (2007).
- Chen, T. J.; Santos, P. S.; Ferreira, H. C.; Calil, S. F.; Zandonadi, A. R.; Campos, L. V. “Determinação da capacidade de troca de cátions e de área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas”, *Cerâmica* **XX**, 305-327 (1974).
- Henríquez, H.; Pérez, J.; Gascó, J. M.; Rodriguez, O. “Determinación de la capacidad de intercambio catiónico en arena y caolin usando acetato de amônio, acetato de sódio y cloruro de amônio”, *Bioagro* **17** (1), 59-62 (2005).
- Lee, J. Y.; Lee, H. L. “Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposite”, *Mater. Chem. And Phys.* **15**, 11-29 (1999).
- Méier, L. P.; Kahr, G. “Determination of the cation exchange capacity (Cec) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine”, *Clay and Clay Minerals* **47**, 386-388 (1999).

- Neumann, G. M.; Gessner, F., Cione, A. P. P., Sartori, R. A., Cavalheiro, C. C. S., “Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa”, *Química Nova* **23**, 818-824 (2000).
- Ross, C. S. (Sem Título), *7th National Conference on Clay Minerals*, Pergamon Press: London (1960).
- Ross, C. S.; Hendricks, “Minerals of the montmorillonite group, their origin and relation to soils and clays”, *U. S. Geological Survey, Professional Paper N° 205 B*, 23-79 (1945).
- Santos, P. S. “Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras”, Edgard Blücher Ltda.: São Paulo (1975).
- Silva, A. R. V; Ferreira, H. C. “Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais”, *Rev. Elet. Mat. Proc.* **3**, 1-11 (2008).
- Utracki, L. A. “Clay-containing polymeric nanocomposites”, RAPRA Technology: Shawbury: UK (2004).
- van Olphen, H. E. “An introduction to clay colloid chemistry”, Wiley Interscience: New York (1992).
- van Olphen, H. E.; Fripiat, J. J. “Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals”, Pergamon: Oxford (1979).
- Zanini, A. E. “Purificação e organofilização de argilas bentonitas para uso em nanocompósitos poliméricos”, *Dissertação de Mestrado*, PPG-Cemat/ Universidade Federal de Campina Grande, Brasil (2008).

CAPÍTULO VII

Capítulo VII. Procedimento de Caracterização do Teor de Sódio por Fotometria de Chama em Argilominerais Baianos

RESUMO

As argilas Brasileiras são policatiônicas, apresentando a presença de sódio em raras e em muito baixas concentrações. Isto faz necessário sodificar elas dado que a maioria das aplicações industriais exigem as características das argilas sódicas. O processo industrial consiste em sodificar as bentonitas *in-natura*, promovendo a troca dos cátions originais de sua constituição por sódio o que faz necessário contar com ferramentas de avaliação da eficiência desta transformação.

O **objetivo** deste trabalho é desenvolver um método simples, rápido e econômico para a determinação da concentração de sódio nas argilas. O **método** empregado foi a **fotometria de chama** e o **procedimento** foi desenvolvido nos laboratórios da CBB na jazida de Serra do Vital, Vitória da Conquista para o **monitoramento** da sua produção e garantir as **especificações** de seus produtos. Os **resultados** atenderam as expectativas e **conclui-se** que o método aplicado é econômico e utiliza uma forma de cálculo simples e rápida, e pode ser usado no controle de processos industriais ou em plantas piloto, e executado pelos próprios operários.

PALAVRAS-CHAVE

Teor de sódio, fotometria de chama, caracterização, nanotecnologia, bentonita.

VII.1. INTRODUÇÃO

O termo bentonita tem sido empregado, usualmente, para designar argilas de origem vulcânica (Santos, 1992). Entretanto, no Brasil este termo é empregado de uma forma genérica, ou seja, para designar uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas, especialmente a montmorilonita, não importando a origem geológica (Neves, 1968). Assim, podem ser consideradas bentonitas as argilas com teores elevados de montmorilonita, o que lhes confere características próprias oriundas das substituições isomórficas no reticulado cristalino.

Minerais como o talco e a pirofilita sofreram ações de diagênese durante milhões de anos, chamada de substituição isomórfica, ou seja, sem sofrer modificações na estrutura cristalina alguns átomos foram substituídos em quantidades moderadas por outros átomos (por exemplo, na estrutura ideal da montmorilonita sódica por cada seis átomos de alumínio um deles foi substituído por um átomo de magnésio o que significa 1,639% em número de átomos, em relação à cela monoiônica, e 2,207% em massa, também em relação à cela monoiônica). Estas substituições acontecem tanto nos tetraedros como nos octaédros em diversas modalidades: na maioria dos casos átomos de menor valência substituíram átomos de maior valência, como o exemplo antes mencionado na montmorilonita sódica onde um magnésio ocupa o espaço octaédrico de um alumínio, o que gera cargas negativas nas superfícies das lamelas. Em menor quantidade átomos de igual valência substituem o espaço de outros, sem produção de cargas, como seria o exemplo da volkonskoita onde cromo trivalente e ferro trivalente substituíram nos octaedros átomos de alumínio que por serem trivalentes também não geram cargas, as cargas nesta esmectita são geradas pela substituição isomórfica de um silício por um alumínio. Em casos muito menos frequentes átomos de maior valência substituem átomos de menor valência, mas em forma deficitária, como é o caso da estevensita (esmectita trioctaédrica derivada do talco), na qual 0,69 equivalentes de magnésio bivalente (9,00 átomos no talco menos 8,31 átomos na estevensita) são substituídos por 0,24 equivalentes de ferro trivalente, o que gera uma carga negativa igual a 0,66, que será o número de equivalentes de cátion neutralizadores que gerarão o equilíbrio iônico desta esmectita.

Este equilíbrio iônico permite que os cátions possam ser trocados por outros que tenham a capacidade de desalojá-los, podendo ser estes cátions orgânicos, caso em que as argilas se transformam de hidrofílicas em hidrofóbicas.

Outro resultado importante desta morfologia refere-se ao fato de que as esmectitas são capazes de formar géis tixotrópicos em meios aquosos quando os cátions são inorgânicos e em solventes orgânicos quando os cátions são orgânicos, em baixas concentrações (em torno de 2%), o que lhes confere uma importante aplicabilidade industrial (Zanini, 2008).

As argilas brasileiras, em especial as baianas, são em geral policatiônicas, ou seja, apresentam baixa ou nula concentração de sódio e predomínio de metais alcalinos terrosos em suas galerias (Zanini, 2008). A maioria das aplicações industriais das bentonitas exige comportamentos reológicos próprios da forma sódica, seja total ou parcialmente, o que industrialmente se resolve pela modificação catiônica das mesmas. O aumento do cátion sódio nos volumes interlamelares diminui os cátions alcalino terrosos e conseqüentemente aumenta a viscosidade de suas suspensões aquosas que têm característica tixotrópica e hidrofílica, sendo esta uma das mais importantes propriedades em diversas aplicações industriais (Santos, 1975). Com isto conclui-se que atingir a viscosidade adequada para uma determinada aplicação não requer a sodificação total, ou seja, não é necessário utilizar as quantidades estequiométricas do cátion sódio equivalentes ao valor da CTC (Capacidade de Troca Catiônica) da argila. Assim sendo, uma bentonita de um determinado tipo poderá conservar parte de sua composição catiônica original em suas galerias, através do procedimento chamado de sodificação parcial.

O agente de sodificação comumente usado em forma industrial é o carbonato de sódio, matéria-prima importada e com um valor, por unidade de massa, muito superior ao da argila [*bulk*: US\$ 275,00 por tonelada para Na₂CO₃ (Solvay Chemicals, 2013); US\$ 41,33 por tonelada para bentonita não processada (Virta, 2003)], o que demonstra a necessidade de que ele seja usado em quantidades suficientes para atingir especificações, mas que não prejudiquem o custo do produto acabado. Fatores logísticos (como a importação), econômicos (como o custo) e industriais (como a qualidade e a velocidade de produção) exigem que estejam disponíveis nos laboratórios métodos dinâmicos, precisos, de fácil execução e economicamente viáveis, para acompanhar os fatores mencionados.

A determinação quantitativa rápida do teor de metais alcalinos (entre eles o sódio) em soluções aquosas é conhecida há muito tempo (Barnes *et al.*, 1945). O princípio de operação baseia-se na foto-emissão produzida pela excitação do átomo em questão quando sua solução é aspergida na chama de gases em combustão, tais como o

GLP, misturados ao comburente ar em proporções adequadas para haver uma chama livre de fuligem e com intensidade constante. Aplicações deste método são bastante difundidas em diversas áreas, como nas análises de água potável (Barnes *et al.*, 1945), solos, alimentos (Hald, 1947) e materiais biológicos (Ramsay, 1950; Chen *et al.*, 2005). A sua sensibilidade permite detectar pequenas quantidades (em ppm) e o que deve ser conseguido é que a intensidade da emissão de luz deve ser uma função diretamente proporcional à concentração do cátion.

Pelo exposto, fica evidente que o analito (argila) terá que ceder o cátion, nesse caso o sódio do sistema mineral, para a solução, fato que se consegue pelo desalojamento das galerias da esmectita, por outro cátion. Garantindo este desalojamento, é possível utilizar o método proposto, lembrando que sempre será necessário comprovar o deslocamento total do cátion sódio para a solução submetida à análise de emissão e até comprovar sua sensibilidade pelo método de “padrão interno” (Walsh, 1952). Por esta razão, foi utilizada neste trabalho uma metodologia que consiste em tratar uma amostra de argila sodificada industrialmente com uma solução de outro cátion capaz de desalojar totalmente o sódio interlamelar (aqui o acetato de amônio mostrou uma excelente capacidade de desalojamento) e posteriormente quantificá-lo, quantitativo este que poderá ser expresso como óxido de sódio ou como carbonato de sódio, segundo demanda do cliente. Esta informação constitui uma importante ferramenta para a avaliação econômica do processo em escala industrial, assim como também para definir o tipo (*grade*) comercial de bentonita obtido para atender o mercado.

VII.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A emissão espectral do sódio resulta da excitação que este elemento recebe pela ação de uma chama, emitindo assim duas linhas espectrais características: $D_1 = 588,9950$ nm e $D_2 = 589,5924$ nm [emissão de cor amarela facilmente reconhecível, conforme Steck (2000)].

O instrumento utilizado neste trabalho para a quantificação de sódio em argilas foi um fotômetro de chama da marca Analyser, modelo 910, que consiste em um equipamento relativamente barato e bastante simples, tanto para a operação quanto para a interpretação de resultados, sem a necessidade de uma alta especialização por parte do analista. O instrumento consiste de um sistema emissor (queimador com um aspersor),

um sistema ótico que inclui filtros que evitam interferências nas medições, expurgando assim emissões de outros cátions, além de um sistema sensor que determina a intensidade da emissão do cátion em questão. Embora originalmente construído para determinações específicas de sódio, sua aplicabilidade pode ser estendida a outros metais alcalinos (Barnes *et al.*, 1945).

Para a execução deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes:

- a) acetato de amônio P.A. marca Merck;
- b) cloreto de sódio (padrão para fotometria);
- c) água destilada.

O reagente cloreto de sódio foi validado no mesmo equipamento com padrão de cloreto de sódio P.A. marca Merck. A água foi também validada em o fotômetro comprovando não ter emissão de sódio ao igual que a solução de acetato de amônia.

No procedimento experimental, foi utilizada uma balança analítica, um banho de ultra-som e uma centrífuga.

As amostras de argila foram coletadas da linha de produção, aplicando o método de quarteio para garantir sua representatividade.

Soluções-padrão de sódio com concentrações de 80, 90, 100 e 110 ppm foram preparadas para construir a curva de calibração do fotômetro. Em seguida, foram iniciados os procedimentos específicos de preparo das amostras, que consistiram em:

- a) Lavar todo o material a ser usado e realizar o enxague com água destilada para eliminar possíveis resíduos de sódio;
- b) Preparar 1000 ml de uma solução 0,5 M de acetato de amônio;
- c) Pesar a massa de argila calculada, referente ao teor de carbonato de sódio agregado em um matraz aforado de 50 ml, com o objetivo de que o valor de sódio esteja entre o máximo e o mínimo da curva de calibração e agregar quarenta ml de solução de amônio acetato;
- d) Colocar a suspensão da amostra no aparelho de ultra-som, submetendo-a ao valor máximo de frequência por 40 minutos;
- e) Após de estabilizada a temperatura do matraz completar o volumem com a solução de acetato de amônia e homogeneizar;

- f) Submeter esta suspensão à centrifugação para eliminar restos de argilas que possam obstruir o tubo do sistema aspersor do fotômetro;
- g) Por fim, realizar as leituras das diferentes soluções devidamente identificadas, correspondentes às amostras de argila no fotômetro de chama previamente calibrado.

É muito importante o controle da pressão do ar e do gás combustível (propano), bem como o controle da umidade do ar comprimido (comburente), para se ter repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados.

VII.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados da calibração do fotômetro de chama e da análise do teor das argilas sodificadas utilizando este aparelho.

VII.3.1. CALIBRAÇÃO DO FOTÔMETRO DE CHAMA

O primeiro passo para a realização da análise consistiu na calibração do equipamento, seguindo a metodologia apresentada no item anterior. Assim, buscando uma maior confiabilidade da curva de calibração, foram estabelecidas as concentrações de sódio mencionadas anteriormente, sendo obtidos os resultados mostrados na Tabela VII.1. A concentração corresponde a valores de sódio em ppm, e os valores de leitura do aparelho encontram-se listados em triplicata. Os valores médios encontram-se apresentados na última coluna, e o erro experimental de leitura do equipamento foi estimado em $\pm 0,50$ ppm, que representa a metade do valor da menor divisão de leitura do equipamento.

Tabela VII.1. Resultado da calibração da leitura do fotômetro de chama (valores em ppm)

Concentração dos Padrões	1º ensaio	2º ensaio	3º ensaio	Valor médio
80	80	82	79	80,3
90	86	85	88	86,3
100	92	92	93	92,3
110	97	97	96	96,7

O valor zero de emissão, correspondente à água destilada, também foi calibrado, sendo esta a leitura inicial de todas as determinações. Como já mencionado, a medida de intensidade deve ser feita somente quando o sistema se mostrar estável, o que é constatado pela verificação do zero e a leitura de uma solução padrão intermédia da curva de calibração.

A Figura VII.1 apresenta os dados dos valores médios da leitura do fotômetro e o correspondente desvio-padrão dos dados da Tabela VII.1. Geralmente a curva resultante é linear em uma escala maior, por exemplo entre 50 e 200 ppm, conforme resultados de outros autores referentes a diversos materiais (Barnes *et al.*, 1945; Hald, 1947; Ramsay, 1950; Walsh, 1952; Chen *et al.*, 2005; Zanini, 2008), mas no equipamento em estudo ela se mostrou linear em um intervalo menor. De qualquer forma, estes resultados estão de acordo com a limitação do equipamento e do procedimento experimental apresentado.

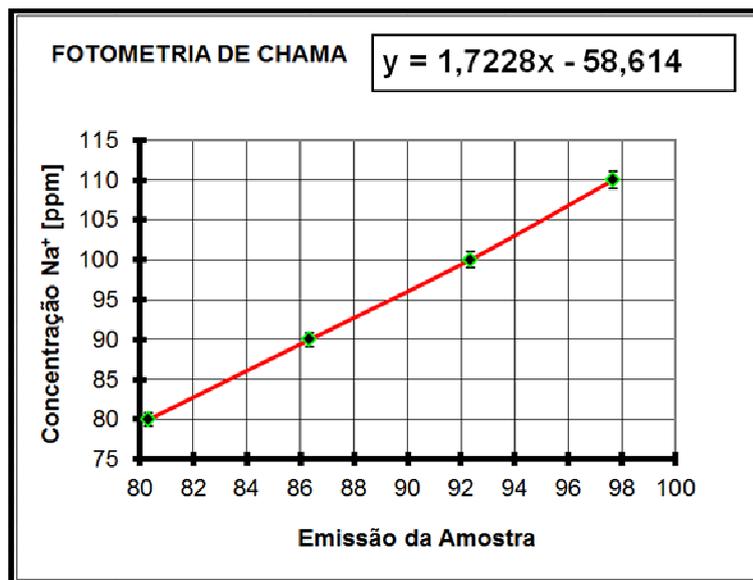


Figura VII.1. Valores médios e desvio-padrão da leitura do fotômetro de chama (Tabela VII.1) e curva de calibração para análise do teor de sódio.

É importante observar que a pressão, a quantidade de líquido aspergido e a umidade do ar comprimido podem influenciar muito os resultados (Barnes *et al.*, 1945; Hald, 1947; Ramsay, 1950; Walsh, 1952; Chen *et al.*, 2005; Zanini, 2008). Existe também uma concentração crítica para cada sistema de excitação (queimador, combustível e comburente), e amostras mais concentradas apresentam o efeito da auto-absorção. Este fenômeno acontece quando a foto-emissão do sódio produzida na zona

mais quente da chama (zona oxidante, parte exterior da mesma) recebe átomos não excitados provenientes da zona redutora (zona intermediária, de temperaturas mais baixas). Estes átomos não alcançaram o estado de excitação, mas são capazes de absorver *quanta* de energia emitidos pelos átomos excitados, o que se manifesta como uma diminuição da emissão no detector (Barnes *et al.*, 1945). Já as amostras muito diluídas, produzem emissões baixas e as contaminações com outros elementos podem gerar incertezas significativas nos valores da emissão (Barnes *et al.*, 1945). Por exemplo, determinadas soluções alcalinas não podem ser mantidas por muito tempo em vasilhames de vidro comuns, pois eles têm em sua composição diversos metais alcalinos e alcalinos terrosos (Nascimento & Zanotto, 2007). Vale ressaltar que, como todo método analítico, a limpeza dos materiais usados deve ser estritamente necessária.

VII.3.2. ANÁLISE DO TEOR DE SÓDIO EM ARGILAS BENTONÍICAS INDUSTRIALIZADAS

Após a calibração do fotômetro, foram realizadas as análises das amostras de argilas sodificadas na planta industrial, seguindo a metodologia indicada. A partir dos resultados obtidos na leitura do fotômetro de chama, foi possível calcular o percentual de sódio na amostra seca, Equação (VII.1), usando a função do gráfico da Figura VII.1:

$$Na_{[\%]}^{+} = \frac{(1,7228 \cdot E_m - 58,614) \cdot 50 \cdot 100}{1000 \cdot M_{mg}} \quad (\text{VII.1})$$

Usando a Equação (VII.2) o percentual de óxido de sódio é calculado:

$$Na_2O_{[\%]} = \frac{(1,7228 \cdot E_m - 58,614) \cdot 50 \cdot 100 \cdot 1,348}{1000 \cdot M_{mg}} \quad (\text{VII.2})$$

Já com a Equação (VII.3), o resultado é expresso em percentual de carbonato de sódio:

$$Na_2CO_{3[\%]} = \frac{(1,7228 \cdot E_m - 58,614) \cdot 50 \cdot 100 \cdot 1,348 \cdot 1,710}{1000 \cdot M_{mg}} \quad (\text{VII.3})$$

A quantidade de argila úmida a ser pesada para ter uma emissão centralizada pode ser calculada com a Equação (VII.4):

$$M_{mg}^{Umida} = \left[\frac{(1,7228 \cdot E_m^{Central} - 58,614) \cdot 50 \cdot 100 \cdot 1,710}{1000 \cdot Na_2CO_3[\%]} \right] \cdot \left(\frac{100}{100 - \%Umidade} \right) \quad (VII.4)$$

onde E_m corresponde à emissão obtida para a mostra em questão, 50 refere-se à diluição realizada com a solução de acetato de amônia, as constantes 100 e 1000 correspondem a fatores para a correção de unidades e M_{mg} refere-se à massa de argila seca em mg. O resultado da percentagem de sódio obtido através da Equação (VII.1) pode facilmente ser expresso também como óxido ou carbonato de sódio usando as Equações (VII.5) e (VII.6), respectivamente:

$$Na_2O [\%] = Na^+ [\%] \cdot 1,348 \quad (VII.5)$$

$$Na_2CO_3 [\%] = Na_2O [\%] \cdot 1,710 \quad (VII.6)$$

Estas informações são importantes na avaliação das argilas processadas, pois a percentagem do cátion sódio permite, por exemplo, ter uma ideia rápida da CTC da argila (no caso de argilas totalmente sódicas) ou, mais precisamente, da sua fração sodificada (no caso geral, sejam sódicas ou policatiônicas). Já a percentagem de óxido de sódio serve para comparar com o valor que será informado pelo EDX, e o carbonato de sódio permite ao industrial ter uma ideia rápida do incremento do custo da argila com esta transformação. Desse modo, tem-se na Tabela VII.2 os valores resultantes para o grupo de amostras analisadas. As amostras de bentonita são pesadas úmidas para evitar modificar o estado de agregação delas, e a massa seca se calcula com a umidade das argilas. As leituras da emissão não têm uma resolução com casa decimal, mas elas se mostraram estáveis e reproduzíveis. Os ensaios um e dois são duplicatas de uma mesma amostra sodificada com 4,5% de carbonato de sódio e o valor médio das duplicatas resulta em 4,67%, igual aos ensaios três e quatro, que correspondem a uma amostra sodificada com 3,5% de carbonato de sódio, sendo o valor médio das duplicatas igual a 3,37%.

Ambos os resultados mostram que os desvios encontrados são justificáveis se são considerados o tipo e a escala de produção (a amostra com 4,5% de carbonato

representava uma pilha de setenta toneladas e a outra com 3,5% tinha cento e trinta toneladas de argila modificada).

Tabela VII.2. Resultados encontrados por fotometria de chama em quatro amostras de um lote industrial de bentonita sodificada

Ensaio N°	Umidade [%]	Argila úmida [mg]	Leitura da Emissão	Arg. Seca [mg]	Na ⁺ [%]	Na ₂ O [%]	Na ₂ CO ₃ [%]
1	13,79	272,5	88	234,9	1,98	2,67	4,56
2	13,79	294,1	95	253,5	2,07	2,79	4,78
3	13,18	332,5	80	288,7	1,37	1,85	3,16
4	13,18	389,6	95	338,3	1,55	2,09	3,58
Fator de Conversão de Na para Na ₂ O						1,348	
Fator de Conversão de Na ₂ O para Na ₂ CO ₃						1,710	

VII.4. CONCLUSÕES

O método desenvolvido é bastante prático, pois não requer conhecimento aprofundado da técnica para a sua efetivação. O procedimento desenvolvido apresenta valores razoáveis, com metodologia simples, rápida e de custo reduzido como método para acompanhamento da produção, avaliando as quantidades de sódio em argilas modificadas. A preparação das amostras não demanda muito tempo, e a curva de calibração do equipamento é de fácil obtenção. Esta curva pode resultar em uma reta ou mesmo em outra função não linear, e as leituras das amostras sempre devem ser interpoladas dentro dos valores da calibração. Em geral, espera-se que para intervalos curtos a função resultante seja linear. O método poderá ser aplicado para a análise de outros íons inseridos entre as lamelas das argilas, sempre que os mesmos produzam emissão característica e que o fotômetro esteja preparado para quantificá-la.

VII.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barnes, R. B.; Richardson, D.; Berry, J. W.; Hood, R. L. "Flame photometry: a rapid analytical procedure", *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **17**, 605-611 (1945).
- Chen, M.-J.; Hsieh, Y.-T.; Weng, Y.-M.; Chiou, R. Y.-Y. "Flame photometric determination of salinity in processed foods", *Food Chem.* **91**, 765-770 (2005).
- Hald, P. M. "The flame photometer for the measurement of sodium and potassium in biological materials", *J. Biol. Chem.* **167**, 499-510 (1947).

- Nascimento, M. L. F.; Zanotto, E. D. "Diffusion processes in vitreous silica revisited", *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **48**, 201-217 (2007).
- Neves, L. E. "Estudo prático de argilas por difratometria de raios-X", *Boletim Técnico da Petrobras* **11**, 123-135 (1968).
- Ramsay, J. A. "The determination of sodium in small volumes of fluid by flame photometry", *J. Exp. Biol.* **2**, 253-499 (1950).
- Santos, P. S. "Ciência e tecnologia de argilas", Edgard Blücher Ltda.: São Paulo (1992).
- Solvay Chemicals:
<http://www.solvaychemicals.us/EN/Products/sodiumproducts/sodaash.aspx> -
pág. acessada em 25 de setembro de 2013.
- Steck, D. A. "Sodium D Line Data", Technical Report, Los Alamos National Laboratory: Los Alamos (2000).
- Virta, R. L. "Clay and Shale". U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, 1-26 (2003).
- Walsh, E. G. "Internal standard flame photometry", *J. Sci. Instrum.* **29**, 23-25 (1952).
- Zanini, A. E. "Purificação e organofilização de argilas bentonitas para uso em nanocompósitos poliméricos", *Dissertação de Mestrado*, PPG-Cemat/ Universidade Federal de Campina Grande, Brasil (2008).

CAPÍTULO VIII

Capítulo VIII. Métodos para a Determinação da Densidade de Argilas Esmectíticas em Suspensão

RESUMO

Hoje em dia as argilas representam um segmento importante em vários setores industriais. O aumento da demanda destes materiais é amplamente conhecido e levou ao surgimento de novas aplicações com base em suas características e propriedades. Sua fácil extração e baixo custo fomentam diversas pesquisas para diversificar o seu uso.

O objetivo principal deste trabalho consiste em resolver o problema da difícil, ou até mesmo impossível, realização de algumas medições necessárias para a otimização de um processo no qual as propriedades do produto se encontram em uma situação transiente ou espacialmente não uniforme, e as amostras utilizadas nas medições podem não representar adequadamente esta variabilidade das propriedades. Este é o caso da determinação da densidade para a aplicação da lei de Stokes modificada durante o processo de elutriação de argilas bentoníticas visando sua purificação. O **objetivo específico** consiste em propor um modelo, e avaliar métodos para a determinação de densidade, que prediga os valores das densidades das argilas esmectíticas em suspensão na forma tactoidal, necessários para aplicar a lei de Stokes no processo de elutriação, e comprovar sua aplicabilidade. A metodologia empregada para a modelagem consistiu em considerar a altura da lamela igual à distância entre os dois planos que se apoiam nos centros dos átomos do silício das duas capas tetraédricas superior e inferior à capa octaédrica central. Esta distância é considerada uma constante tanto nas esmectitas dioctaédricas como nas trioctaédricas. Por outro lado, considera-se que a densidade das lamelas inclui a massa dos átomos em equilíbrio iônico com suas cargas, supondo que na ausência total de água interlamelar eles ficariam unidos ao ânion (lamela) como qualquer sal desidratado. A altura das galerias foi definida como uma função do d_{001} e também considerada diretamente proporcional ao volume de água contida entre as lamelas. Os resultados foram satisfatórios, já que, em comparação com os valores apresentados por Utracki (2004), o modelo apresentou um desvio muito pequeno. Mesmo este pequeno desvio foi superado através da aplicação de um fator

adimensional, aqui chamado de f_c , com o qual foi conseguida uma convergência total com os valores da literatura.

Os resultados obtidos foram também de grande utilidade nos ajustes do processo de “Elutriação Matricial Iterativa” (Capítulo IX), desenvolvido neste projeto, permitindo encontrar velocidades e tamanhos mínimos de separação como uma função dos números de Reynolds e Stokes para otimização dos diâmetros das diferentes colunas da planta.

PALAVRAS-CHAVE

Elutriação, montmorilonita, argila, esmectitas, bentonita, matricial, iterativa.

VIII.1. INTRODUÇÃO

As argilas são constituídas por diversos minerais denominados argilominerais, geralmente uma mistura deles com predomínio de algum em especial e raras vezes por um único argilomineral, mas sempre acompanhados por um grande número de impurezas tais como matéria orgânica, sais solúveis, quartzo, pirita, calcita, entre outros, podendo estas impurezas alcançarem vinte por cento da massa do minério (Santos, 1989; Utracki, 2004).

Um dos mais importantes grupos de argilas é o das bentonitas, cujo nome deriva do lugar onde foram descobertas em 1898 por Wilbur C. Knight, em Fort Benton, Wyoming, EUA. Sendo elas de origem vulcânica, tal denominação “bentonita” foi atribuída, apenas às argilas com essa procedência (Picard, 2011). No entanto, no ano de 1847 já havia sido identificado um argilomineral, com estrutura de uma esmectita trifórmica dioctaédrica em Montmorillon, França, que levou o nome de montmorillonita como consequência de sua origem. Assim, como as bentonitas, independentemente de sua origem, possuem como argilomineral predominante a montmorilonita (que é uma esmectita). O termo bentonita é empregado atualmente para minérios constituídos por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas, independente de sua origem ou constituição, podendo ser composta de fases como a saponita, a nontronita, a hectorita, entre outros (Grim, 1968; Zanini, 2008).

As esmectitas são filossilicatos em camadas constituídas por argilominerais trifórmicos (2:1), ou seja, contendo uma folha octaédrica de alumina na posição central e duas folhas tetraédricas de sílica justapostas em forma planar, uma na parte superior e outra na parte inferior. As três capas na mencionada sequência estão ligadas por átomos de oxigênio comuns, para formar uma lamela, conforme apresentado na Figura VIII.1, que mostra a substituição isomórfica de um alumínio octaédrico por um magnésio, o que corresponde à fórmula química monoiônica ideal da montmorilonita, $[Al_{1,667}Mg_{0,333}(OH)_2(Si_4O_{10})_2M^{+}_{0,333}]_3$, onde M^{+} representa o cátion que neutraliza a carga negativa do ânion. Em grego, *phyllos* significa “folha” (lamela ou lamínula). A substituição isomórfica mostrada na Figura VIII.1 de um metal trivalente por um metal alcalino terroso bivalente acarreta a geração de cargas negativas que se distribuem na superfície da lamela, transformando a estrutura cristalina em um ânion no qual cátions neutralizam as referidas cargas. Quantidades variáveis de água completam o equilíbrio do ânion com seus cátions no sistema cristalino, definindo-o como um polieletrólito. As

lamelas justapõem suas caras que são atraídas por forças de van der Waals para formar tactóides, que podem atingir até três mil unidades superpostas (Utracki, 2004).

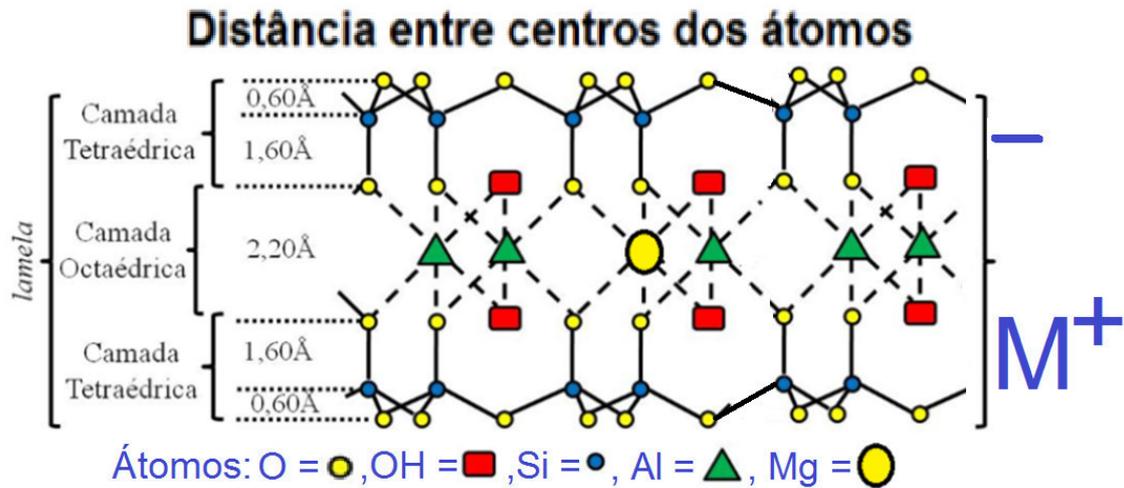


Figura VIII.1. Estrutura lamelar idealizada de três vezes a meia célula de um filossilicato trimórfico di-octaédrico “2:1” originado de uma pirofilita $[Al_2(OH)_2(Si_4O_{10})]_3$.

Evidentemente, a presença de cátions e moléculas de água geram um distanciamento entre as lamelas que definem um volume chamado de “galeria”, e a altura dela dependerá de alguns fatores tais como o raio dos cátions, a valência deles, a inserção de estruturas rígidas como as da pilarização, entre outros. A soma das espessuras da lamela e da galeria definem a “distância interplanar basal” ou d_{001} (Figura VIII.2). Às peculiaridades mencionadas somam-se ainda os valores da área específica, que pode atingir aproximadamente $800 \text{ m}^2/\text{g}$ (Utracki 2004), e a possibilidade de trocar os cátions (Santos, 1975).

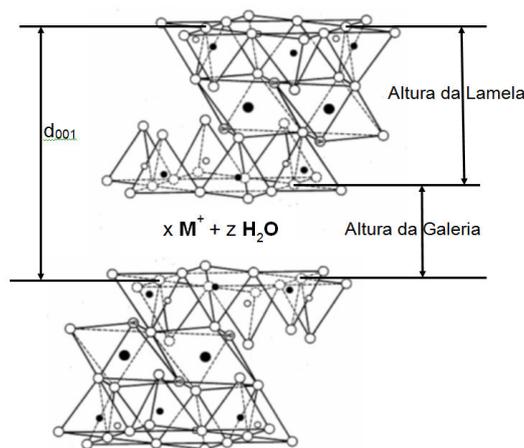


Figura VIII.2. Justaposição de duas lamelas em um tactóide na estrutura ideal de uma montmorilonita e as principais definições dimensionais.

A montmorilonita, em particular, tem uma área específica teórica de $834 \text{ m}^2/\text{g}$, variando na prática de 750 a $800 \text{ m}^2/\text{g}$ (Utracki, 2004). A densidade de uma lamela tetraedro-octaedro-tetraedro (TOT) é igual a $4,03 \text{ g/cm}^3$. Entretanto, a densidade da montmorilonita varia segundo o estado de hidratação da argila, devido à capacidade de intercalação mencionada. Por exemplo, um valor de d_{001} (distância interplanar basal) de $1,45 \text{ nm}$ corresponde a uma espessura da galeria de $0,79 \text{ nm}$, e a densidade média resultante é de $2,385 \text{ g/cm}^3$. Se a argila for seca a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, a altura da galeria é reduzida para $0,28 \text{ nm}$, o que corresponde a um valor de d_{001} de $0,94 \text{ nm}$, sendo a densidade média resultante de $3,138 \text{ g/cm}^3$ e a água inclusa equivalente a uma mono-camada de moléculas (Utracki, 2004).

Algumas bentonitas incham naturalmente quando em contato com a água, outras praticamente não incham e outras, que são chamadas de metabentonitas, apresentam um inchamento intermediário (Santos, 1975). Bentonitas contendo sódio ou lítio como cátion trocável têm maior capacidade de expansão e de absorção de água do que, por exemplo, uma bentonita cálcica. A razão mais provável deste comportamento é que íons bivalentes como Ca^{2+} ou Mg^{2+} são capazes de interagir simultaneamente com duas lamelas entre si (Utracki, 2004), mas devem ser consideradas também as peculiaridades próprias de interação entre ânions e cátions. Como exemplo é possível citar o ânion sulfato em combinação com dois metais alcalinos terrosos para gerar dois sais, o sulfato de magnésio, que a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ se dissolve em água em uma proporção de 68,3 partes por 100 partes de água, e o sulfato de bário, que à mesma temperatura se solubiliza em uma proporção de 0,000115 partes em 100 partes de água, o que o qualifica como insolúvel

(Perry, 1958). Este comportamento não pode deixar de ser considerado para o ânion em forma de lamela de uma esmectita. Também existem alternativas de agregação comprovadas, como mostrado na Figura VIII.3, que indicam a possibilidade de quantidades de água muito maiores do que as encontradas nas galerias dos tactóides, o que significa que nestas estruturas, em determinadas situações, é possível encontrar densidades consideravelmente mais baixas do que as definidas na situação de empilhamento, sendo que a proposta de cálculo aqui apresentada não seria aplicável para a situação de aglomerados com associações “Aresta-Face”, “Aresta-Aresta”, ou a combinação de ambas “Aresta-Aresta e Aresta-Face”, como as mostradas na Figura VIII.3, em razão das diferenças geométricas (Santos, 1989; Utracki, 2004). Além disso, os valores de d_{001} da literatura (Utracki, 2004) refere-se a forma sódica, de forma que outros cátions poderão apresentar desvios que deverão ser levados em consideração.

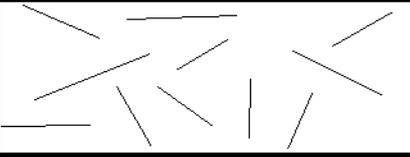
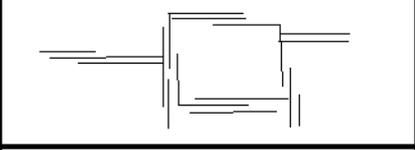
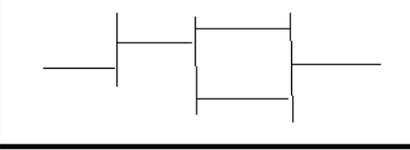
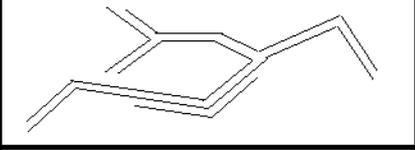
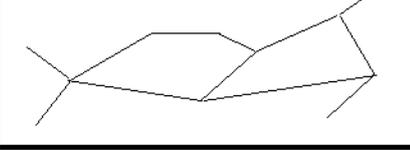
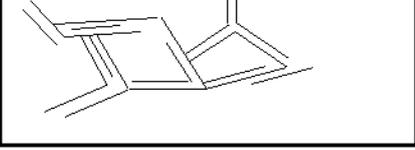
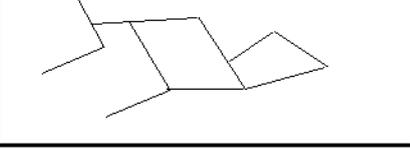
Estrutura	Intercalada	Esfoliada
Aleatória		
"Casa de Cartas" ou Associação "Aresta-Face"		
Associação "Aresta-Aresta"		
Associação "Aresta-Aresta e Aresta-Face"		

Figura VIII.3. Alternativas prováveis de agregação para argilas esmectíticas (Utracki, 2004).

Considerando o descrito anteriormente, e observando a Figura VIII.3, é possível perceber que os cristais esmectíticos, na forma de tactóides ou intercalados, mostram agregações que apresentam valores de d_{001} a partir de dados de difração de raios X. Já as argilas esfoliadas não apresentam valores de d_{001} , devido à perda do empilhamento mostrado na Figura VIII.2, mas o resto do difratograma contém os demais picos que

caracterizam os diversos sistemas cristalinos, o que permite a esta técnica de espectrometria de Difração de Raios X definir em forma qualitativa os diferentes sistemas cristalográficos que estão no minério (Santos, 1975).

O presente trabalho foi realizado utilizando amostras de argila baiana *in natura* e propõe um modelo simples para calcular a densidade dos diferentes estados de hidratação na condição tactoidal. Este modelo servirá como ferramenta para submeter estas argilas ao processo de “seleção e purificação” por elutriação, dado que este valor de densidade é necessário para o cálculo da velocidade de decantação das partículas em questão.

VIII.2. MATERIAIS E MÉTODOS

VIII.2.1. MATERIAIS

Nos procedimentos realizados, utilizou-se a argila bentonítica *in natura* MTZ, proveniente da jazida “Serra do Vital” em Vitória da Conquista-BA, e água destilada.

VIII.2.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A argila *in natura* foi submetida aos seguintes tratamentos:

1. Atrição: em um atriçador mecânico foi colocado um litro de água, agitando a 750 rpm, e acrescentou-se 100 g de argila de forma lenta até a sua completa desagregação. Após atrição, a amostra foi seca a temperatura ambiente em corrente de ar;
2. Secagem: A argila atriçada foi ressecada em forno-estufa a várias temperaturas até peso constante, posteriormente moída em gral de ágata e peneirada em malha #100 (ASTM). Os dados da Tabela VIII.2 foram obtidos com estas argilas.

VIII.2.3. CALIBRAÇÃO DOS MATRAZES VOLUMÉTRICOS

Os matrizes aforados de 50 ml utilizados para a determinação das argilas foram calibrados por determinação da massa de água contida a temperatura controlada.

VIII.2.4. DENSIDADE DAS ARGILAS POR PICNOMETRIA

Este parâmetro foi obtido por gravimetria de uma massa de argila em um matraz volumétrico de cinquenta mililitros previamente calibrado no qual se ponderou a

quantidade de água necessária para completar o volume total. Por diferença foi calculado o volume da argila, e com este sua densidade. Não foi possível fazer vácuo nos matrizes aforados, com o objetivo de eliminar gases, o que pode acarretar a necessidade de se considerar pequenas correções nos valores das densidades. As densidades da água nas diversas temperaturas deste trabalho foram calculadas pela Equação (VIII.1), que foi obtida por correlação hiperbólica e reproduz os valores encontrados em Perry (1958):

$$\delta_{\text{água}} [\text{g/cm}^3] = \frac{1,00232499 - 0,00853891 \cdot T[^\circ\text{C}]}{1,0 - 0,00835239 \cdot T[^\circ\text{C}]} \quad (\text{VIII.1})$$

VIII.2.5. ESTRUTURA CRISTALINA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para obter os difratogramas foram utilizadas as amostras preparadas, conforme descrito anteriormente, em um difratômetro de raios-X (DRX) Shimadzu modelo XRD-6000 com ânodo de cobre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), tensão de 30 kV e corrente de 15 mA. A velocidade do goniômetro estabelecida foi de $0,05^\circ$ por passo, com tempo de contagem de 1 s por passo e intervalo típico entre 2 a 35° . Estas amostras foram colocadas na forma de pó na cavidade do porta-amostras, prensadas até apresentarem uma superfície regular e introduzidas no suporte do goniômetro do difratômetro. Em todos os casos utilizou-se padrão de silício na calibração do equipamento. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões existentes na base de dados PDF2 (ICDD, 1996) em *software* específico do equipamento utilizado.

VIII.2.6. METODOLOGIA DE CÁLCULO PARA A DENSIDADE DA FRAÇÃO TACTÓIDE DA BENTONITA

Foi usado um modelo matemático para calcular a densidade da fração tactóide da bentonita, segundo o qual esta teria a sua densidade modificada com a variação da quantidade da água nas suas galerias. Partiu-se da premissa de que a água incorpora seu volume ao volume da fração expansível da argila como uma propriedade aditiva. O cálculo da densidade das argilas e do percentual de água das mesmas, como uma derivação do modelo encontrado, foi elaborado com base na lei das proporções para uma mistura em um sistema no qual o solvente não interage quimicamente com o soluto, ou seja, não há solvólise. No presente caso, nem a lamela tem comportamento de soluto nem o solvente tem ação de dissolução. Como consequência, tem-se que a soma

fração de massa da lamela com a fração de massa da água, dividida pela soma das frações volumétricas de ambas, é igual à densidade do sistema cristalino avaliado. Para o desenvolvimento dos cálculos foram utilizados os valores correspondentes à altura ($h_{\text{lamela}} = 0,66 \text{ nm}$) e à densidade ($\delta_{\text{lamela}} = 4,03 \text{ g/cm}^3$) da lamela (a $26 \text{ }^\circ\text{C}$) para uma estrutura idealizada de um filossilicato (Utracki, 2004), e o valor ($\delta_{\text{água}} = 0,9968 \text{ g/cm}^3$) para a densidade da água (a $26 \text{ }^\circ\text{C}$). O modelo idealizado pode ser expresso pela Equação (VIII.2):

$$\delta_{\text{argila}} [\text{g/cm}^3] = \frac{(d_{001} - h_{\text{lamela}}) \cdot \delta_{\text{água}} + h_{\text{lamela}} \cdot \delta_{\text{lamela}}}{d_{001}} \quad (\text{VIII.2})$$

onde d_{001} refere-se à distância interplanar basal obtida por DRX.

A partir da Equação (VIII.2), através de um rearranjo dos termos, pode-se deduzir a Equação (VIII.3), que expressa o percentual de água da esmectita:

$$x_{\text{água}} [\%] = \frac{100 \cdot (d_{001} - h_{\text{lamela}}) \cdot \delta_{\text{água}}}{(d_{001} - h_{\text{lamela}}) \cdot \delta_{\text{água}} + h_{\text{lamela}} \cdot \delta_{\text{lamela}}} \quad (\text{VIII.3})$$

Considerando válidas as expressões acima, deduz-se que a densidade de um empilhamento ou tactóide desta argila pode também expressar-se como uma função da percentagem de água, resultando a Equação (VIII.4):

$$\delta_{\text{argila}} [\text{g/cm}^3] = \frac{100 \cdot (d_{001} - h_{\text{lamela}}) \cdot \delta_{\text{água}}}{x_{\text{água}} \cdot d_{001}} \quad (\text{VIII.4})$$

As equações acima consideram, de forma arbitrária, a altura da lamela como sendo a distância entre os centros dos átomos da Figura VIII.1 (0,66 nm). Na realidade, as superfícies das lamelas não correspondem a um plano e sim a uma topografia resultante da estrutura dos átomos constituintes, localizados nas bases dos tetraedros que constituem as superfícies externas destas lamelas. Por outro lado considera-se que os cátions em equilíbrio iônico com as lamelas, no caso de diminuição do d_{001} , teriam a possibilidade de se acomodar nos espaços côncavos, conservando seu equilíbrio hídrico até altas temperaturas. Em particular, dentro das condições de trabalho aqui utilizadas,

que envolvem suspensão ou elutriação das argilas, a água sempre está presente de forma predominante, e, portanto o material estudado não passará por estas circunstâncias de secagem extrema. As impurezas aderidas nas superfícies das lamelas, que foram avaliadas por Utracki *et al.* (2011) através de micrografias (Figura VIII.4), também provocariam desvios impossíveis de prever nos valores de d_{001} , de forma proporcional a suas dimensões, o que valida a insistência e preocupação com a importância da purificação das argilas. A Figura VIII.4 ajuda também a entender que a superfície da lamela não é um plano, o que explica o fato da escolha da altura da lamela como sendo a distância entre os planos que passam pelo centro dos átomos de silício na forma cristalina “TOT” ter um certo grau de arbitrariedade. Percebe-se também que as impurezas aderidas às superfícies provocam um afastamento das lamelas, que terão um valor de d_{001} que não corresponde ao conteúdo de água, inclusive gerando desvios angulares que não correspondem ao paralelismo do d_{001} (observar o declive da superfície da lamela da esquerda para direita, o que pode ser provocado pelo fato desta lamela estar apoiada em alguma partícula, provavelmente impurezas ou outra lamela).

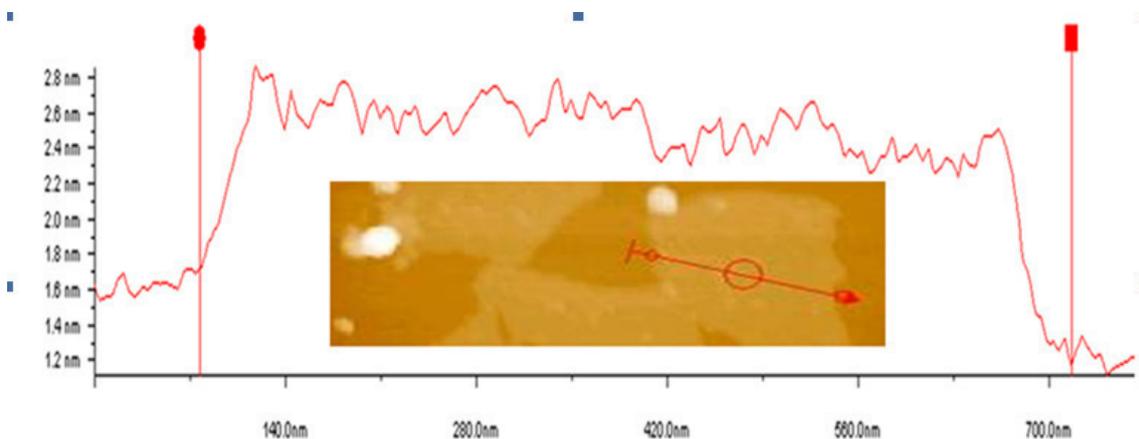


Figura VIII.4. Perfil topográfico de uma superfície sem impurezas da lamela e algumas impurezas em superfícies próximas registradas em uma argila comercial (Utracki *et al.*, 2011).

Também não foram levados em conta os tipos de íon presentes nas galerias, mas eles certamente estão contemplados nos valores da densidade da lamela quando considerada a não existência de água ($4,03 \text{ g/cm}^3$). As dimensões de d_{001} podem incluir, como comentado anteriormente, os valores aportados pelas impurezas superficiais sólidas (visíveis na Figura VIII.4) ou por algum cátion orgânico ou por moléculas

orgânicas solúveis que também aumentam as alturas das galerias. Como no modelo se considerou apenas a densidade da água para calcular a massa do conteúdo interlamelar, qualquer inserção de impurezas que promovam modificações substanciais nesta densidade prejudicam as previsões da presente proposta. A massa molar da Montmorilonita sódica é $1101,25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, da cálcica $1098,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e da magnésica $1090,42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, que são valores muito próximos. Desta forma, a despeito do modelo ter sido deduzido para a forma sódica, a sua aplicação para as formas cálcica, magnésica ou policatiônicas não deve apresentar distorções significativas, dado que a fração catiônica percentual oscila entre 2,09 para a sódica e 1,11 para a magnésica. Poderá também acontecer, na prática, que átomos com grandes diâmetros apresentem um valor de d_{001} , ainda que totalmente sem água nas galerias, situação extrema que não pode acontecer no processo de suspensão ou elutriação da argila, onde, como mencionado anteriormente, a água sempre existe em excesso significativo. Fica evidente que valores de d_{001} obtidos com cátions orgânicos, tais como corantes catiônicos, sais de amônio quaternário e líquidos iônicos, estão fora do alcance da presente proposta, já que modificam o valor de d_{001} e, portanto, da densidade do sistema.

VIII.2.7. ENCHIMENTO DE FOSTER

Neste caso, a proposta consiste em calcular a densidade de acordo com o volume ocupado pela argila no enchimento de Foster. Para argilas sódicas estas suspensões podem ocupar volumes entre 20 e 60 mililitros por grama de esmectita (Foster, 1954) e, supondo que não exista na suspensão nenhuma impureza solúvel e não havendo solvólise entre a lamela e o fluido, o quantitativo tanto volumétrico quanto mássico será dado também pela regra das misturas, independentemente dos arranjos estruturais das partículas. Cabe ressaltar que este volume deve ser constante em estado de repouso, no mínimo após vinte e quatro horas, como exige a norma. Para argilas impuras, cálcicas ou policatiônicas, nas quais o enchimento de Foster seja muito baixo, o erro na leitura do volume pode ser muito significativo.

O ensaio consiste em agregar um grama de argila, lentamente e sem agitar, a 50 ml de fluido (água para argilas com cátions inorgânicos e solventes orgânicos para argilas organofílicas) em uma proveta de cinquenta mililitros, e medir o volume ocupado pela argila após vinte e quatro horas de repouso (Valenzuela Dias, 1994). Já a norma CEMP-058 (ABIFFA, 1997) usa dois gramas de argila nas mesmas condições, mas em uma proveta de 100 cm^3 , que é a metodologia usada neste trabalho.

Como mencionado anteriormente, a regra das misturas permite definir a Equação (VIII.5):

$$\delta_{\text{argila}} [\text{g/cm}^3] = \frac{\text{Massa}_{\text{água}} + \text{Massa}_{\text{argila}}}{\text{Volume}_{\text{água}} + \text{Volume}_{\text{argila}}} \quad (\text{VIII.5})$$

A massa de argila pode ser obtida a partir da Equação (VIII.6), para a qual é necessário conhecer a porcentagem de água realizar, e portanto o valor total de água na argila, transformação que acontece a aproximadamente 755 °C, sendo anterior ao ombro da desidroxilação, que ocorre a aproximadamente 810 °C. Como estas temperatura diferem para diferentes argila, a recomendação é fazer esta determinação com DTA (*Differential Thermal Analysis*, análise térmica diferencial) por TGA (*ThermoGravimetric Analysis*, análise termo gravimétrica).

$$\text{Massa}_{\text{argila}} [\text{g}] = \text{Massa}_{\text{argila}}^{\text{úmida}} \cdot \frac{100 - x_{\text{água}} [\%]}{100} \quad (\text{VIII.6})$$

Já o volume da argila será obtido com a Equação (VIII.7):

$$\text{Volume}_{\text{argila}} [\text{cm}^3] = \frac{\text{Massa}_{\text{argila}}}{\delta_{\text{lamela}}} \quad (\text{VIII.7})$$

O volume de água da suspensão é calculado pela Equação (VIII.8):

$$\text{Volume}_{\text{água}} [\text{cm}^3] = \text{Volume}_{\text{Foster}} - \text{Volume}_{\text{argila}} \quad (\text{VIII.8})$$

E a massa de água fica definida pela Equação (VIII.9):

$$\text{Massa}_{\text{água}} [\text{g}] = \text{Volume}_{\text{água}} \cdot \delta_{\text{água}} \quad (\text{VIII.9})$$

Portanto, substituindo estas equações na Equação (VIII.5), obtém-se a seguinte expressão final para a densidade da argila:

$$\delta_{\text{argila}} [\text{g/cm}^3] = \frac{\text{Volume}_{\text{água}} \cdot \delta_{\text{água}} + \text{Massa}_{\text{argila}}^{\text{úmida}} \cdot \frac{100 - x_{\text{água}} [\%]}{100}}{\text{Volume}_{\text{Foster}} - \text{Volume}_{\text{argila}} + \frac{\text{Massa}_{\text{argila}}}{\delta_{\text{lamela}}}} \quad (\text{VIII.10})$$

VIII.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

VIII.3.1. DENSIDADE DA ARGILA NA FORMA TACTOIDAL USANDO O MODELO

Na Tabela VIII.1 são apresentados os valores das densidades e seus respectivos conteúdos de água obtidos com o modelo proposto, podendo ser observado que eles se aproximam com bastante precisão daqueles encontrados na literatura. Dadas as considerações feitas no modelo, e para conseguir uma aproximação ainda maior, é possível introduzir um fator de correção ($f_c = 1,0045$) que “corrige” a altura da lamela, afastando os planos idealizados que se encontravam situados no centro dos átomos externos das lamelas. Com este fator os valores do modelo reproduzem os valores da literatura, particularmente a condição limite da argila pura, que foi o ponto utilizado para determinar o valor do fator, e com isto consegue-se uma maior aderência dos resultados dos modelos com os valores encontrados na literatura, através da Equação (VIII.11):

$$h_{\text{lamela}}^{f_c} [\text{nm}] = h_{\text{lamela}} \cdot f_c = h_{\text{lamela}} \cdot 1,0045 = 0,663 \quad (\text{VIII.11})$$

Neste caso, o modelo modificado fica:

$$\delta_{\text{argila}}^{f_c} [\text{g/cm}^3] = \frac{(d_{001} - f_c \cdot h_{\text{lamela}}) \cdot \delta_{\text{água}} + f_c \cdot h_{\text{lamela}} \cdot \delta_{\text{lamela}}}{d_{001}} \quad (\text{VIII.12})$$

Tabela VIII.1. Resultados de densidade dos tactóides obtidos com as equações propostas e comparados com os valores encontrados na literatura aberta

Item N°	Descrição	Unidades	$d_{001} = 1,45$	$d_{001} = 0,94$	d_{001} Suposto = 0,663
1	d_{001} (Utracki, 2004)	[nm]	1,45	0,94	0,663
2	δ_{argila} Calculada	[g/cm ³]	2,379	3,127	4,016
3	$x_{\text{água}}$ Calculado	[%]	22,90	9,52	0,11
4	δ_{argila} (Utracki, 2004)	[g/cm ³]	2,385	3,138	-
5	δ_{argila} Calculada (com f_c)	[g/cm ³]	2,385	3,137	4,030
6	$x_{\text{água}}$ Calculado (com f_c)	[%]	22,75	9,39	0,00
Valores utilizados:					
$\delta_{\text{água}}$ Estimada [g/cm ³] = 1,00; δ_{lamela} (Utracki, 2004) [g/cm ³] = 4,03 h da lamela [nm] = 0,66; h da lamela (com f_c) [nm] = 0,663					
Nota: A coluna " d_{001} Suposto" atribui ao valor de d_{001} a altura da lamela corrigida (0,663 nm), ou seja altura da galeria = 0,00 nm, significando sem água interlamelar; este cálculo confirma a validade do modelo, já que ele prevê $\delta_{\text{argila}} = \delta_{\text{lamela}}$ (4,03 g/cm ³) e o conteúdo de água igual 0,00%.					

Usando o novo valor da separação entre os planos ideais superior e inferior da lamela (0,663 nm) na Equação (VIII.2), a densidade para uma galeria igual a zero resulta em 4,03 g/cm³, o que significa a não existência de água interlamelar, resultando uma perfeita convergência agora com os três pontos estudados: 4,03; 3,138; e 2,385. Considerando que as incertezas das medições encontradas na literatura aberta são desconhecidas, os resultados do modelo proposto podem ser considerados adequados (já que com desvios muito pequenos), e o modelo pode ser considerado útil como ferramenta para o cálculo da densidade dos tactóides para utilização em suspensões e elutriações de argilas bentoníticas, permitindo a determinação de condições operacionais adequadas para a separação do quartzo das bentonitas elutriadas em planta piloto. Deve ser observado ainda que, mesmo se os resultados (Utracki, 2004) utilizados para calibrar o modelo estiverem errados, o modelo poderia ser facilmente corrigido, através de um novo fator que aumente ou diminua a distância interplanar utilizada para valores considerados aceitáveis. Este, no entanto, não é o caso, como será mostrado na próxima seção, onde a predição do modelo é comparada com dados de densidade obtidos por picnometria.

A Tabela VIII.2 apresenta os d_{001} obtidos por DRX nos experimentos aqui realizados, submetendo amostras de um mesmo tipo de argila a diferentes tempos e

temperaturas de secagem, com o objetivo de conseguir valores interpolados e extrapolados àqueles disponíveis em Utracki (2004). A Figura VIII.5 mostra as curvas de densidade e de percentual de água para estas amostras, calculadas com os modelos propostos.

Tabela VIII.2. Valores calculados (densidade e percentual de água) e experimentais (d_{001})

Descrição	Valores Experimentais		Valores Calculados	
	$2\cdot\theta$	d_{001}	Densidade	H ₂ O
	[°]	[nm]	[g/cm ³]	[%]
Argila atriçada 1700 rpm	4,8672	1,816	2,107	30,14
Argila, in natura, seca à 105 °C	5,6003	1,578	2,273	25,51
Argila atriçada 1700 RPM e seca a 60 °C	5,7024	1,550	2,296	24,92
Argila atriçada 1700 rpm e seca a 80 °C	5,7899	1,526	2,316	24,42
Argila tratada com H ₂ O ₂ e seca a 105 °C	5,9494	1,485	2,352	23,54
Utracki (2004)	-	1,450	2,385	22,75
Argila atriçada 1700 rpm e seca a 110 °C	6,2029	1,425	2,410	22,19
Argila atriçada 1700 rpm e seca a 155 °C	6,6260	1,334	2,506	20,07
Argila atriçada 1700 rpm e seca a 250 °C	8,8003	1,005	2,999	11,34
Utracki (2004)	-	0,940	3,138	9,39
Utracki (2004)	-	0,66	4,03	0,00

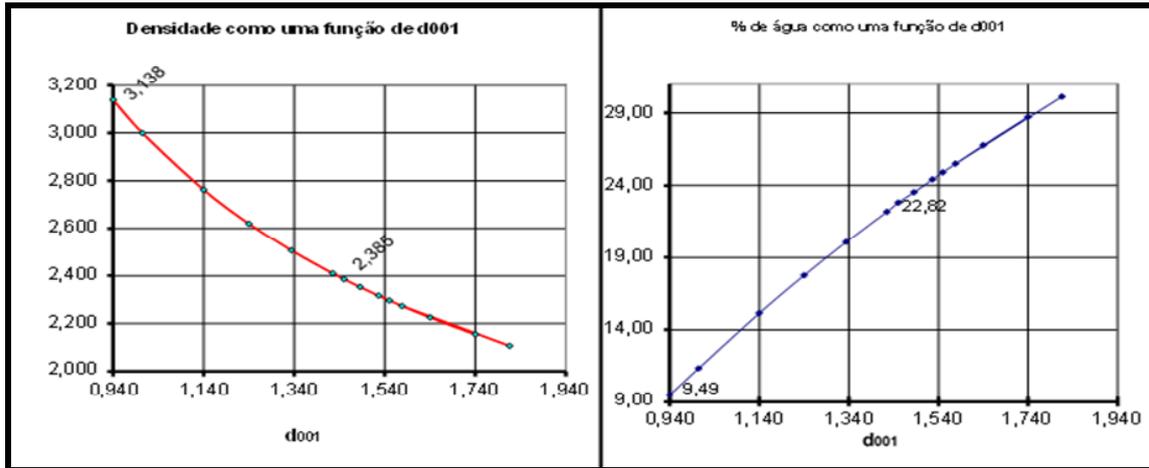


Figura VIII.5. Curvas de densidade e de percentual de água dos valores registrados na Tabela VIII.2.

VIII.3.2. DENSIDADE USANDO PICNOMETRIA

Na Tabela VIII.3 é mostrado um exemplo da determinação da densidade das argilas (por picnometria e utilizando o modelo), para as quais os resultados práticos de separação e/ou seleção de diversas contaminações foram bem sucedidos. Estes fornecem uma ideia da incerteza dos valores obtidos por picnometria, e comprovam a validade dos valores obtidos com o modelo. A diferença entre as amostras cujas densidades foram medidas por picnometria é de 0,002 unidades (0,09%), e da média delas em relação ao cálculo segundo o modelo proposto é menor do que 0,02 unidades (0,75%), o que é um desvio bastante pequeno. Mesmo se for considerado um “valor de densidade transladado”, considerando um valor limiar igual a 2, e calculando os desvios de acordo com a Equação (VIII.13):

$$d = 100 \cdot \frac{(\delta_{argila}^{f_c} - 2) - (\delta_{argila}^{picnometria} - 2)}{\delta_{argila}^{picnometria} - 2} = 100 \cdot \frac{|\delta_{argila}^{f_c} - \delta_{argila}^{picnometria}|}{\delta_{argila}^{picnometria} - 2} \quad (VIII.13)$$

ainda assim os desvios podem ser considerados bastante aceitáveis, sendo de 0,70% entre as duas amostras e de 6,06% entre a média delas e o modelo.

Tabela VIII.3. Exemplo da determinação da densidade das argilas (picnometria e modelo)

Argila cálcica de Vitória da Conquista, elutriada, Coluna 3 Elutriação número 13032207, pH = 3,83 $d_{001} = 1,5813 \text{ nm}$, $2\theta = 5,5888$ Densidade da água a 24,8 °C = 0,9971 Volume do matraz calibrado = 49,92665 ml					
Nº	Massa de argila [g]	Massa de água [g]	Volume de água [ml]	Volume de argila [ml]	Densidade da argila [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
1	5,00135	47,60138	47,73983	2,18682	2,287
2	4,99890	47,60076	47,73920	2,18745	2,285
3	Média				2,286
$\delta_{\text{argila}}^{f_c} [\text{g}/\text{cm}^3] = \frac{(d_{001} - f_c \cdot h_{\text{lamela}}) \cdot \delta_{\text{água}} + f_c \cdot h_{\text{lamela}} \cdot \delta_{\text{lamela}}}{d_{001}}$					2,269

Na Tabela VIII.4 é registrado o resultado da calibração de um matraz aforado de 50 ml, usado como picnômetro no exemplo da Tabela VIII.3. O objetivo desta calibração não é avaliar a qualidade do matraz, mas sim conhecer o seu verdadeiro volume para calcular posteriormente, como mostrado na Tabela VIII.3, a densidade da argila.

Tabela VIII.4. Exemplo de calibração dos matrizes aforados usados

Massa do matraz [g]	Massa do matraz com água [g]	Massa de água no matraz [g]	Temperatura [°C]	Densidade da água [g/cm^3]	Volume de água [ml]
43,8467	93,6151	49,76836	25,8	0,99683	49,92665

O modelo proposto encontra valores compatíveis com os da literatura, que se refere a uma argila sódica, no entanto a argila cálcica apresentou valores levemente diferentes (diferença de 0,75%), como mostrado na Tabela VIII.3, que compara o valor obtido com o modelo ($2,269 \text{ g}/\text{cm}^3$) e o determinado em forma experimental por picnometria ($2,286 \text{ g}/\text{cm}^3$) na mesma argila do modelo, depois de purificada por elutriação e transformada em cálcica. A comprovação prática de que este desvio apresentado pela argila cálcica é aceitável é o fato de que o modelo tem sido utilizado

com sucesso para determinar, com sucesso, as condições operacionais da elutriação de argilas policatiônicas, sem a necessidade de transformá-las em sódicas.

Os modelos propostos com a estimativa da espessura das lamelas e sua posterior correção pelo fator f_c mostraram coerência com os resultados encontrados na literatura aberta para valores que oscilam entre d_{001} igual a 1,450 nm (densidade = 2,385 g/cm³) e 0,940 nm (densidade = 3,138 g/cm³). Os valores extrapolados podem apresentar maior incerteza, à medida que se afastam destes limites. No caso em que as galerias diminuem seu d_{001} , ou seja, para galerias menores do que 0,277 nm, algumas impurezas terão a possibilidade de pilarizar as lamelas tactoidais, e até os diâmetros dos próprios cátions podem não estar permitindo aproximações maiores das lamelas no seu empilhamento. Como consequência, o valor da água em equilíbrio com estes cátions deixa de estar relacionada com o valor de d_{001} encontrado. No entanto, isto não poderá acontecer na elutriação, como já mencionado anteriormente, dado que as argilas estão em suspensões diluídas. Já para valores de d_{001} maiores do que 1,450 nm, ou seja, galerias maiores do que 0,787 nm, poderão ocorrer agregações não tactoidais, dos tipos aresta-face ou aresta-aresta, como as comentadas na literatura (Utracki, 2004; Qian *et al.*, 2000; Okamoto *et al.*, 2001), até uma situação extrema de esfoliação total, onde a d_{001} desaparece, anulando a aplicabilidade do modelo proposto. O recurso que restará para estes casos é usar a mesma regra das misturas do modelo anterior, aplicada neste caso ao volume obtido no enchimento de Foster, conforme mostrado anteriormente.

VIII.3.3. DENSIDADE USANDO O VOLUME DE FOSTER

Na Figura VIII.6, à esquerda, se visualiza o valor de Foster para a forma cálcica de uma bentonita purificada por elutriação, que apresenta um valor de 6,0 cm³, o que resulta em uma densidade igual a 1,248 g/cm³ se aplicada a metodologia apresentada anteriormente. A proveta da direita apresenta a mesma argila, agora sodificada, na qual o volume ocupado pela suspensão é de 36 cm³ e a densidade resulta em 1,039 g/cm³. A Figura VIII.7 mostra, para uma argila sódica em forma industrial sem purificar por elutriação, a existência de colóides no líquido sobrenadante à suspensão.



Figura VIII.6. Diferença volumétrica de uma mesma argila (o volume aumentou seis vezes, ou seja, 500%): a da esquerda na sua forma alcalina terrosa (6 ml, densidade $1,248 \text{ g/cm}^3$); e a direita na sua forma sódica (36 ml, densidade $1,039 \text{ g/cm}^3$).

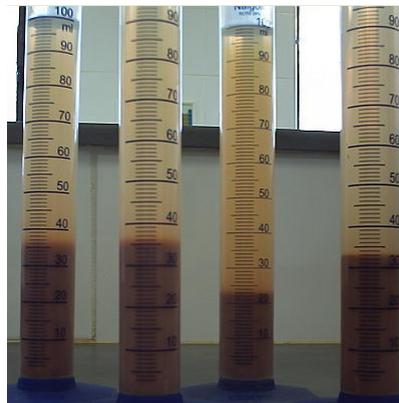


Figura VIII.7. Existência de colóides no líquido sobrenadante à suspensão: argila sódica em forma industrial, sem purificar por elutriação.

Na elutriação é possível obter o valor de Foster usando o volume ocupado pela suspensão nas colunas. Neste caso é necessário quantificar a massa de argila dentro da coluna (por exemplo, na coluna “CR3”, ver Capítulo IX), o que se faz subtraindo da massa usada a massa retida nas colunas anteriores, “CR1” e “CR2”, e na posterior, “CR4”.

A Figura VIII.8, à esquerda, representa a coluna “CR3” na situação onde uma massa de 75 g de argila em situação de escoamento (vazão de $370 \text{ cm}^3/\text{min}$) ocupa 6920 cm^3 , o que equivale a um valor de Foster de $185 \text{ cm}^3/2\text{g}$. Neste caso, a suspensão alcança uma altura constante e mostra o líquido sobrenadante totalmente transparente, indício de finalização da separação. À direita é apresentada a mesma coluna, neste caso com o fluxo interrompido e um repouso de 24 horas, e a suspensão mostra uma contração volumétrica por acomodação das partículas. O volume total que ocupa a suspensão é de $1306,10 \text{ cm}^3$, o que representa um valor de Foster de $34,8 \text{ cm}^3/2\text{g}$, valor

inferior ao encontrado na proveta (Tabela VIII.5). Santos *et al.* (2005) relatam a experiência de que o método original de Foster (um grama em proveta de cinquenta cm^3) fornece resultados mais altos do que o método da norma CETEM-058 (ABIFFA, 1997). Fenômeno semelhante poderia ter acontecido com a coluna, já que ela que envolve uma massa muito superior às análises das normas, embora o valor encontrado para a densidade, que é o parâmetro que interessa aqui, tenha sido de $1,040 \text{ g/cm}^3$, valor muito próximo ao valor de $1,039 \text{ g/cm}^3$ encontrado com a proveta.

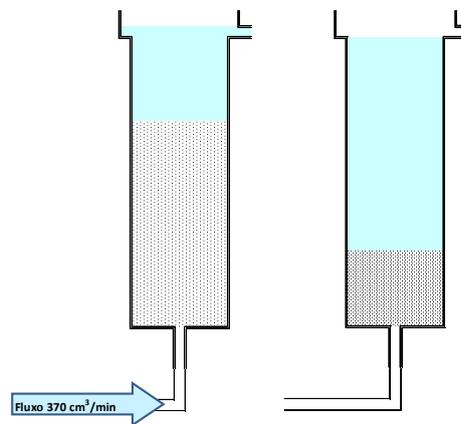


Figura VIII.8. Representação da terceira coluna da planta piloto PROTEC, “CR3” (ver Capítulo IX): à esquerda, a suspensão ainda com o fluxo de água; à direita, com o fluxo interrompido e com um repouso de 24 horas.

Tabela VIII.5. Dados para densidade usando o volume de Foster (Figura VIII.8)

Col. 3 Argila 75 g com fluxo			Col. 3 Argila 75 g sem fluxo 24 hs de repouso		
Falso Foster	184,5	$\text{cm}^3/2\text{g}$	Foster CR3	34,8	$\text{cm}^3/2\text{g}$
Coluna	CR 3	-	Coluna	CR 3	-
Diâmetro	11,40	cm	Diâmetro	11,40	cm
Área	102,07	cm^2	Área	102,07	cm^2
Altura	65	cm	Altura	10	cm
Vol.	6634,57	cm^3	Vol.	1020,70	cm^3
Vol. Sub. Col.	285,40	cm^3	Vol. Sub.Col.	285,40	cm^3
Vol.Total	6919,97	cm^3	Vol.Total	1306,10	cm^3
Vazão	370	cm^3/min	Densidade	1,040	g/cm^3

VIII.4. CONCLUSÕES

O presente trabalho propôs um modelo simples para calcular a densidade dos diferentes estados de hidratação de argilas *in natura* na condição tactoidal. Os resultados do modelo proposto estão dentro do esperado como ferramenta de estimação da densidade dos tactóides para utilização em suspensões e elutriações de argilas bentoníticas. A utilização do modelo proposto tem mostrado uma significativa economia de tempo com a possibilidade de calcular a densidade de partículas na situação de operação do processo. Com a ajuda do modelo é possível calcular o tamanho médio das partículas que se quer arrastar na elutriação, substituindo a densidade na equação de Stokes modificada. Já para as partículas de impurezas, como suas densidades permanecerão constantes durante todo o processo de elutriação, a equação de Stokes também pode ser usada para definir um fluxo que as retenha em colunas diferentes daquela escolhida para a esmectita. A capacidade de gelificação que estas argilas têm, e que tem maior manifestação quanto mais sódica for a argila, requer que se tenha cuidado na concentração da suspensão na coluna, para evitar transporte indevido de partículas pelo efeito da aglomeração (fluxo empistonado particulado), o que pode fazer com que a elutriação fracasse como método de seleção e purificação.

As densidades encontradas nos três métodos avaliados representam ferramentas úteis para definir as condições de operação adequadas para a separação, e os resultados obtidos mostram a eficiência do processo.

De qualquer forma as medições volumétricas no método de Foster devem ser melhoradas, em especial nas colunas, já que o volume da suspensão se mede pela altura do cilindro, o que realmente introduz incertezas ao método. Um outro detalhe a ser melhorado é a quantificação das massa da suspensão, já que a coleta dos retidos nas colunas “CR1”, “CR2” e “CR4” também apresenta incertezas. Esta quantificação poderia ser feita provavelmente por algum método instrumental reológico ou por absorciometria ou reflexão (nefelometria, turbidimetria, entre outros).

O modelo proposto permite ainda, em forma indireta e limitada ao estado tactoidal, já que no modelo aplicado a Foster d_{001} pode não existir, estimar este parâmetro, ou ainda o percentual de água da esmectita.

VIII.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIFFA, “NORMA CEMP-058 - Bentonitas para fundição: determinação do inchamento; método de ensaio”, ASOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDUSTRIAS DE FUNDIÇÃO DE FERRO E AÇO (ABIFFA), (1997).
- Foster, M. D. “The Relation between composition and swelling in clays”, *Clays and Clay Minerals* **3**, 205-220 (1954).
- Grim, R. E. “Clay Mineralogy”, McGraw-Hill: New York (1968).
- ICDD, www.icdd.com, *International Centre for Diffraction Data*, (1996).
- Okamoto, M.; Nam, P. H.; Maiti, P.; Kotaka, T.; Hasegawa, N.; Usuki, A. “A house of cards structure in polypropylene/clay nanocomposites under elongational flow”, *Nanoletters* **1**, 295-298 (2001).
- Perry, J. H. “Manual del ingeniero químico”, Tomo 1, TEHA, México (1958).
- Picard, M. D. “Wilbur Clinton Knight: Portrait of a pioneer geologist in Wyoming”, *Rocky Mountain Geo.* **46**, 101-109 (2011).
- Qian, X.F.; Zhang, X. M.; Wang, C.; Xie, Y.; Qian, Y. T. “Solvothermal preparation of nanocrystalline tin chalcogenide”, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 415-417 (2000).
- Santos, P. S. “Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras”, Edgard Blücher Ltda.: São Paulo (1975).
- Santos, P. S. “Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras”, Edgard Blücher Ltda.: São Paulo (1989).
- Santos, P. S.; Hanna, R. A.; Lage, M.; Coelho, A. C. V. “Considerações Sobre o Inchamento de Bentonita Sódica em Água”, 12º CONAF (Congresso Nacional de Fundição, (2005).
- Utracki, L. A. “Clay-containing polymeric nanocomposites”, RAPRA Technology: Shawbury: UK (2004).
- Utracki, L. A.; Broughton, B.; Gonzales-Rojano, N.; Carvalho, L. H.; Achete, C. A. “Clay for polymeric nanocomposites”, *Polym. Eng. Sci.* **51**, 559-572 (2011).
- Valenzuela Diaz, F. R. “Preparação a nível de laboratorio de algumas argilas esmectíticas organofílicas”, *Tese de Doutorado*, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade São Paulo, São Paulo-SP, 256p., (1994).
- Zanini, A. E. “Purificação e organofilização de argilas bentonitas para uso em nanocompósitos poliméricos”, *Dissertação de Mestrado*, PPG-Cemat/ Universidade Federal de Campina Grande, Brasil (2008).

CAPÍTULO IX

Capítulo IX. Elutriação Matricial Iterativa

RESUMO

O presente texto refere-se ao detalhamento de um processo geral de seleção, purificação e modificação físico-química de sistemas particulados via “elutriação matricial iterativa”, que visa gerar produtos aperfeiçoados, e compreende a seleção, purificação e modificação físico-química de qualquer sistema particulado em função de algumas propriedades específicas, tais como tamanho das partículas, área superficial e densidade, entre outras. Mais especificamente este trabalho se refere a seleção, purificação e modificação físico-química de argilominerais visando a produção de nanocompósitos a partir de argilas do grupo das esmectitas. A proposta encontra-se protegida por depósito de patente nacional sob protocolo BR102013016298-1. O objetivo deste trabalho é estudar formas de purificação e posterior modificação destas argilas que garantam o uso específico em forma industrial, sendo proposto, desenvolvido e aplicado um método de separação das frações de argilas expansíveis por elutriação baseado na lei de Stokes. A inovação tecnológica compreende um novo processo baseado na aplicação de um fluxo (com ou sem contrafluxo) de um fluido (de natureza líquida ou gasosa), com adição ou não de outros componentes (agentes tensoativos iônicos, não iônicos ou mistura de ambos), no qual as partículas devem decantar ou ser arrastadas segundo a lei de Stokes, adaptada para a geometria do sistema, aplicado em colunas conectadas numa disposição matricial e iterativa. Este tratamento permite, por exemplo, uma modificação na densidade do sistema particulado em consequência da intercalação do agente entre as lamelas do mineral, ao mesmo tempo que ocorre uma seleção granulométrica em função do fluxo do solvente utilizado (aquoso ou não, orgânico ou não), modificando inclusive a superfície do material em análise. Como resultado podem ser obtidos produtos acabados com características aperfeiçoadas de qualidade superior, inclusive em escala nanométrica, a partir de processos de absorção-adsorção provenientes do sistema de elutriação matricial iterativa. Em particular este processo propicia a pilarização de argilas.

O processo consiste de um dispositivo matricial iterativo de “colunas-reatores” (CR) onde as propriedades físico-químicas desejadas podem ser alcançadas a partir do

tipo de fluido utilizado, fluxos, controles específicos de temperatura, e/ou pressão, e/ou pH, em um ou mais CR, e a utilização (e suas quantidades) ou não de aditivos nos sistemas particulados. A escolha destas variáveis adequadas ao sistema particulado em análise e de um sistema elutriador matricial iterativo apropriado pode permitir a obtenção de produtos selecionados, purificados e modificados com qualidade, características e propriedades superiores, incluindo nanocompósitos. Do ponto de vista do sistema elutriador matricial em si, cada CR pode ser diferenciado em termos dos diâmetros e alturas das colunas, dos tipos de materiais (tubos metálicos, cerâmicos/vítreos, poliméricos ou ainda compósitos), do controle de fluxo, podendo ainda existir em determinados CR sistemas específicos de aquecimento ou mesmo de controle de pressão, ou de pH, entre outros sensores. Pode haver ainda o acoplamento ou não de sistemas de adição de componentes, agitação mecânica, ultrassom, dentre outros, além das múltiplas possibilidades de disposição e combinação das colunas.

Foram também realizadas análises de difração de raios X dos compostos elutriados e dos resíduos separados. O trabalho realizado e os resultados obtidos viabilizaram a possibilidade de construção de uma planta piloto com diversas aplicabilidades possíveis para novos materiais, incluindo argilas bentoníticas baianas, em uma proposta de processo industrial. As vantagens deste novo desenvolvimento, dispendo CR em forma matricial iterativa são claramente superiores aos dispositivos parciais já aplicados em outros trabalhos, que necessitam de etapas distintas e isoladas, muitas delas onerando o processamento e conseqüentemente o custo do produto final, sendo ainda algumas inviáveis para aplicação industrial em larga escala.

PALAVRAS-CHAVE

Elutriação matricial, elutriação iterativa, argilominerais, nanocompósitos, purificação, seleção, lei de Stokes.

IX.1. INTRODUÇÃO

O processo de elutriação é secular, pois se refere a um processo básico de separação em operações físico-químicas. Até onde se conhece, a primeira publicação sobre a técnica de elutriação, envolvendo apenas uma coluna, se deve a Schulze em meados do século XIX (Schulze, 1839), que procurou separar sedimentos particulados originários do solo. Em muitos países este processo é aplicado a sistemas particulados usando costumeiramente o ar como fluido (Stebbins, 1927), e também é conhecido como hidroseparação. Em trabalhos mais recentes a proposta tem sido efetivar um fluxo de ar pulsado (Crowe & Peirce, 1988). Desde a década de 1920 utiliza-se o procedimento experimental de elutriação para seleção, modificação e purificação, particularmente de argilas (Schurecht, 1920, 1921).

A técnica de elutriação tem sido aplicada a materiais inorgânicos, especialmente em argilas, também recentemente (Zanini, 2008). De fato, desde a década de 1920 utiliza-se deste procedimento experimental para seleção e purificação de argilas (Schurecht, 1920, 1921), que é baseada na lei de Stokes (Stokes, 1851), que determina a velocidade terminal de decantação de uma partícula em um meio viscoso.

As argilas em geral, e as bentoníticas em particular, têm ocupado espaços importantes em diferentes tipos de indústrias, e as suas propriedades específicas fazem com que, a cada dia, a diversidade de seu uso seja incrementada (Ray & Okamoto, 2003; Coelho *et al.*, 2007). Estas propriedades resultam dos diversos grupos de argilominerais que as constituem. Seus retículos cristalinos, suas diversas composições químicas, suas possibilidades de substituição isomórfica, que permitem a modificação catiônica e sua organofilização, aumentam o grau de aplicabilidade (Coelho *et al.*, 2007). Além disso, suas características naturais de baixa granulometria, sem necessidade de moagem, proporcionam áreas específicas de valores significativos, alcançando uma grande capacidade de interação física, química e, conseqüentemente, catalítica, pois apresenta alta superfície de contato. A dispersão em água ou diversos solventes – *i.e.*, alto poder de inchamento (Okamoto *et al.*, 2001), e as características reológicas resultantes, somadas ao fato de serem facilmente extraíveis e de baixo custo, justificam as tendências da demanda mundial.

Os argilominerais têm sido extensivamente estudados, em particular a fase montmorilonita, não apenas em relação à sua abundância como também devido à sua capacidade de expansão lamelar, intercalada, ou mesmo delaminada em água. A

estrutura nanométrica destes argilominerais consiste de folhelhos tetraédricos de sílica intercalados por uma lâmina central octaédrica de óxido de alumínio/ magnésio (ou outro metal) de espessura próxima a 1 nm, largura da ordem de 200 nm e espaçamento médio também por volta de 1 nm. O espaço interlamelar é ocupado por cátions trocáveis, tipicamente íons bivalentes e trivalentes, e o tratamento para incorporar compósitos compreende a substituição destes íons multivalentes por íons monovalentes como por exemplo Li^+ , Na^+ ou H^+ . A literatura existente relacionada ao tema da seleção, purificação e modificação apresenta, em geral, propostas ineficientes qualitativa e/ou quantitativamente. Ora são soluções em escala de laboratório (com uso demasiado de centrífugas, agitação mecânica, ultrassom, controle de pH, controle de temperatura, entre outros), ora são soluções restritas a argilominerais (em sua maioria), visando a incorporação de substâncias entre suas lamelas, com a preponderância de tratamentos químicos, de forma separada dos tratamentos físicos.

Um dos processos propostos encontra-se em Clarey *et al.* (2000), onde os resultados de distribuição granulométrica apresentados são em sua maioria bimodais (em parte devido ao uso de hidrociclones durante o processo), algo que não é tão interessante para aplicações industriais. Além disso, o processo descrito em Clarey *et al.* (2000) apresenta uma outra dificuldade industrial, que é a necessidade da centrifugação do material em suas etapas finais.

O processo descrito em Teixeira Neto *et al.* (2006) visa a obtenção de argilominerais organofílicas para a produção de nanocompósitos poliméricos e novos argilominerais mediante o tratamento com um ou mais tensoativos iônicos, não iônicos ou mistura de ambos, permitindo assim um aumento na densidade de empacotamento dos tensoativos adsorvidos às estruturas lamelares dos argilominerais e, conseqüentemente, apresentando propriedades de caráter hidrofóbico mais pronunciado do que as argilas comerciais. Este trabalho restringe-se ao uso de alguns tensoativos e a separação pode ser considerada praticamente apenas por rota química.

No método descrito em Oliveira Jr. *et al.* (2006), argilominerais são submetidos a um tratamento químico em solvente no qual ocorre um aumento da distância interlamelar basal em consequência da intercalação de aminoalquisilano, sendo necessária uma agitação mecânica para obtenção das melhores propriedades. Portanto, o método é restrito a um único grupo de intercalação, e não há separação física. Parte deste trabalho, bem como procedimentos similares, está publicada também em Oliveira Júnior (2006).

Yang *et al.* (2007) sugerem a intercalação a partir de uma emulsão de partículas elastoméricas, visando a modificação de certos argilominerais para a formação de nanocompósitos. No entanto, este procedimento apresenta algumas desvantagens, como a necessidade de controle do pH e a necessidade de que os materiais estejam parcialmente esfoliados e dispersos.

Em vista do exposto, propõe-se aqui um sistema de elutriação matricial iterativa, composto de (m,n) “colunas-reactores” (CR), compreendendo a seleção, purificação e modificação físico-química de sistemas particulados. Embora tradicional, a técnica de elutriação é uma das poucas em que se pode associar grande escala com qualidade, projetando tais sistemas de forma que as colunas sirvam também de reatores (químicos) na linha de processamento dos materiais. Assim, é possível selecionar, purificar e modificar, utilizando simultaneamente princípios físicos e químicos de purificação e modificação, quantidades em escala industrial (*i.e.*, até toneladas) de materiais com propriedades nanométricas, o que consiste em um dos objetivos principais das indústrias modernas. A novidade da proposta compreende a sua clareza, originalidade (o método geral proposto difere significativamente de qualquer outra prática existente) e aplicabilidade, exemplificada em um sistema simples, envolvendo argilominerais selecionados, purificados e modificados até sua escala nanométrica. No processo aqui proposto há aspectos bastante significativos de seleção, purificação e modificação efetivadas em sistemas particulados visando soluções industriais em larga escala, e não apenas em escala de laboratório, podendo significar uma alternativa importante para diversos métodos e processos que se utilizam de complexas etapas (que dificultam ou mesmo inviabilizam a sua aplicação em escala industrial, além de encarecer o produto final), muitas delas em operações distintas e isoladas, realizando trocas iônicas, controle ou mudanças de pH, emulsões, secagens, centrifugações, agitações mecânicas, aplicação de ultrassons, entre outras, que podem ser substituídas por um sistema matricial de colunas-reactores iterativos onde muitas destas reações e aplicações são feitas *in situ*, determinadas pelos fluxos e tipo de fluidos utilizados. Neste sentido, um aspecto particularmente significativo da proposta compreende reações físico-químicas efetivadas em forma matricial e iterativa, e não em separado, como em geral ocorrem em operações similares, visando a produção, por exemplo, de nanocompósitos.

O sistema aqui proposto é baseado na aplicação de um fluxo de um fluido no qual as partículas estão decantando ou sendo arrastadas segundo a lei de Stokes (Stokes, 1851) e trata mais especificamente de seleção, purificação e modificação físico-química

de argilominerais da família dos filossilicatos, visando a produção de nanocompósitos a partir de argilas do grupo das esmectitas. O processo de seleção, purificação e modificação é feito mediante tratamento em leito fluidizado com fluidos em fluxo (com ou sem contrafluxo) aplicado via elutriação em colunas conectadas numa disposição matricial (e iterativa), podendo este fluido (gasoso ou líquido, aquoso ou mesmo (in)orgânico, contando com agentes tensoativos iônicos, não iônicos ou mistura de ambos) conter aditivos ou não. Este tratamento permite, por exemplo, uma modificação na densidade do sistema particulado em consequência da intercalação do agente entre as lamelas do mineral, sendo ainda possível a seleção, purificação e modificação com o decréscimo de impurezas como quartzo e matéria orgânica, além do incremento em sua distância interplanar basal/ interlamelar, em consequência de modificação físico-química, ao mesmo tempo que ocorre uma seleção granulométrica em função do fluxo do solvente utilizado, modificando inclusive a superfície do material em análise. Como resultado, são obtidos produtos acabados com características aperfeiçoadas a partir de processos de absorção-adsorção provenientes do sistema de elutriação matricial iterativa: por exemplo, a argila purificada e modificada poderá apresentar, além de maior espaçamento basal, melhorias em outras propriedades estruturais e térmicas. Em particular tal processo propicia a pilarização de argilas.

Especificamente em relação às dificuldades apontadas anteriormente para os métodos disponíveis, o sistema aqui proposto, como será visto adiante em um dos exemplos mostrados nos resultados, pode superar a dificuldade da bimodalidade observada em Clarey *et al.* (2000), utilizando uma distribuição matricial de elutriadores, pois o regime pode passar de turbulento na(s) primeira(s) coluna(s) a praticamente laminar nas últimas. Outra dificuldade, a necessidade da centrifugação [por sinal, muito comum na literatura: ver Clarey *et al.* (2000); Crowe & Peirce (1988); Teixeira Neto *et al.* (2006); Oliveira Jr. *et al.* (2006); Yang *et al.* (2007)], também é superada no presente trabalho, sendo, por outro lado, alcançada uma qualidade de argila similar e/ou até mesmo superior aos melhores níveis relatados na literatura. Além disso, a presente proposta pode compreender a aplicação de tensoativos durante a seleção, purificação e modificação, envolvendo transformações físico-químicas no sistema matricial iterativo de (m,n) CR. E, em contraponto à dificuldade descrita para o método de Oliveira Júnior (2006), ela pode compreender mais de uma intercalação, em um processo em paralelo a outro, ambos ocorrendo em série, numa disposição matricial iterativa, contando com separação física governada pela lei de Stokes e reações químicas referentes a uma ou

mais colunas. Além disso, os sistemas particulados podem ser esfoliados e dispersos *in situ* em função dos fluidos e fluxos utilizados e do controle do pH implementado, em um único elemento CR, em uma mesma coluna, ou ainda em várias linhas e colunas.

O sistema matricial proposto pode efetivar transformações coluna a coluna, linha a linha, entre colunas e linhas, selecionando, purificando, e modificando fisicamente, considerando ainda que cada coluna compreende também um reator químico. Em resumo, o processo desta invenção, cujo pedido de patente foi efetivado sob número de protocolo BR102013016298-1, difere significativamente de qualquer outra prática conhecida, podendo inclusive resultar em novos produtos após uma seleção, purificação e modificação apropriadas. São apresentados a seguir resultados que demonstram claramente a eficiência do sistema proposto, que, pelo fato de ser bastante geral, pode ter ainda a sua aplicação generalizada como solução para diversas e complexas demandas industriais, onde casos específicos e pouco complexos poderão levar a sistemas simples de elutriadores em série compostos de poucas colunas. Além disso, o sistema proposto utiliza componentes e uma estrutura de relativo baixo custo e mínimo potencial poluente, pois consiste apenas em CR em uma distribuição matricial, e o sistema poderá ser fechado, isto é, pode viabilizar a reutilização do(s) fluido(s) durante o processo. Assim, tendo em vista o exposto, a presente proposta tem como objetivo prover um processo geral de seleção, purificação e modificação físico-química de sistemas particulados via “elutriação matricial iterativa”, gerando produtos aperfeiçoados, e compreende a seleção, purificação e modificação físico-química de qualquer sistema particulado em função de suas propriedades específicas a serem aperfeiçoadas, tais como tamanho das partículas, área superficial e densidade, entre outras.

IX.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E CONCEITUAIS DO DESENVOLVIMENTO

O presente desenvolvimento se refere a um processo que propicia a seleção, purificação e modificação físico-química de sistemas particulados em um sistema de “colunas-reatores” (CR) integradas em uma disposição matricial sob um fluido, denominado elutriador matricial iterativo, resultando em produtos acabados com propriedades físico-químicas aperfeiçoadas e características superiores. A Figura IX.1 ilustra um sistema de 2 linhas e 4 colunas.

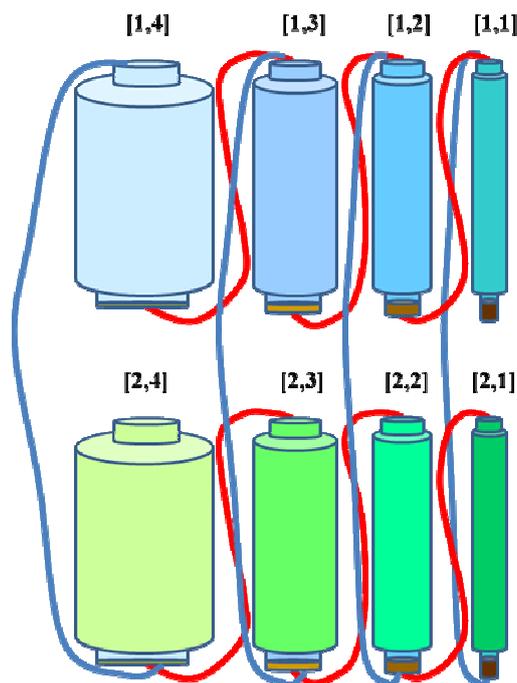


Figura IX.1. Esquema de um sistema matricial iterativo do tipo $(m,n) = (2,4)$, isto é, com 2 linhas de CR acoplados em 4 colunas, identificadas individualmente pela notação [1,1], [1,2], [1,3], etc.

O tipo de sistema particulado, sua pureza e seu pré-tratamento constituem algumas das principais variáveis que influenciam as propriedades dos compostos resultantes, principalmente se estas forem nanoestruturas. A propósito, a inovação tecnológica compreende o uso de um fluido no qual as partículas estão decantando ou sendo arrastadas segundo a lei de Stokes, adaptada para a geometria real do sistema. A vazão constante possui diferentes velocidades, devido aos diferentes diâmetros das colunas-reatores, o que permite a separação de partículas diferentes em função da iteração das CR dispostas em forma sequencial. As CR são geralmente bi-diametraes, com o que se consegue diferentes valores de números de Reynolds (Re) (Reynolds, 1883), mais altos na parte inferior das CR, o que significa uma diminuição no consumo de energia de agitação do fluido antes dele ingressar no “volume de separação” (VS). No entanto, se necessário as CR poderão ter sistemas de agitação acoplados, por exemplo aplicando ultrassom.

Como já mencionado anteriormente, os processos, métodos e procedimentos disponíveis na literatura para a seleção, purificação e modificação de sistemas particulados apresentam, via de regra, alguma ineficiência, seja do ponto de vista

qualitativo ou quantitativo (Clarey *et al.*, 2000; Crowe & Peirce, 1988; Teixeira Neto *et al.*, 2006; Oliveira Jr. *et al.*, 2006; Yang *et al.* 2007; Zanini, 2008): ora são soluções em escala de laboratório (isto é, não-industriais, envolvendo, por exemplo, a aplicação de centrífugas ou mesmo ultrassons no processo, e viável apenas para uma quantidade de material processado em termos de gramas ou poucos quilos, e não toneladas); ora são restritas a argilominerais (em sua maioria), visando a incorporação de substâncias entre suas lamelas. Um dos principais obstáculos na obtenção de métodos para a seleção, purificação e modificação de sistemas particulados está associado a dificuldades de dispersão de pequenas quantidades de uma carga (mineral ou mesmo orgânica) em um determinado fluido. O controle do seu fluxo, a natureza do sistema particulado em si, a inclusão ou não de aditivos ao fluido, o controle de pH visando, por exemplo, a modificação na distância interplanar basal quando se tratam de argilominerais, ou ainda a purificação quando o sistema particulado consiste de fases/ impurezas indesejáveis, ou mesmo o controle da distribuição granulométrica em sistemas não-expansíveis, são variáveis importantes no processo aqui desenvolvido.

Desta forma, a purificação de sistemas particulados compreende uma etapa importante no presente desenvolvimento, quando o intuito consiste na produção de materiais com características superiores. Isto porque a composição de muitos sistemas particulados é em si heterogênea e nem todos os seus constituintes apresentam características necessárias ou desejadas para um determinado tipo de produção: por exemplo, no estado natural as partículas de um determinado sistema podem se encontrar agregadas, o material pode necessitar uma desagregação por métodos mecânicos ou hidrodinâmicos. Além disso, devido à sua natureza e forma de obtenção, no seu estado natural, sistemas particulados são contaminados por impurezas e por outros materiais que podem enfraquecer suas características principais. Neste sentido, o controle do fluxo possibilita, por exemplo, a separação da fase de interesse do sistema particulado em processamento das frações ditas impróprias. Dependendo das aplicações industriais a que se destinam, os sistemas particulados, após sua extração e seleção, necessitam ser modificados, e o presente desenvolvimento permite realizar todas estas modificações, propiciando a seleção e purificação em conjunto em um sistema elutriador em disposição matricial, tratando simultaneamente todas estas etapas (seleção, purificação e modificação) fundamentais na obtenção de produtos de qualidade. Este desenvolvimento inclui também um processo de desagregação em série que não envolve o uso de altas temperaturas e pressões, condições estas que também podem ser

utilizadas se necessário. Por exemplo, argilominerais destinados à manufatura de nanocompósitos poliméricos precisam ser purificados com muito cuidado e estar uniformemente intercalados, e o presente desenvolvimento compreende uma melhoria efetiva em suas principais propriedades físico-químicas (Santos, 1975), conforme exemplificado adiante. A proposta em questão não necessita de solventes orgânicos, tais como tetrabrometo de etano ou bromofórmio, para realizar purificação e modificação, por exemplo de argilominerais, pois o uso destes solventes mostrou ser impróprio, já que estes não só são absorvidos pelas esmectitas como também são de difícil eliminação, além de serem carcinogênicos (Zanini, 2008).

O processo de elutriação consiste em separar partículas mais finas e mais leves das mais grossas e pesadas em uma mistura, por meio de uma corrente ascendente de um fluido, de modo que as partículas mais leves são arrastadas no sentido do fluxo. O sistema segue a lei de Stokes (Stokes, 1851), Equação (IX.4). O princípio da lei estabelece que uma esfera de raio r , imersa em um fluido, está sujeita à atuação de duas forças opostas, a da resistência R , devida à viscosidade do fluido η :

$$R = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot U_t \quad (\text{IX.1})$$

e a da gravidade:

$$F = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \delta_p \cdot g \quad (\text{IX.2})$$

onde δ_p refere-se à densidade da partícula. A força da gravidade é contraposta pelo empuxo I , de acordo com o princípio de Arquimedes:

$$I = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \delta \cdot g \quad (\text{IX.3})$$

onde δ é a densidade do fluido.

Assumindo que a velocidade inicial da esfera é nula, só se verifica movimento quando a força resultante $F-I$ supera a resistência R . A partícula estará, então, sujeita a movimento acelerado, até que a sua velocidade induz no fluido uma resistência que

igual a exatamente a força resultante. A esfera entrará então em velocidade de queda constante (dita velocidade terminal, U_t).

Nas condições acima referidas, a equação que traduz o movimento pode ser expressa como:

$$U_t = g \cdot \frac{\delta_p - \delta}{18 \cdot \eta} \cdot D_p^2 \quad (\text{IX.4})$$

onde as partículas possuem um determinado diâmetro D_p , e estão imersas em um fluido de viscosidade η , sendo $\delta_p - \delta$ a diferença entre as densidades da partícula e do fluido, e g refere-se à constante gravitacional.

A propriedade de enchimento das argilas em meio aquoso, que permite modificar a densidade destes minérios, abre a possibilidade de variar a sua velocidade de decantação em relação a outros minérios que se encontram nas bentonitas, por exemplo impurezas tais como quartzo, caulinita, illita, gibsita, geothita, hematita, magnetita, entre outros, cujas densidades oscilam entre $2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $5,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (em contraposição a valores inferiores a $1,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ da montmorilonita) e não se modificam por hidratação (em contraposição à montmorilonita, cuja densidade se modifica por hidratação). O método empregado permite a separação de diferentes frações de material presentes nas argilas, com dimensões e densidades diferentes. Se as colunas se encontrarem em série, pode-se ainda notar diferenças, por exemplo, de cor entre as suspensões retidas em cada coluna, deixando claro um indicio de composições químicas distintas entre as amostras, como de fato ocorrem no caso de argilominerais (Alves *et al.*, 2012).

A velocidade terminal de decantação das partículas deveria ser calculada pela lei de Stokes, Equação (IX.4). Porém, esta equação pressupõe condições ideais do sistema em estudo, ou seja, as partículas devem ser esferas pequenas e a velocidade de decantação deve ser baixa [(a rigor, o número de Reynolds máximo deveria ser 0,5 (Bird *et al.*, 2004)] para um fluido de extensão infinita, sem paredes que introduzam fricções sobre elas. Porém, garantindo condições de operação mínima, por exemplo, regime laminar, é possível utilizar a lei de Stokes modificada, Equação (IX.5), onde K , ou f_M , é o parâmetro de modificação.

$$U_{t,M} = \frac{f_M}{18} \cdot g \cdot \frac{\delta_p - \delta}{\eta} \cdot D_p^2 = \frac{1}{K} \cdot g \cdot \frac{\delta_p - \delta}{\eta} \cdot D_p^2 \quad (\text{IX.5})$$

Assim, conhecendo todos os parâmetros envolvidos em uma decantação real, e determinando o diâmetro médio das partículas com um aparato apropriado, é possível calcular o valor de K para este sistema experimental (Zanini, 2008). A densidade da suspensão, ou seja, da “argila hidratada” será calculada por uma correlação apropriada (Zanini, 2008). Assim, para o sistema aqui estudado, partículas de montmorilonita sódica foram separadas em diferentes velocidades, e os diâmetros médios foram determinados com um granulômetro a *laser* (Malvern Mastersizer 2000) para encontrar o valor de K da lei de Stokes no sistema real aqui estudado, de acordo com a Equação (IX.6):

$$K = g \cdot \frac{\delta_p - \delta}{U_{t,M} \cdot \eta} \cdot D_p^2 \quad (\text{IX.6})$$

tendo sido encontrado um valor médio da ordem de $K=3,75$.

No processo de elutriação o fluido executa uma ação vetorial “geotrópica negativa” e a partícula uma ação vetorial “geotrópica positiva”. Quando estas ações se igualam, as partículas que reúnam as condições geométricas e de densidades exigidas na Equação (IX.5) ficam estáticas [Equação (IX.7)]:

$$U_{t,M} = V_f \quad (\text{IX.7})$$

onde V_f é a velocidade do fluido. Pequenas diferenças nos valores resultantes destas ações quebrarão este equilíbrio, provocando a decantação da partícula se $U_{t,M} > V_f$, ou o arrasto da mesma se $U_{t,M} < V_f$, o que resulta em uma ação de separação das partículas arrastadas.

O número de Reynolds para um fluido circulando por uma das colunas aqui consideradas (CR) é dado pela Equação (IX.8):

$$R_e = \frac{D_{CR} \cdot \delta \cdot V_f}{\eta} \quad (\text{IX.8})$$

Portanto, a partir desta equação é possível explicitar a velocidade do fluido no sistema aqui estudado, que é dada pela Equação (IX.9):

$$V_f = \frac{R_e \cdot \eta}{D_{CR} \cdot \delta} \quad (\text{IX.9})$$

Desta forma, a condição de equilíbrio indicada na Equação (IX.7) pode então ser expressa na forma da Equação (IX.10):

$$\frac{R_e \cdot \eta}{D_{CR} \cdot \delta} = \frac{1}{K} \cdot g \cdot \frac{\delta_p - \delta}{\eta} \cdot D_p^2 \quad (\text{IX.10})$$

Tendo em vista a restrição da validade da lei de Stokes para baixos valores de Reynolds, a partir desta equação é possível especificar um valor de R_e adequado para a operação da coluna para a separação de partículas com um diâmetro D_p especificado, e definir uma equação de projeto para o diâmetro da coluna, Equação (IX.11):

$$D_{CR} = K \cdot \frac{R_e}{D_p^2} \cdot \frac{\eta^2 \cdot (\delta_p - \delta)}{g \cdot \delta} \quad (\text{IX.11})$$

IX.3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente desenvolvimento contempla um processo onde o “volume de separação” (VS) de cada CR deve permitir um tempo de residência das partículas suficiente e necessário para conseguir eficiência na separação segundo o modelo proposto. A circulação do fluido nas CR acontece no sentido inverso da ação gravitacional de decantação, motivo pelo qual o processo unitário de cada CR é definido como uma “elutriação”, constituindo o novo desenvolvimento na forma iterativa que permite a separação de diferentes tipos de partículas segundo as características descritas anteriormente, em diferentes tipologias, segundo o número de CR projetadas para cada sistema particulado específico. Outra particularidade do processo consiste no fato de que CR projetadas para um determinado sistema particulado podem ser usadas para outros com a simples modificação do fluxo do fluido, o que não exige investimentos de

adaptação. Com respeito aos fluidos, estes podem ser líquidos ou mesmo gasosos, o que exige considerações específicas de desenho e projeto para as CR neste último caso, mas o sistema operativo, enquanto conceito de processos unitários, continua o mesmo. Da mesma forma, é possível operar este sistema utilizando também controladores de pressão e temperatura, e neste caso o projeto das CR deve considerar as normas vigentes de calibração e segurança. No caso de fluidos líquidos, existe a possibilidade de uma enorme diversidade dos mesmos, onde a viscosidade e a densidade podem ser selecionadas para melhorar a separação. A densidade dos fluidos poderá ser modificada pela adição de solutos, assim como suas características de ações físico-químicas sobre o sistema particulado, o que pode constituir a eliminação de impurezas solúveis e/ou lavagens ácidas e/ou alcalinas e/ou de ações tensoativas, entre outras. Em sistemas particulados específicos, tais como as argilas e em especial as estruturas esmectíticas nas bentonitas, cujas densidades se modificam com a intercalação do solvente entre as lamelas ou mesmo com a modificação catiônica das mesmas, a inovação desta proposta apresenta amplos recursos de seleção e purificação. A eficiência na separação de partículas poderá ser melhorada ainda se, por exemplo, magnetos anulares dispostos no VS garantirem a retenção de partículas magnéticas, o que poderá ser estendido a ações eletrolíticas se necessário.

Os sistemas particulados submetidos previamente a sistemas de atrição e escrugagem, operações unitárias que evitam a introdução de partículas grandes no processo, entram de forma dosada e contínua na corrente da primeira coluna, que poderá ter o menor diâmetro e na qual uma fração das partículas deverá ser retida, segundo o indicado pelo modelo usado no projeto. Em sequência, outras partículas serão arrastadas para a próxima coluna, onde se produzirá o mesmo processo de separação, de acordo com a velocidade linear do fluido para o diâmetro correspondente. Em forma iterativa o fluido percorrerá um número de N CR_(m,n) ordenadas matricialmente, cada uma delas com diâmetros similares ou diferentes, em escala ascendente, onde a velocidade linear no VS de cada uma será decrescente (se, por exemplo, os diâmetros forem diferentes) e deverá permitir a coleta de diversas partículas com distribuição de tamanho aproximadamente gaussiana e mono-modal, caracterizadas por estruturas cristalinas, composição química e granulometria relacionadas aos parâmetros que definem a velocidade de decantação no modelo matemático usado. A disposição em forma matricial poderá ser *quadrada* ($m = n$), *retangular* ($m \neq n$) ou *linear* (em linha: $m = 1, n = 0$; ou em coluna: $m = 0, n = 1$), dependendo dos tratamentos secundários necessários

antes da secagem das partículas. As Figura IX.1, Figura IX.2 e Figura IX.6 ilustram casos particulares do sistema proposto. Com este posicionamento das CR deverá existir, em cada um dos lados, duas colunas diametralmente equivalentes, o que permitirá controlar a vazão do fluido sem interromper a continuidade do processo. Além disso, o material separado e armazenado numa CR de linha específica $m = x$ poderá ser processado em sentido perpendicular com outro fluido, ou ainda com soluções de reagentes, com o propósito de realizar tratamentos físico-químicos de purificação, intercalação e/ou lavagem diferenciados, entre outros. Desta forma, o avanço por iteração nas diferentes linhas provocará a seleção exigida pela qualidade desejada, e o final de cada coluna matricial definirá um tratamento físico-químico. Uma vez que os sistemas particulados apresentam particularidades, pode ser necessário submeter o material selecionado, purificado e modificado a uma segunda etapa de transformação físico-química. Assim, em seguida, e opcionalmente, o material em forma de pó poderá, por exemplo, ser lavado em filtros rotativos a vácuo, tratado com solvente específico, centrifugado, aplicado ultrassom, controle de pH, entre outros dispositivos. Os fluidos podem ser reciclados através de uma correção prévia da concentração dos reagentes, para serem novamente incorporados ao processo. Assim, caso haja interesse, o dispositivo pode ser projetado na forma de um sistema fechado. Desta forma, os fluidos podem ser totalmente reciclados, já que a última CR não deverá ter transporte de sólidos (ou terá em quantidade mínima).

IX.3.1. MATERIAIS EMPREGADOS

O material utilizado no presente trabalho corresponde à argila nacional encontrada facilmente no mercado, proveniente da jazida “Serra do Vital” em Vitória da Conquista–BA, proveniente da Companhia Brasileira de Bentonita. Mais precisamente corresponde à análise de uma bentonita *in natura* elutriada e seu resíduo. As argilas no seu estado natural (ou forma bruta), como retirada da mina, consistem de aglomerados compactados de forma não-homogênea.

É necessário fazer uma atrição ou escrubagem seguida de peneiramento para evitar que sejam introduzidos na planta de elutriação materiais de diâmetros excessivamente grandes, provocando entupimentos dos tubos e/ou deterioração dos sistemas impulsores. Em geral, qualquer ação desagregante, física ou química, que não modifique nem a estrutura cristalina nem a composição química do sistema a ser elutriado será benéfica a este processo.

Portanto, de modo a desaglomerar e descompactar as partículas de argilas, e para facilitar o processo de elutriação, as amostras foram submetidas a um processo de atrição. Esta operação foi realizada em um desintegrador industrial de alimentos (atriçador mecânico). No Exemplo 1, a argila foi previamente atriçada, colocando-a em um atriçador mecânico inicialmente com um volume de 1 litro de água, submetida a 750 rpm, sendo a argila acrescentada a de forma lenta até a sua completa desagregação. No Exemplo 2, a operação foi realizada com uma velocidade nominal de 1700 rpm para uma suspensão com uma relação de 100 g de argilas para 700 g de água.

Foram preparadas amostras de argila tanto *in natura* quanto modificada (argila sodificada). Detalhes do procedimento estão disponíveis em Zanini (2008). Para esta preparação foram selecionadas cerca de 14 gramas de argila úmida (com 28,4% de teor de umidade), pesada em uma balança analítica (precisão de 0,01g). Em seguida ela foi misturada com 200 ml de água, sendo a mistura levada ao agitador por tempo suficiente até se tornar o mais homogênea possível.

IX.3.2. PROCEDIMENTO DE ELUTRIAÇÃO

O procedimento experimental realizado para se obter as elutriações das amostras foi dividido em cinco etapas:

- i) Primeiro a bomba peristáltica foi ligada (zerada);
- ii) Em seguida foi colocada uma certa quantidade de água filtrada até preencher a porção do diâmetro menor da coluna;
- iii) Logo após a etapa 2 a amostra de argila já preparada foi colocada na coluna utilizando-se de um funil;
- iv) Depois, esperou-se decantar o material por aproximadamente 10 minutos. Enquanto ocorria a decantação, verificou-se o bécquer de retirada de água da bomba peristáltica, deixando-o com 900 ml de água filtrada (este volume foi mantido constante durante a elutriação);
- v) Além disso, dispôs-se um bécquer coletor (2 litros) sob uma balança (descontado o peso do recipiente) já com a mangueira de saída da coluna para ele direcionada.

Após essas etapas deu-se início a elutriação. Após o término da elutriação o fluxo de água foi interrompido, e esperou-se até que as partículas decantassem no fundo

da coluna, para somente então serem coletada a amostra. Depois da coleta das frações do fundo da coluna, as mesmas foram colocadas em pratos para secagem com o auxílio de um ventilador (em condições de pressão e temperatura ambientes) por até dois dias. Em seguida à secagem das amostras, elas foram moídas com almofariz e pistilo, e passadas em peneira ABNT n.º. 100 (abertura de malha de 150 μm) para análises e caracterizações.

IX.3.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

Os tamanhos médios das partículas de argila e sua distribuição nas suspensões elutriadas foram determinados por dispersão de raio laser de He-Ne monocromático com comprimento de onda $\lambda=0,63 \mu\text{m}$ a partir de um granulômetro a *laser*, modelo Malvern Mastersizer 2000 da empresa Cristal, calibrado por padrão de dióxido de titânio e operando com um acessório de circulação Hydro 2000S (A), que não permitiu a decantação da argila. O equipamento iluminou uma célula de medida onde se encontrava o fluido com as partículas. A luz incidente foi difratada pelas partículas em suspensão (conhecido como fenômeno de “difração Fraunhofer”), gerando-se um padrão de difração estável, independente do movimento das partículas. Este padrão de difração foi focado, através de uma lente, para um detector fotoelétrico constituído por um conjunto de detectores individuais de silício. Produziu-se, deste modo, um sinal proporcional à intensidade da luz incidente, o qual, após ser amplificado por um tubo fotomultiplicador, foi transmitido a um computador que registrou o padrão de difração e realizou os cálculos de distribuição de tamanho (Syvitski, 1997). No acessório de circulação utilizado, utilizando água como dispersante, foram adicionadas 400 μl de pirofosfato de sódio (TSPP) a 15% (tensoativo, quelante), produzindo um escurecimento de 14,0%.

Para obter os difratogramas das frações elutriadas, os ensaios de difração de raios-X (DRX) a temperatura ambiente foram realizados em um difratômetro X Shimadzu XRD-6000, utilizando-se radiação CuK_α ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$), tensão de 30 kV e corrente de 15 mA, com 2θ variando de 2 a 60° e velocidade de varredura de 0,025° por passo, com tempo de contagem de 1 segundo por passo. Estas amostras foram colocadas na forma de pó na cavidade do porta-amostras, prensadas até apresentarem uma superfície regular e introduzidas no suporte do goniômetro do difratômetro. Em todos os casos utilizou-se padrão de silício na calibração do equipamento. A interpretação foi

efetuada por comparação com padrões existentes na base de dados PDF2 (ICDD, 1996) em *software* específico do equipamento citado.

IX.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos através da aplicação do desenvolvimento proposto são mostrados aqui através da apresentação de dois estudos de caso ou exemplos, descritos a seguir.

IX.4.1. ESTUDO DE CASO OU EXEMPLO 1

Considere um sistema de elutriação matricial iterativa (m,n) com $m = 0$ linhas e $n = 1$ colunas aplicado a alguns sistemas particulados na forma de argilominerais, conforme mostrado na Figura IX.2.

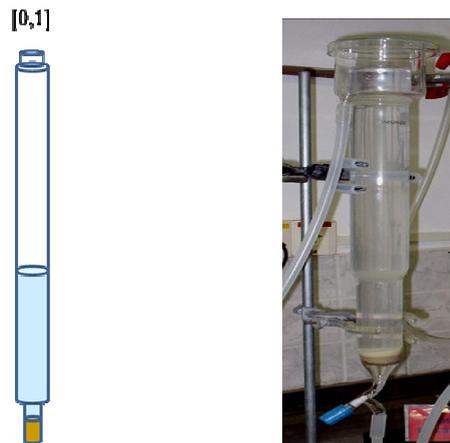


Figura IX.2. Diagrama esquemático (esquerda) de um sistema matricial iterativo simples, do tipo $(m,n) = (0,1)$, isto é, com uma única CR, identificada como elemento $[0,1]$; e uma das colunas projetadas e testadas em laboratório (direita).

O processo de elutriação foi feito seguindo as marcações do seletor da bomba peristáltica (*set-points*) iguais a 10, 55 e 100 para a coluna “maior”, onde a posição do seletor igual a 100 serviu para separar o restante de argila das impurezas. Esse processo de separação foi controlado e medido através da massa recolhida no béquer dividido pelo tempo (medido com um cronômetro), sendo calculado assim a vazão que é medida aproximadamente de 100 em 100 gramas. Procedeu-se assim o cálculo da vazão (em g/min), o que favoreceu a diminuição de erros sistemáticos, conforme apresentado na Tabela IX.1.

Tabela IX.1. Valores experimentais da vazão calibrada na coluna de elutriação, a correspondente velocidade terminal U_t [Equação (IX.4)] e os valores de distribuição de tamanho de partícula obtidos experimentalmente referente aos dados do “Estudo de Caso ou Exemplo 1”: a incerteza na vazão média foi estimada em $\pm 0,50$ g/min; e o erro na velocidade terminal em $\pm 0,00005$ cm/s; símbolo (*) indica medida repetida

N° Amostra	Vazão Média (g/min)	Velocidade Terminal (cm/s)	Diâmetro (micron)
3	15,91	0,01622	5,855
6	16,10	0,01641	5,436
5	16,63	0,01695	5,692
9	19,54	0,01992	4,886
7	20,12	0,02051	5,893
10	20,54	0,02094	6,068
12	61,60	0,06279	6,208
17	90,93	0,09270	8,320
2*	123,80	0,12619	9,837
4	126,09	0,12853	9,702
13	137,80	0,14050	12,639
11	170,95	0,17430	16,989
15	247,23	0,25200	18,283

A alimentação de cada uma das colunas foi feita por uma bomba peristáltica calibrada em vazão mássica, resultante de um procedimento em que o material de saída no topo é recolhido em um béquer e depositado em balança previamente tarada. Todo o processo foi avaliado em função do tempo (uso de um cronômetro). Foram realizadas medições de vazão dentro do limite da coluna maior, permitindo assim valores mínimos (≈ 15 g/min), médios (≈ 125 g/min) e máximos (≈ 215 g/min). Foram observadas reprodutibilidade e linearidade nos resultados obtidos.

Para cada posição do seletor foi realizada a elutriação até que não houvesse mais separação de partículas, ou seja, até que estivesse saindo apenas água da coluna para o béquer coletor. Ainda durante a elutriação foi necessária a troca de béqueres coletores, pois a balança possui um limite de massa. Para o processo de troca de béquer teve-se que vedar a mangueira de saída da coluna, interrompendo assim o processo, e verificar a massa total do béquer. Em seguida um novo béquer vazio foi colocado, a balança foi novamente tarada e a vedação da mangueira foi retirada, dando assim continuidade ao processo.

Após a separação granulométrica das amostras de argilas foi realizada a análise granulométrica (medição da sua distribuição de tamanho), para então verificar a eficiência do método e a perspectiva de organofilização das amostras produzidas. A análise granulométrica, que é fundamental na maior parte dos processos industriais, incluindo materiais cerâmicos, consistiu na determinação das dimensões das partículas das amostras e no tratamento estatístico dessa informação. Basicamente, foram determinadas as dimensões das partículas individuais e estudada a sua distribuição, em base volumétrica ou numérica para cada classe de partícula. A distinção do tamanho de partícula para cada amostra encontra-se exemplificada na Figura IX.3 (em base volumétrica), fornecida pelo aparelho de medição de distribuição granulométrica, sendo assim possível averiguar o tamanho médio das partículas formadas na coluna. Os resultados encontram-se dentro do limite de tamanhos médios de argilas.

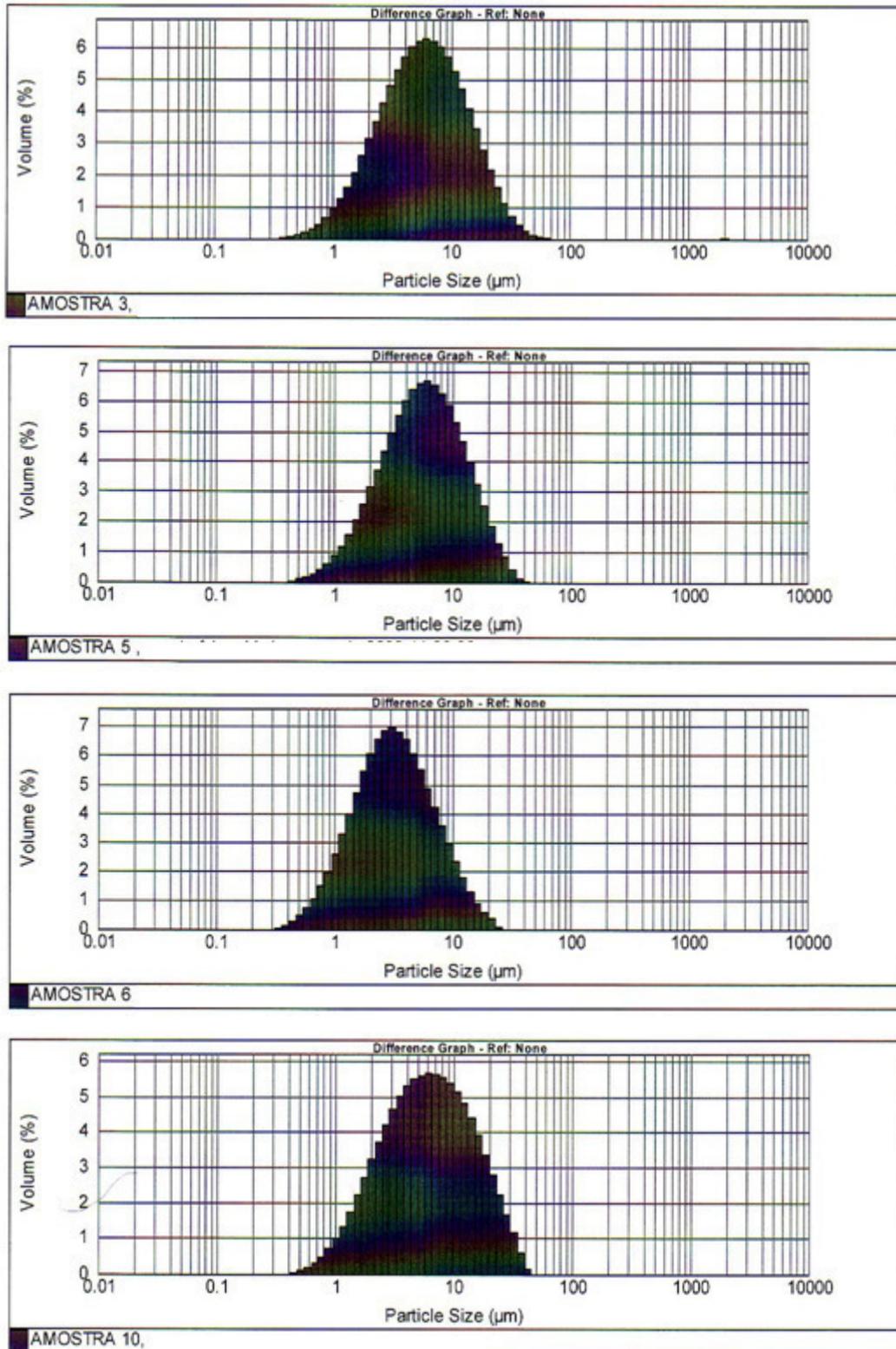


Figura IX.3. Alguns resultados da análise de distribuição granulométrica de amostras de argila (números 3, 5, 6, 10) para vazões médias no elutriador de 15,91, 16,63, 16,1 e 20,54 g/min (margem de erro de aproximadamente $\pm 0,50$ g/min), onde prevaleceram distribuições monomodais para as menores vazões, referentes ao “Estudo de Caso ou Exemplo 1”.

Os valores da distribuição granulométrica da argila mostraram-se bastante razoáveis para as vazões utilizadas na maioria das amostras, ao ser verificado com a lei de Stokes (Zanini, 2008), como por exemplo aqueles mostrados na Figura IX.3. É importante salientar que as vazões escolhidas foram proporcionais à velocidade terminal U_t [Equação (IX.4)], pois a lei de Stokes prevê qual a velocidade do fluido necessária para carregar uma partícula em suspensão, dadas as condições de densidade do fluido, da amostra e viscosidade do meio. Tendo-se em mãos tais parâmetros, verificou-se no início dos trabalhos uma aproximação qualitativa dos resultados com a Lei de Stokes, Equação (IX.4): menores vazões, menores diâmetros; maiores vazões, diâmetros bem maiores (com exceção da amostra 6). A concordância somente não foi maior devido ao aparato experimental utilizado para o controle de vazão. De toda forma, o método proposto permitiu ainda constatar a separação das argilas por diferença de coloração, prevista pela lei, pois tal diferenciação era visível pelo fato das partículas elutriadas apresentarem densidades e/ou diâmetros diversos.

Tendo-se em mãos os resultados, buscou-se traçar um comparativo com a lei de Stokes [Equação (IX.4)], que é apresentado na Figura IX.4. O método proposto permitiu ainda constatar a separação das argilas por diferença de coloração, prevista pela lei, pois tal diferenciação era visível pelo fato das partículas elutriadas apresentarem densidades e/ou diâmetros diversos (Zanini, 2008). Levando em consideração a Equação (IX.4), com os valores de vazão referentes à Tabela IX.1, tomando valores de densidade δ e viscosidade η da água em temperatura ambiente conhecidos da literatura (Perry & Green, 1985), observou-se que o resultado teórico esperado do raio da partícula estava de acordo com a distribuição granulométrica obtida experimentalmente (Figura IX.4) para cada vazão selecionada. É importante salientar, como colocado anteriormente, que foi necessária uma modificação no parâmetro geométrico $k = 18$ do modelo [Equação (IX.4)], conduzindo a uma lei de Stokes modificada com o parâmetro $K = 3,75$ [Equação (IX.5)], pelos desvios da idealidade na aplicação da lei de Stokes original, por exemplo: a lei original leva em conta apenas partículas de formato esférico; rigorosamente a lei é estritamente válida apenas em valor de Reynolds abaixo de 0,5, menor do que os valores aqui praticados, embora o regime laminar tenha sido garantido, condição necessária para a aplicação da lei modificada. É importante ressaltar também que a lei de Stokes é dependente da temperatura, e no gráfico estabeleceu-se um valor fixo médio de 26 °C (temperatura ambiente), o que pode explicar parcialmente a tendência dos

pontos experimentais ao redor da curva teórica. Também cabe destacar que foram utilizados valores médios da distribuição granulométrica, obtidos experimentalmente.

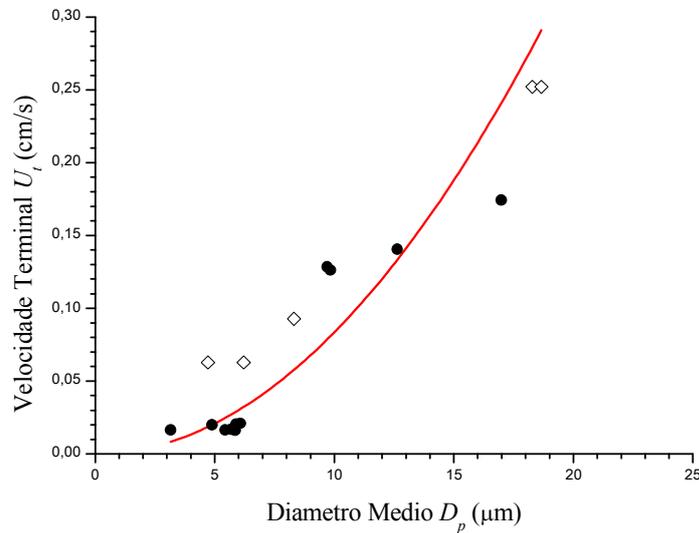


Figura IX.4. Comportamento da lei de Stokes considerando o diâmetro médio das partículas analisadas a partir da Tabela IX.1, utilizando duas colunas de elutriação distintas (menor: ●; maior: ◇): a linha corresponde à expectativa teórica da Equação (IX.4) considerando dados experimentais disponíveis em literatura (Zanini, 2008).

Foram realizadas análises por difração de raios-X tanto das argilas elutriadas quanto dos resíduos, utilizando uma vazão média de elutriação (0,0927 cm/s). O procedimento básico realizado foi de centrifugação do resíduo da elutriação, separando-se a fase sólida da fase líquida. A fase sólida foi submetida à análise de DRX numa varredura de 2,5° a 35°. Como resultado dessas primeiras tentativas, obteve-se a Figura IX.5.

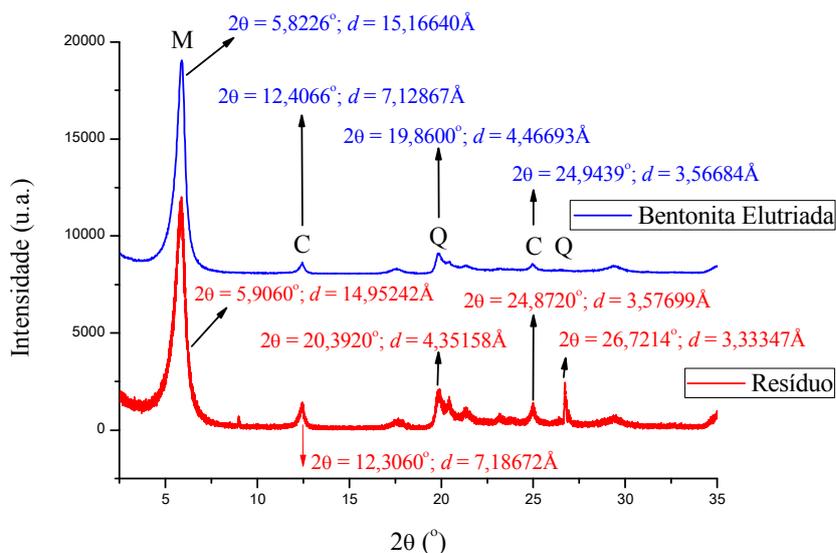


Figura IX.5. Resultados das análises em DRX de bentonita elutriada e seu respectivo resíduo (vazão de elutriação de 0,0927 cm/s, conforme Tabela IX.1 do “Estudo de Caso ou Exemplo 1”): através dessas análises, foi possível perceber as diferenças estruturais de ambas argilas, indicadas pelas fases majoritárias presentes [M (montmorilonita); C (caulinita); Q (quartzo)].

Os difratogramas evidenciam que a elutriação foi eficaz em purificar a argila, diminuindo, por exemplo, os teores de quartzo (Q) e caulinita (C) da amostra elutriada, quando comparada ao resíduo da mesma. Embora tais resultados qualitativos e comparativos sejam novos na literatura, até onde se sabe, a caracterização destas amostras argilominerais é similar às encontradas na literatura.

O maior pico, à esquerda, é da fase montmorilonita (M), e refere-se ao plano (001), que foi levemente modificado, aumentando seu valor d_{001} de 14,95242 Å para 15,16640 Å devido ao processo de purificação. É notável o decréscimo de intensidade em picos característicos de quartzo (Q) e caulinita (C) ao se comparar ambos os difratogramas, evidenciando a purificação obtida com o procedimento de elutriação.

Os resultados obtidos evidenciaram que o método proposto, utilizando apenas uma coluna-reator (CR), possibilitou separações por tamanho de partícula de forma quali-quantitativa, seguindo a lei de Stokes, com distribuição comprovadamente monomodal. Esta seleção mostrou a tendência de aumento na eficiência no processo de separação granulométrica das argilas, especialmente em relação ao seu desempenho como nano-sistema e catalisador, se por ventura forem dispostas colunas em série e

houver um controle mais apurado da sua vazão. Pode-se ainda destacar que a purificação e a modificação das argilas foi evidenciada por difração de raios X, ao se verificar que picos característicos das fases de quartzo e caulinita ficaram retidos no resíduo de cada amostra para boa parte das vazões analisadas.

IX.4.2. ESTUDO DE CASO OU EXEMPLO 2

Considere um sistema de elutriação matricial iterativa (m,n) com $m = 1$ linha e $n = 4$ colunas aplicado a alguns sistemas particulados na forma de argilominerais, conforme mostrado na Figura IX.6. Especificamente, foi elutriada uma amostra de bentonita *in natura* de Vitória da Conquista, jazida de Serra do Vital doada pela CBB (Companhia Brasileira de Bentonita), que pretendia adicionar valor agregado à sua principal *commoditie*. Logo, existe o real interesse em processos de purificação e organofilização de argilas (Leite *et al.*, 2006; Zanini, 2008). Foram também analisadas argilas sodificadas a partir do material *in natura*.

Foi usado o método gravimétrico para a calibração da vazão de cada CR, determinando a massa de água por minuto (Tabela IX.2). Como resultado, a partir desta massa, se determinou o volume e a velocidade ascendente do fluido (no caso, água), conforme apresentado na Tabela IX.3. A vazão foi regulada por uma bomba peristáltica de quatro canais.

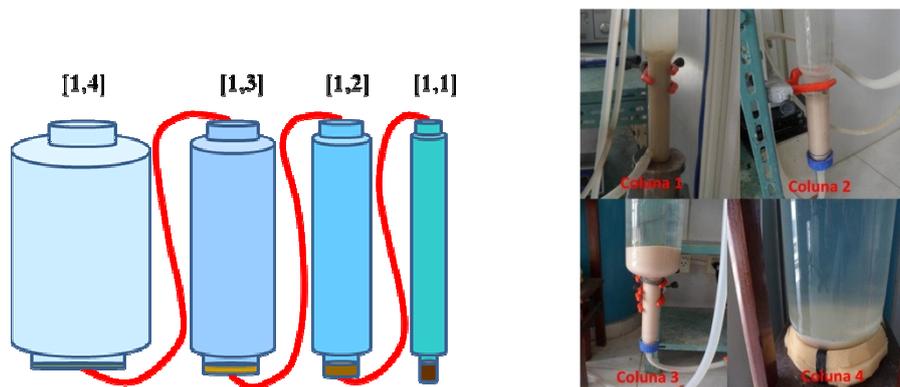


Figura IX.6. Diagrama esquemático (esquerda) de um sistema matricial iterativo do tipo (m,n) = (1,4), isto é, com apenas uma linha de quatro CR, identificadas individualmente pela notação [1,1], [1,2], [1,3] e [1,4]; é possível notar a separação das partículas por elutriação coluna a coluna (direita), mostrando a interrupção do fluxo, que permite a decantação de material sobre a placa porosa, registrando uma diferenciação cromática em camadas, como resultado do ordenamento diametral.

Tabela IX.2. Valores obtidos na calibração referente ao “Estudo de Caso ou Exemplo 2”, sendo que o indicador do seletor da válvula (*set-point*) 3 foi usado para elutrir os materiais: experimento realizado a temperatura ambiente

<i>Set-Point</i>	Vazão Média (g/min)	Volume (26 °C)
1,00	29,49	29,58
2,00	66,96	67,17
3,00	122,11	122,50
4,00	151,96	152,45
5,00	194,67	195,30
6,00	247,59	248,39
7,00	293,91	294,85
8,00	338,19	339,28
9,00	382,30	383,53
10,00	455,27	456,73

Tabela IX.3. Valores da velocidade linear em cada coluna obtida para o indicador do seletor da válvula (*set-point*) 3, referente ao “Estudo de Caso ou Exemplo 2”

Vazão média [g/min]	Diâmetro Interno [cm]	Área [cm ²]	Volume Total [cm ³]	Massa de água [Kg]	Velocidade linear [cm/min]	Velocidade linear [cm/s]
122,11	[cm]	[cm ²]	[cm ³]	[Kg]	[cm/min]	[cm/s]
Coluna 1	5,57	24,367	3201,1	3,19	5,03	0,0838
Coluna 2	5,57	24,367	3201,1	3,19	5,03	0,0838
Coluna 3	11,40	102,070	12525,5	12,49	1,20	0,0200
Coluna 4	20,00	314,159	37976,2	37,85	0,39	0,0065

O tempo de elutriação varia com os diferentes tipos de argilas e com seu estado de agregação. Desta forma, buscou-se desagregar o material para favorecer a separação. Tal desagregação pode se fazer com métodos físicos ou químicos como mencionado previamente, ou ainda a partir da combinação de ambos, tendo sido utilizado aqui um atriçador. Já as adituações de reagentes foram feitas na atrição, ou com dosagens na corrente de água que circula nas colunas, o que facilitou bastante no procedimento. A suspensão de argila preparada foi dosada na planta piloto em um período de 30 minutos, estando já a água de elutriação em regime estável do indicador do seletor da válvula (*set-point*) escolhido. Vale lembrar que esta operação poderia também permitir a realização de modificação catiônica das argilas com carbonato de sódio e cloreto de sódio diretamente nas colunas, assim como a melhoria química do estado de agregação das partículas por meio de oxidantes e/ou tensoativos para diminuir a ação agregante da matéria orgânica existente como contaminação natural do minério.

As colunas usadas foram bi-diametrais, sendo o diâmetro da parte inferior menor, para que um valor maior do número de Reynolds neste volume mantenha o estado de desagregação inicial da suspensão, dada a tendência tixotrópica destas suspensões. O fim do processo de elutriação foi determinado pela inexistência de partículas em suspensão no fluido em movimento, ou de partículas suspensas que não foram arrastadas pelo fluido na velocidade escolhida. Para este experimento foi muito importante o controle da vazão por meio de um rotâmetro, para evitar que acelerações ou desacelerações da velocidade venham modificar o resultado da seleção.

Após a separação granulométrica das amostras de argilas, foi realizada a medição da sua distribuição de tamanho, para então verificar a eficiência do método e a perspectiva de organofilização das amostras produzidas. A distinção das distribuições de tamanho de partículas para cada amostra de argila elutriada encontra-se exemplificada na Figura IX.7. Este resultado, fornecido pelo aparelho de medição de distribuição granulométrica, permitiu distinguir o tamanho médio das partículas formadas numa mesma coluna do elutriador. Os resultados encontram-se dentro do limite de tamanhos médios de argilas (Santos, 1975; Zanini, 2008; Alves, 2012).

Foi verificado experimentalmente que determinadas vazões podem provocar arrasto de partículas coluna a coluna (Alves, 2012). Além disso, algumas amostras podem mostrar bi-modalidade da suspensão dependendo da vazão utilizada, conforme mostra a Figura IX.7, ou também podem mostrar uma distribuição de tamanho de partícula muito ampla, o que não é recomendável para uso em nanotecnologia. Um valor médio aceitável de distribuição granulométrica é de 7 μm (Utracki, 2004). Experimentalmente a regulação da vazão permitiu atingir facilmente tais valores com uma dispersão aceitável, semelhante a processos bem mais complicados. A melhora na eficiência da separação está geralmente acompanhada por uma diferenciação na coloração das frações elutriadas.

A partir dos difratogramas foi possível observar que, para determinadas velocidades usadas na elutriação, ocorreu uma diminuição considerável da fase caulinita e a eliminação total do quartzo (Alves, 2012).

Também a partir dos dados de DRX foi possível observar que tanto para uma argila sodificada com carbonato de sódio como para outra sodificada com cloreto de sódio a partir da argila *in natura* utilizada o quartzo também foi retido na coluna 1 [(resíduo, conforme mostrado em Alves (2012)]. Este resultado foi muito importante porque o carbonato de sódio normalmente usado para a sodificação de esmectitas não é

fabricado no Brasil, além de ser muito mais caro do que o cloreto de sódio, que é de existência abundante e fácil obtenção. Em geral os resultados deste exemplo consistem na somatória de ações de desagregação tanto físicas, como é o caso da atrição, quanto químicas, como resultado da ação de certos reagentes oxidantes. Também é importante a diminuição na densidade das esmectitas, que acontece pela intercalação do fluido ou de polióis (alcoóis polifuncionais), tratamentos estes de simples aplicação processual (Aranha *et al.*, 2002).

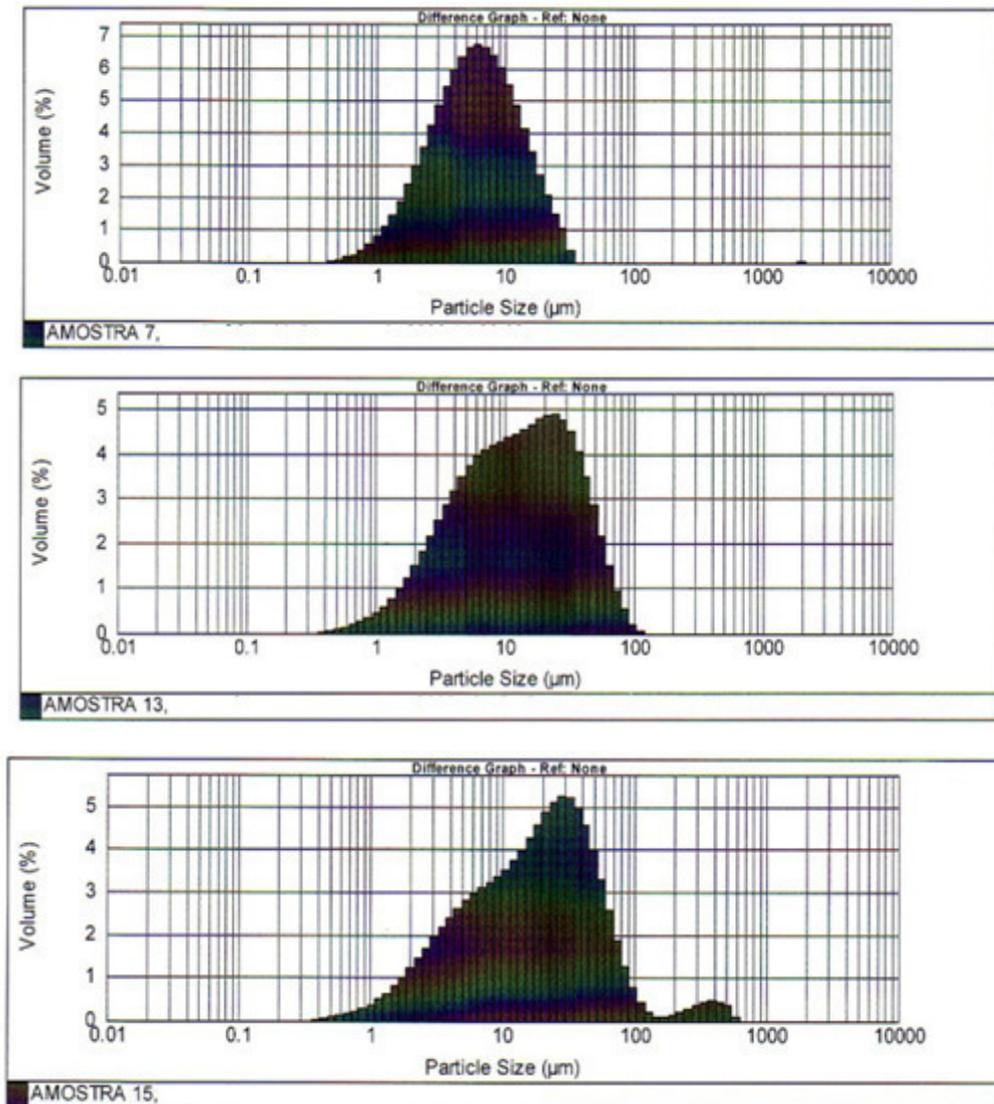


Figura IX.7. Alguns resultados da análise de distribuição granulométrica de amostras de argila (números 7, 13 e 15) para vazões médias em um mesmo elutriador de 20,12, 137,80 e 247,23 g/min (margem de erro de aproximadamente $\pm 0,50$ g/min): percebe-se que houve predominância de distribuições bimodais para os maiores fluxos.

IX.5. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou o desenvolvimento de um processo de seleção, purificação e modificação físico-química de sistemas particulados via “elutriação matricial iterativa”, gerando produtos aperfeiçoados. Este processo, protegido por depósito de patente nacional sob protocolo BR102013016298-1, pode ser utilizado em escala industrial, e pode ser aplicado a qualquer sistema líquido simples ou composto (compreendendo uma mistura de diferentes líquidos e qualquer solução ou suspensão, ou colóides, sejam sóis e/ou géis), sendo que as concentrações praticadas em nada limitam o escopo do presente desenvolvimento.

Em particular, os resultados obtidos evidenciaram que o método proposto neste trabalho possibilita separações por tamanho de partícula com precisão quali-quantitativa bastante razoável, seguindo a lei de Stokes: fluxos menores separam partículas menores e a tendência de aumento do diâmetro médio segue uma parábola. Tal seleção pode aumentar a eficiência de atuação das argilas nacionais se assim modificadas, especialmente em relação ao seu desempenho como nano-sistema e catalisador. A purificação e a modificação das argilas foi evidenciada por difração de raios X, ao se verificar que picos característicos das fases de quartzo e caulinita ficaram retidos no resíduo de cada amostra.

O processo desenvolvido permite a separação de partículas de qualquer minério em função de suas densidades e tamanhos de partículas por ação do contra fluxo exercido entre o fluido ascendente e as partículas do mesmo, decantando com diversas velocidades pela ação gravitacional. Além disso, a interação minério-fluido provocada transforma o sistema elutriante (coluna) em um reator químico onde podem ocorrer reações reversíveis (ou não reversíveis) e fenômenos de adsorção e/ou absorção que justapõem as propriedades do sistema incorporado ao material em transformação, permitindo assim reações secundárias que podem modificar as características comportamentais da estrutura mineral para possibilitar, potencializar ou favorecer outros sistemas reacionais, atuando assim como catalisadores. A efetivação da interação dos fluidos anteriormente mencionados com o sistema cristalino, em variadas concentrações relativas entre a fase cristalina e a fase líquida (que pode ainda ter variadas concentrações), pode causar modificações químicas com isomorfismo ou mesmo com modificações morfológicas dos minerais, satisfazendo as necessidades de vários tipos de utilização. Alguns minerais, como as esmectitas, apresentam através deste procedimento, por exemplo, modificações interlamelares nos valores de d_{001} ,

podendo gerar com isto materiais híbridos ou mesmo novos sistemas organofílicos, com qualidade suficiente para aplicação em nanocompósitos poliméricos. O processo desenvolvido pode ainda gerar novos materiais visando a produção de compostos de liberação controlada, pois o sistema cristalino resultante desta modificação por elutriação poderá reter moléculas diversas que possam ser liberadas a organismos vivos, resultando em aplicações farmacêuticas, veterinárias ou ainda fitoquímicas, destinadas a favorecer ou inibir crescimento dos mesmos atuando como sistemas de cultivo (germicidas antimicrobianos ou antimicóticos), além de catalisadores. Desta forma, o campo de aplicação dos produtos obtidos através deste processo tem um escopo bastante amplo.

O processo desenvolvido pode propiciar ainda o fenômeno de pilarização, embora não tenha sido demonstrado em nenhum dos exemplos. Pode abranger também a seleção, purificação e modificação de materiais visando a exclusão ou ao menos a diminuição progressiva de contaminantes ambientais, por exemplo oriundos de solos contaminados por defensivos agrícolas.

IX.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves, J. L. “Estudo e Desenvolvimento de uma Proposta Industrial para Selecionar e Purificar Argilas Bentoníticas baseada na Lei de Stokes”. Dissertação *Universidade Federal da Bahia* (2012).
- Alves, J. L.; Zanini, A. E.; Chinaglia, R.; Embiruçu, M.; Nascimento, M. L. F. “Seleção, Modificação e Purificação de Argilas Bentonitas Argentinas e Brasileiras”, *Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ*, (2012).
- Aranha, I. B.; Oliveira, C. H.; Neumann, R.; Alcover Neto, A.; Luz, A. B. “Caracterização mineralógica de bentonitas brasileiras”, CETEM–MTC: Rio de Janeiro (2002).
- Bird, R. B.; Lightfoot, E. N.; Stewart, W. E. “Fenômenos de Transporte”, 2. Ed., LTC: Rio de Janeiro, (2004).
- Clarey, M.; Edwards, J.; Tsipursky, S. J.; Beall, G. W.; Eisenhour, D. D. “Method of manufacturing polymer-grade clay for use in nanocomposites”, *US pat. 6,050,509* (2000).
- Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S. “Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – uma Revisão”, *Quim. Nova* **30**, 1282-1294 (2007).

- Crowe, P.; Peirce, J. “Particle density and air-classifier performance”, *J. Environ. Eng.* **114**, 382-399 (1988).
- ICDD, www.icdd.com, *International Centre for Diffraction Data*, (1996).
- Leite, I. F.; Raposo, C. M. O.; Carvalho, L. H.; Silva, S. M. L. “Efeitos de Diferentes Argilas Organofílicas nas Propriedades de Compósitos PET/bentonita”, *Rev. Materia* **11**, 260-266 (2006).
- Oliveira Júnior, A. R. “Obtenção de Nanocompósitos Polipropileno-Argila Compatibilizados com Organossilanos”, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil (2006)
- Oliveira Jr., A. R.; Yoshida, I. V. P.; Carmo, M.. “Método de obtenção de argila expandida com o uso de aminoalquisilanos e argila expandida com o uso de aminoalquisilanos”, *BR pat. PI0601384-8A* (2006).
- Okamoto, M.; Nam, P. H.; Maiti, P.; Kotaka, T.; Hasegawa, N.; Usuki, A. “A House of Cards Structure in Polypropylene/Clay Nanocomposites Under Elongational Flow”, *Nanoletters* **1**, 295-298 (2001).
- Ray, S. S.; Okamoto, M. “Polymer / layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing”, *Prog. Polym. Sci.* **28**, 1517-1641 (2003).
- Reynolds, O. “An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels”, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **174**, 935-982 (1883).
- Santos, P. S. “Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras”, Edgard Blücher Ltda.: São Paulo (1975).
- Schulze, F. “Ueber das Schlämmen der Ackererde” (“Sobre o Lodo do Solo Arável”), *J. Praktische Chemie* **16**, 504-507 (1839).
- Schurecht, H. G. “Elutriation tests on american kaolins”, *J. Am. Ceram. Soc.* **3**, 355-378 (1920).
- Schurecht, H. G. “Sedimentation as a means of classifying extremely fine clay particles”, *J. Am. Ceram. Soc.* **4**, 812-821 (1921).
- Stebbins, A. H. “Air classifier”, *US pat. 1,629,594* (1927)
- Stokes, G. G. “On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums”, *Trans. Cambridge Phil. Soc.* **9**, 8-106 (1851).
- Syvitski, J. P. M. “Principles, methods, and application of particle size analysis”, Ed. Cambridge Univ. Press: Cambridge (1997).

- Teixeira Neto, E.; Kuniyoshi, P.; Conde da Silva, A. L.; Calmanovici, C. “Processo de obtenção de argilas organofílicas para a produção de nanocompósitos poliméricos e argilas organofílicas”, *BR pat. PI0605519-2A* (2006).
- Utracki, L. A. “Clay-containing polymeric nanocomposites”, *RAPRA Technology: Shawbury: UK* (2004).
- Yang, X.; Kulig, J. J.; Parker, D. K. “Processo para produção de nanocompósito de argila”, *BR pat. PI0704594-8A* (2007).
- Zanini, A. E. “Purificação e organofilização de argilas bentonitas para uso em nanocompósitos poliméricos”, *Dissertação de Mestrado, PPG-Cemat/ Universidade Federal de Campina Grande, Brasil* (2008).

CAPÍTULO X

Capítulo X. Conclusões e Sugestões

RESUMO

Neste último capítulo são destacados os resultados e as principais conclusões, oferecendo uma visão geral das ideias e ações que constituíram o projeto. O conteúdo do capítulo também abarca sugestões para aprofundar o interesse pela intenção de industrialização das propostas, de estudar a autonomia produtiva e o aproveitamento do regionalismo, como ferramentas de melhorias de custo, geração de empregos e praticidade operacional. Finalmente, contém uma proposta de continuação, estendendo o campo de aplicação das propostas realizadas, envolvendo a exploração de novos aspectos, bem como a investigação mais aprofundada de aspectos já explorados.

PALAVRAS-CHAVE

Elutriação Matricial Iterativa, autonomia, regionalismo, geração de empregos.

X.1. COMENTÁRIOS FINAIS

A ideia de **elutriar** para purificar argilas é anterior a este trabalho, e a exaustiva **pesquisa** bibliográfica realizada confirmou a posição deste projeto com relação à necessidade de primeiro **entender a realidade constitutiva** e a **pureza** do minério “bentonita”, do que ensaiar produtos já existentes no mercado, abordagem esta exaustivamente encontrada no material analisado, e a opção aqui feita estava em sintonia com o **compromisso** deste projeto com a **inovação**. Surge a partir daí a ideia da **iteração**, na qual uma série de colunas são capazes de fornecer, para uma **mesma vazão** do fluido, **diversas velocidades** ascendentes, em função do diâmetro delas. O sucesso na eliminação de impurezas tais como o quartzo permitiu pensar em uma forma de usar as colunas como reatores tubulares, nos quais o minério pode ser purificado e modificado em uma mesma operação. Isto tem permitido concretizar o processo em uma estrutura matricial, conservando agora a iteração em outras direções, perpendiculares à direção linear de seleção e purificação, inovação esta que já tem o seu pedido de patente solicitado. As melhorias da distribuição do tamanho de partículas, através do estreitamento da faixa entre os tamanhos das partículas menor e maior, constituem um resultado atrativo, dado que a nanotecnologia mostra melhores resultados quando são utilizadas partículas com menor dispersão de tamanhos (Utracki, 2004). Um sistema de dispersão da argila, ainda não incorporado na patente, mas que forma parte das ações tomadas para evitar arraste de impurezas tem aportado uma boa colaboração à seleção e à separação de forma geral, e tem contribuído especificamente com a diminuição do tempo operacional do processo. A sodificação com cloreto de sódio, matéria-prima abundante e barata para este processo, permite a não retenção dos carbonatos dos metais alcalino-terrosos e, com lavagem, tanto o excesso de reativo como seus cloretos formados com os cátions desalojados são eliminados, permitindo uma pureza não atingível com o carbonato de sódio.

As técnicas que ajudaram nas determinações quali-quantitativas estão referidas nos capítulos que as usaram. Na determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) proposta no Capítulo VI, não é que o método seja inovador, mas a expressão e cálculo dos resultados permite avaliar a quantidade de excesso necessária de um cátion para desalojar outro, coisa que é importante garantir em qualquer quantificação. No Capítulo VIII se consegue, com modelos matemáticos simples, determinar a densidade das argilas em seu estado tectoidal, e também das suas suspensões, o que é muito

importante, já que conhecer este parâmetro é crucial para definir as melhores condições de projeto e operação da elutriação. Finalmente, foi necessária a revisão metodológica que envolve o processo, relacionando as equações que se dispõe para o projeto e a operação do processo de Elutriação Matricial Iterativa.

Acredita-se ainda que um importante aspecto deste projeto, que não figura em nenhum capítulo, mas não pode ser esquecido, consiste no engenho e na prática de engenharia que receberam aqueles colaboradores, especialmente os alunos de graduação, que trabalharam durante as diferentes etapas do projeto, transformando-os nos verdadeiros artífices de fazer acontecer coisas que pareciam impossíveis para muitos observadores.

X.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O conteúdo das pesquisas realizadas até este ponto dão por encerrada a proposta laboral da presente tese, mas deriva dela uma série de compromissos a serem abordados, que completam os alcances da proposta original e tem emergido como uma consequência do trabalho realizado:

- Continuar com os estudos comparativos de elutriação para uma mesma argila, em suas formas cálcica, magnésica e sódica, pois foram observados diferentes comportamentos na seleção, o que poderia beneficiar algumas separações específicas, constituindo-se em um método de separação de frações não organofilizadas;
- Finalizar a modificação do ângulo de inclinação das colunas de elutriação e observar se é verificado um aumento da eficiência de separação (similar ao viscosímetro de Stokes);
- Finalizar o processo de sodificação com NaCl na forma matricial, pois há nisto uma importância estratégica em relação ao uso de materiais importados e a custo de matérias-primas;
- Continuar o estudo de matéria orgânica nas argilas, pois a elutriação elimina substâncias orgânicas solúveis, mas é necessário um estudo mais completo para determinar outros tipos de matéria orgânica nas argilas, por exemplo o ácido húmico;

- Estudar o enriquecimento de cálcio e magnésio nos fluidos da elutriação, pois os seus efluentes poderiam ser aproveitados nas culturas hidropônicas ou no crescimento de algas em bacias lacustres (aporte de Mg e Ca para as águas do mar);
- Desenvolver um plano de estudo das impurezas eliminadas das bentonitas por elutriação, com análise dos resíduos, que podem ter conteúdos minerais de valor: quartzo, fonte de pedras semi-preciosas, entre outros;
- Estudar a PSD (*Particle Size Distribution*, distribuição do tamanho de partículas) em função do estado de agregação das partículas de argila, como uma forma de melhorar as suas propriedades reológicas (ação de tanatos como modificadores da interação entre aresta-face e aresta-aresta);
- Desenvolver um projeto de argilas sintéticas como fonte de esmectitas de pureza e estrutura definidas e conhecidas;
- Dar um novo impulso à tentativa de sintetizar líquidos iônicos e sais de amônio quaternários (cátions orgânicos), usados para a modificação catódica das esmectitas, com o propósito de melhorar a intercalação ou esfoliação lamelar nos nanocompósitos poliméricos; a pretensão inicial deste projeto, de fabricação local destes compostos, com tamanhos moleculares e estabilidade térmica adequadas para obtenção de valores de distância interplanar basal (d_{001}) necessários e capazes de acompanhar o processo de incorporação nos polímeros, até aqui não foi conseguida, o que exige dar continuidade a estas propostas;
- Desenvolver cátions orgânicos que funcionem como iniciadores de polimerização ou simplesmente como monômeros: há duas propostas em estudo, que são a protonização de caprolactama e do AZDN (azo-iniciador ARKEMA);
- Avançar nos trabalhos de organofilização, utilizando os compostos desenvolvidos; os estudos exploratórios já realizados, com o intuito de estudar os prováveis processos de incorporação, foram feitos sobre argilas elutriadas com produtos importados (líquidos iônicos e sais de amônio quaternários), de alto custo;
- Será necessário dar continuidade ao projeto “POCEF”, que consiste na automação da planta piloto de “Poli Condensação no Estado Fundido”, que atenderá a demanda de repetitividade e reprodutividade de obtenção de

polímeros com peso molecular e propriedades definidas, para poder avaliar a eficiência dos nano-sistemas obtidos;

- Produzir PA-6 (PoliAmida 6) e PET [*Poly(Ethylene Terephthalate)*], poli(trefalato de etileno)] com a incorporação dos nano-sistemas obtidos, para o estudo de melhorias nas propriedades de barreira destes polímeros, o que constitui uma importante demanda de mercado para resolver o problema da permeabilidade a gases para a fabricação de embalagens.

X.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Utracki, L. A. “Clay-containing polymeric nanocomposites”, RAPRA Technology: Shawbury: UK (2004).

ANEXO A

Anexo A. Distribuição da Bibliografia Pesquisada por Tema do Projeto

				Total de Temas: 437		
Publicação Nº	Planilha de verificação das pesquisas bibliográficas por tema do proj. NANO			Total de Literaturas: 383		
	Título do artigo/Assuntos	Métodos de seleção, purificação.e transformaçã o de argilas em sistemas organofílicos e sua compatibilida de com diferentes tipos de polímeros.	Estudo das Impurezas no uso como nanosistemas (modificação da cor dos polímeros, perda da transparência e degradações) . [Reciclagem]	Levantament o do mercado brasileiro de argilas para o uso em nanocompósi tos, e seus prognósticos de expansão.	Levantament o da aplicabilidad e dos nanocompósi tos de nylon e outros polímeros na indústria (petroquímica, de gás natural, etc.).	Temas Complementares
1	A carbocation substituted clay and its styrene nanocompósito (Zhang <i>et al.</i> , 2004).	1				
2	A mechanical analysis on recycled PET/HDPE composites (Ávila <i>et al.</i> , 2003).	1				
3	A new approach to polymer montmorillonite nanocomposites (Ma <i>et al.</i> , 2003).	1				
4	A new hybrid nanocomposite prepared by graft copolymerization of butyl acrylate onto chitosan in the presence of organophilic montmorillonite (Yu <i>et al.</i> , 2004).	1				

5	A New Phase-Equilibrium Model for Simulating Industrial Nylon-6 production trains (Seavey <i>et al.</i> , 2003).				1	
6	A new technology for treatment of PVC waste (Jacksland <i>et al.</i> , 2000).				1	
7	A novel approach to recycling of polyurethanes chemical degradation of flexible polyurethane foams by triethyl phosphate (Troev <i>et al.</i> , 2000).		1			
8	A proposal for quantifying the recyclability of materials (como calcular a reciclabilidade de um material) (Villalba <i>et al.</i> , 2002).		1			
9	A review of plastics waste recycling and the flotation of plastics (Shent <i>et al.</i> , 1999).		1			
10	A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites (Waneger <i>et al.</i> , 2003).	1				
11	A survey of schemes in the United Kingdom collecting plastic bottles for recycling (reciclagem de garrafas) (Smith <i>et al.</i> , 1999).		1			
12	Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites (Rodriguez-Sarmiento <i>et al.</i> , 2001).	1				

13	Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite (Kozak <i>et al.</i> , 2004).	1				
14	An approach to chemical recycling of epoxy resin cured with amine using nitric acid (Dang <i>et al.</i> , 2003).		1			
15	An investigation into the decomposition and burning behaviour of Ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposite materials (Hull <i>et al.</i> , 2003).		1			
16	Analisador virtual de propriedades em reatores de polimerização (Mohr <i>et al.</i> , 2004).					1
17	Analyses of the recycling potential of medical plastic wastes (resíduos hospitalares) (Lee <i>et al.</i> , 2002).		1			
18	Analysis and fuzzy control of a nylon polymerization reactor (Wakabayashi <i>et al.</i> , 2006).					1
19	Analysis of recycled thermoplasts from consumer electronics by laser-induced plasma spectroscopy (Fink <i>et al.</i> , 2001).		1			
20	Analysis of the modulus of polyamide-6 silicate nanocomposites using moisture controlled variation of the matrix properties (Vlasveld <i>et al.</i> , 2005).				1	

21	Anionic copolymers of caprolactam with laurolactam (Lee Goodman <i>et al.</i> , 1983).				1	
22	Anuário mineral brasileiro 2006 pg. 35 a 52 (argilas) (DNPM, 2006).			1		
23	Applications of telechelic polymers as compatibilizers and stabilizers in polymer blends and inorganic/organic nanohybrids (Kim <i>et al.</i> , 2004).				1	
24	Bentonita-SM2007 (Rezende, 2007).			1		
25	Bentonita Oferta Mundial 2003 (Oliveira, 2003).			1		
26	Blendas de Poliamida 6/Elastômero Propriedades e Influência da Adição de Agente Compatibilizante (Barra <i>et al.</i> , 2003).				1	
27	Cascaded Design of the State Observer for Nonlinear Systems in the Presence of External Perturbations (Krasnova, 2003).					1
28	Char Formation in Polyamides (Nylons 6 and 6.6) and Wool Keratin Phosphorylated by Polyol Phosphoryl Chlorides (Horrocks <i>et al.</i> , 2004).					1
29	Characteristics of mixed-layer smectite/illite density separates during burial diagenesis (Totten <i>et al.</i> , 2002).	1				

30	Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites (Luo <i>et al.</i> , 2003).				1	
31	Characterization of degradation on gamma-irradiated recycled polyethylene blends by scanning electron microscopy (Suarez <i>et al.</i> , 2001).					1
32	Characterization of LLDPE/nano-SiO ₂ composites by solid-state dynamic mechanical spectroscopy (Huang <i>et al.</i> , 2004).					1
33	Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites (Lee <i>et al.</i> , 2004).	1				
34	Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate) (Pawlak <i>et al.</i> , 2000).		1			
35	Chemical conversion of poly(carbonate) to bis(hydroxyethyl) ether of bisphenol A. An approach to the chemical recycling of plastic wastes as monomers (Oku <i>et al.</i> , 2000).					1
36	Chemical in situ polymerization of polypyrrole on poly(methyl metacrylate) substrate (Ferenets <i>et al.</i> , 2007).	1				
37	Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis (Simon <i>et al.</i> , 1998).		1			

38	Chemical recycling of rigid-PVC by oxygen oxidation in NaOH solutions at elevated temperatures (Yoshioka <i>et al.</i> , 2000).		1			
39	Chemical structure of nylon 6 by anionic polymerization (Biernack <i>et al.</i> , 1980).				1	
40	Clay-filled polymer barrier materials for food packaging applications (Adur <i>et al.</i> , 2002).	1				
41	Clay-polymer nanocomposite coatings for imaging application (Majumdar <i>et al.</i> , 2003).	1				
42	Combination of sink-float separation and flotation technique for purification of shredded PET-bottle from PE or PP flakes (Dodbiba <i>et al.</i> , 2002).	1				
43	Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66 (Chavarria <i>et al.</i> , 2004).				1	
44	Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/polypropylene/organoclay nanocomposites (Chow <i>et al.</i> , 2003).				1	
45	Compounded nylon 6, nylon 12 material for air brake systems (Manas-Zloczower <i>et al.</i> , 2002).				1	

46	Computer experiments on crystalline nylons: structural analysis of nylons with large aliphatic segments (Casanovas <i>et al.</i> , 2004).					1
47	Computer simulation of nylon-6/organoclay nanocomposites prediction of the binding energy (Fermeglia <i>et al.</i> , 2003).					1
48	Continuous hydrolytic polymerization of laurolactam (Kawakami <i>et al.</i> , 1992).					1
49	Continuous process for the hydrolytic production of polycaprolactam having a low-monomer and low-dimer content (Lehr <i>et al.</i> , 1980).					1
50	Control of an industrial polymerization reactor using flatness (Petit <i>et al.</i> , 2002).					1
51	Control of batch product quality by trajectory manipulation using latent variable models (Flores-Cerrillo <i>et al.</i> , 2004).					1
52	Control of batch suspension polymerization reactor (Machado <i>et al.</i> , 1998).					1
53	Control of the morfology of polyamide_styrene acrylonitrile (Majumdar <i>et al.</i> , 1994).					1

54	Control strategies for complex chemical processes. Applications in polymerization processes (Vieira <i>et al.</i> , 2003).					1
55	Controllability of Linear Algebraic Differential Systems (Chistyakov <i>et al.</i> , 2002).					1
56	Conversion of waste plastics into fuels Recycling polyethylene in FCC (De La Puente <i>et al.</i> , 2002).					1
57	Cost effective reprocessing of polyurethane by hot compression moulding (Hulme <i>et al.</i> , 2003).		1			
58	Creep resistant polymeric nanocomposites (Zhang <i>et al.</i> , 2003).	1				
59	Crosslinking of recycled polyethylene by gamma and electron beam irradiation (Ademl <i>et al.</i> , 1998).					1
60	Cryogenic mechanical alloying as an alternative strategy for the recycling of tires (Smith <i>et al.</i> , 2001).		1			
61	Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites (Fornes <i>et al.</i> , 2003).	1				
62	Crystallization kinetics and melting behaviors of nylon 6 foliated graphite nanocomposites (Weng <i>et al.</i> , 2003).	1				1

63	Crystallization kinetics and morphological features of star-branched nylon-6 effect of branch-point functionality (Risch <i>et al.</i> , 1993).	1				1
64	Crystallization kinetics of dyed nylon 6 (Wlochowicz <i>et al.</i> , 1988).					1
65	Crystallization kinetics of nylon 1212 (Ren <i>et al.</i> , 2004).					1
66	Crystallization, morphology, and dynamic mechanical properties of poly(trimethylene terephthalate)clay nanocomposites (Liu <i>et al.</i> , 2003).	1				
67	Cure kinetics of epoxy-based nanocomposites analyzed by Avrami theory of phase change (Chen <i>et al.</i> , 2003).	1				
68	Degradabilidade Ruminal e Digestibilidade Intestinal de Alimentos por Intermédio da Técnica In Situ Associada à do Saco de Náilon Móvel (Oliveira <i>et al.</i> , 2003).					1
69	Dehydrochlorination of plastic mixtures (Bockhorn <i>et al.</i> , 1999).					1
70	Design of Optimal Feedbacks in the Class of Inertial Controls (Gabasov <i>et al.</i> , 2003).					1
71	Determinação em Linha de Tamanho de Partículas na Polimerização em Suspensão (Santos <i>et al.</i> , 1999).					1

72	Diffusion of water and acetone into poly(vinyl alcohol)–clay nanocomposites using ATR-FTIR (Doppers <i>et al.</i> , 2004).	1				
73	Direct Synthesis of Dispersed Nanocomposites by in Situ Living Free Radical Polymerization Using a Silicate-Anchored Initiator (Weimer <i>et al.</i> , 1999).	1				
74	Disperse dyeing of nylon 6 using gemini surfactants containing ammonium cations as auxiliaries (Choi <i>et al.</i> , 2001).					1
75	Dispersion effect of nanoparticles on the conjugated polymer–inorganic nanocomposites (Yang <i>et al.</i> , 2004).	1				
76	Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites (Wan <i>et al.</i> , 2004).	1				
77	Effect of Heat Setting Temperatures on Tensile Mechanical Properties of Polyamide Fibers (Vasanthan <i>et al.</i> , 2004).				1	
78	Effect of hydrogen bonding on the rheology of polycarbonate/organoclay nanocomposites (Lee <i>et al.</i> , 2003).	1				
79	Effect of mixer type on exfoliation of polypropylene nanocomposites (Dolgovskij <i>et al.</i> , 2003).	1				

80	Effect of organoclay structure on the rheology and crystallization behavior of in situ polymerized pa6 nanocomposites (Akkapeddi <i>et al.</i> , 2003).				1	
81	Effect of polystyrene addition on the monomer recycling of phenol novolac (Sato <i>et al.</i> , 2002).		1			1
82	Effect of sample thickness on the mechanical properties of injection-molded polyamide-6 and polyamide-6 clay nanocomposites (Uribe-Arocha <i>et al.</i> , 2003).	1			1	
83	Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6_clay nanocomposites (Fornes <i>et al.</i> , 2004).	1			1	
84	Effect of surfactants on the thermal and fire properties of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites (Jash <i>et al.</i> , 2005).	1			1	
85	Effects of accelerated and natural ageing on plasticized polyvinyl chloride (Jakubowicz <i>et al.</i> , 1999).	1			1	
86	Effects of amorphous nylon on the properties of nylon 6 (Kang <i>et al.</i> , 1997).				1	
87	Effects of annealing (solid and melt) on the time evolution of polymorphic structure of PA6/silicate nanocomposites (Hu <i>et al.</i> , 2004).	1				

88	Effects of clay orientation and aspect ratio on mechanical behavior of nylon-6 nanocomposite (Weon <i>et al.</i> , 2005).	1			1	
89	Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites (Zhang <i>et al.</i> , 2003).	1				
90	Effects of Moisture Conditioning Methods on Mechanical Properties of Injection Molded Nylon 6 (Jia <i>et al.</i> , 2004).					1
91	Effects of molecular weight on the drawing and the draw efficiency of nylon-6 (Ito <i>et al.</i> , 2001).				1	
92	Effects of Processing Parameters on Mechanical and Thermal Properties of Glass Mat Reinforced Nylon 6 Composites (Akkaoui <i>et al.</i> , 2004).				1	
93	Effects of repeated extrusion on the properties and durability of rigid PVC scrap (Yarahmadi <i>et al.</i> , 2001).		1			
94	Effect of sample thickness on the mechanical properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6 clay nanocomposites (Uribe-Arocha <i>et al.</i> , 2003).	1			1	

95	Effects of surfactants on the thermal and fire properties poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites (Jash <i>et al.</i> , 2005).				1	
96	Efficiency of clear welding technology for polyamides (Kagan <i>et al.</i> , 2004).				1	
97	Efficient preparation of isotactic polypropylene_montmorillonite nanocomposites by in situ polymerization technique via a combined (Yang <i>et al.</i> , 2007).	1				1
98	Elaboration of EVA–nanoclay systems—characterization on the morphology and properties of EVAclay nanocomposites (Duquesne <i>et al.</i> , 2003).	1				
99	Enhanced thermal properties of PS nanocomposites formed from inorganic POSS-treated montmorillonite (Yei <i>et al.</i> , 2004).	1			1	
100	Environmental impacts by disposal of plastic from municipal solid waste (Moolgard <i>et al.</i> , 1995).					1
101	Epoxy layered-silicate nanocomposites (Chen <i>et al.</i> , 2003).		1			
102	Estimating State Variables of Nonlinear Systems (Gaiduk <i>et al.</i> , 2004).					1
103	Estudo de mercado dos minerais industriais (Ciminelli, 2008).			1		

104	Exfoliation of layered silicate facilitated by ring-opening reaction of cyclic oligomers in PET–clay nanocomposites (Lee <i>et al.</i> , 2005).	1				
105	Experimental investigations on reactor scale-up and optimisation of product quality in pyrolysis of shredder waste (Pasel <i>et al.</i> , 2003).		1			1
106	Experimental Study and Modeling of Nylon Polycondensation in the melt phase (Schaffer <i>et al.</i> , 2003).					1
107	Fabrication of (expandable mica)/nylon 6 composites (Watari <i>et al.</i> , 1997).				1	
108	Filler toughening of plastics. Part 1—The effect of surface interactions on physico-mechanical properties and rheological behaviour of ultrafine CaCO ₃ /HDPE nanocomposites (Lazzeri <i>et al.</i> , 2005).				1	1
109	Fire Properties of Polystyrene-Clay Nanocomposites (Zhu <i>et al.</i> , 2001).					1
110	Fire retardancy effect of migration in polypropylene nanocomposites induced by modified interlayer (Marosi <i>et al.</i> , 2003).					1
111	Flame retardant mechanism of polyamide 6–clay nanocomposites (Kashiwagi <i>et al.</i> , 2004).					1

112	Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites (Gilman <i>et al.</i> , 1999).					1
113	Flash pyrolysis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum (Karaduman <i>et al.</i> , 2001).					1
114	Floatability, selectivity and flotation separation of plastics by using a surfactant (Shen <i>et al.</i> , 2002).	1				
115	Formation and Properties of Nylon 6 Nanocomposites (Fornes <i>et al.</i> , 2003).	1				
116	Green polymers (Scott, 2000).					1
117	High resolution XPS of recycled polyethylene (Beamson <i>et al.</i> , 1996).		1			
118	How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene (Ding <i>et al.</i> , 2005).	1				
119	Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry (Güçlü <i>et al.</i> , 2003).					1
120	Hyperbranched polymer montmorillonite clay nanocomposites (Rodlert <i>et al.</i> , 2004).					1

121	Impact behaviour of nylon-rubber blends: 6. Influence of structure on voiding processes; toughening mechanism (Borggreve <i>et al.</i> , 1999).					1
122	Impact modified epoxy montmorillonite nanocomposites synthesis and characterization (Isik <i>et al.</i> , 2003).				1	
123	Impact modified polyamide composition Dibenedetto <i>et al.</i> , (2002).				1	
124	Impact-modified nylon 6/polypropylene blends: 3. Deformation mechanisms (González-Montiel <i>et al.</i> , 1995).					1
125	Improvement of the mechanical properties of photo-oxidized films after recycling (La Mantia <i>et al.</i> , 2002).		1			1
126	Improving Polyethylene Performance – The Use of Nanocomposites in Ziegler-Natta Polyethylene for Rotational Moulding (Murphy <i>et al.</i> , 2002).	1				
127	In situ polymerization of interleaved monomers a comparative study between hydrotalcite and hydrocalumite host structures (Vieille <i>et al.</i> , 2004).					1

128	Influence of clay modification on the structure and mechanical properties of EPDM/montmorillonite nanocomposites (Zheng <i>et al.</i> , 2004).	1				
129	Influence of compatibilizer degradation on formation and properties of PA6/organoclay nanocomposites (Musina <i>et al.</i> , 2007).				1	
130	Influence of filler addition on the mechanical properties of Nylon 6 Polymer (Unal <i>et al.</i> , 2004).				1	
131	Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the γ -ray irradiation technique (Zhang <i>et al.</i> , 2003).	1				
132	Intercalates, exfoliates and concentrates thereof formed with low molecular weight; nylon intercalants polymerized in-situ via ring-opening polymerization (Liang <i>et al.</i> ,).	1				
133	Isothermal crystallization kinetics of nylon 6, blends and copolymers using simultaneous small and wide-angle X-ray measurements (Murthy <i>et al.</i> , 2002).				1	1

134	Isothermal Crystallization of Nylon-6/Montmorillonite Nanocomposites (Lincoln <i>et al.</i> , 2004).				1	
135	Items on base nanocomposite materials for medical use (Ostrovidova <i>et al.</i> , 2003).				1	
136	Life-cycle assessment as a decision-support tool—the case of recycling versus incineration of paper (Finnveden <i>et al.</i> , 1998).		1			
137	Long-term engineering properties of recycled plastic lumber used in pier construction (Breslin <i>et al.</i> , 1998).		1			
138	Kinetic modeling of the thermal decomposition of polyamide-6 nanocomposite (Dabrowski <i>et al.</i> , 2000).		1		1	
139	Mechanical properties of low nano-silica filled high density polyethylene composites (Zhang <i>et al.</i> , 2003).	1			1	
140	Mechanical, Thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6-clay nanocomposites (Wu <i>et al.</i> , 2001).	1			1	
141	Mechanical reinforcement and thermal transition behavior in nylon 6-b-polyimide-b-nylon 6 triblock copolymers (Harris <i>et al.</i> , 1996).	1			1	

142	Melt compounded epoxidized natural rubber/layered silicate nanocomposites structure-properties relationships (Varghese <i>et al.</i> , 2003).	1			1	
143	Melt processing of polypropylene clay nanocomposites Modified with maleated polypropylene compatibilizers (Wang <i>et al.</i> , 2004).	1				
144	Melting Behavior of Polymorphics Molecular Weight Dependence and Steplike Mechanisms in Nylon-6 (Medellín-Rodríguez <i>et al.</i> , 2004).	1				
145	Mercado argilas (Coelho <i>et al.</i> , 2007).			1		
146	Metals recycling economic and environmental implications (Ayres, 1997).		1			
147	Method for preparing a nylon 6 copolymer containing dimeric acid comonomers (Way <i>et al.</i> , 2002).					1
148	Method for preparing nylon 6 copolymer containing sulfonate comonomers (Way <i>et al.</i> , 2002).					1
149	Microstructures and mechanical properties of polypropylene/polyamide 6/polyethelene-octene elastomer blends (Bai <i>et al.</i> , 2004).				1	
150	Modeling and control of an LDPE autoclave reactor (Ham <i>et al.</i> , 1996).					1

151	Modeling and experimental verification of the kinetics of reacting polymer systems (Assche <i>et al.</i> , 2002).					1
152	Modeling properties of nylon 6 clay nanocomposites using composite theories (Fornes <i>et al.</i> , 2003)					1
153	Modelling of an industrial autothermal nylon 6 flow reactor (Ramesh <i>et al.</i> , 1993).					1
154	Modification of a polyamide film by blending with nylon 6. Its characterization and thermal property evaluation (Niyogi <i>et al.</i> , 2001).				1	
155	Moisture Absorption Behavior of Carbon Fiber-reinforced Monomer Casting Nylon Composites (Wan <i>et al.</i> , 2004).					1
156	Molecular weight distributions for reversible nylon 6 polymerizations in batch reactors (Gupta <i>et al.</i> , 2001).					1
157	Molecular weight distribution in interfacial polymerization - model development and verification (Karode <i>et al.</i> , 1997).					1
158	Morfologia de Nanocompósitos de Polietileno e Poliamida-6 Contendo Argila Nacional (Barbosa <i>et al.</i> , 2006).	1				

159	Morphological, thermal and rheological properties of blends polyethylene/nylon-6, polyethylene /nylon-6/(maleic anhydride-g-polyethylene) and (maleic anhydride-g-polyethylene)/nylon-6 (Kim <i>et al.</i> , 1991).	1			1	
160	Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates (Finnigan <i>et al.</i> , 2004).	1			1	
161	Morphology and properties of waterborne polyurethaneclay (Kim <i>et al.</i> , 2003).	1				
162	Morphology, thermal and mechanical behavior of polyamide 6/layered-silicate nanocomposites (Liu <i>et al.</i> , 2003).	1			1	
163	Multiscale micromechanical modeling of polymerclay Nanocompósitos and the effective clay particle (Sheng <i>et al.</i> , 2004).					1
164	Nanocomposites based on polyethylene and Mg–Al layered double hydroxide. Part II. Rheological characterization (Costa <i>et al.</i> , 2006).	1			1	
165	Nanocomposites for high barrier applications (Barbee <i>et al.</i> , 2002).				1	

166	Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays (Hotta et al., 2004).	1				
167	Nanocomposites of poly(trimethylene terephthalate) with various organoclays morphology, mechanical and thermal properties (Liu et al., 2004).	1				
168	Nanocompósitos de matriz polimérica estratégias de síntese de materiais híbridos (Ana et al., 2004).					1
169	Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila)(PVC)/Argilas Organofílicas (Michelle et al., 2006).				1	
170	Nanocompósitos poliméricos (Silva, 2004).				1	
171	Nanoindentation and morphological studies on nylon 66 nanocomposites. I. Effect of clay loading (Lu et al., 2004)				1	
172	Nanocompósitos poliméricos (Rocco, 2007)	1				
173	New insights into kinetics and thermodynamics of interfacial polymerization (Karode et al., 1998).					1
174	New Mass-Transfer Model for Simulating Industrial Nylon-6 Production Trains (Seavey et al., 2004)					1

175	New nanocomposites constituted of polyethylene and organically modified ZnAl-hydrotalcites (Costantino <i>et al.</i> , 2005).	1				
176	Non-isothermal crystallization kinetics of exfoliated and intercalated polyethylenemontmorillonite nanocomposites prepared by in situ polymerization (Xu <i>et al.</i> , 2005).					1
177	Nonlinear control of polymerization reactor (Ozkan <i>et al.</i> , 2001).					1
178	Nonwoven nylon and polyethylene fabric (Ortega <i>et al.</i> , 1999).					1
179	Novel polymerically-modified clays permit the preparation of intercalated and exfoliated nanocomposites of styrene and its copolymers by melt blending (Su <i>et al.</i> , 2004).	1				
180	Nuclear magnetic resonance studies of nanocomposite gel electrolytes (Abbrent <i>et al.</i> , 2003).					1
181	Nylon 6 as a modifier for maleated ethylene-propylene elastomers (Okada <i>et al.</i> , 1999).					1
182	Nylon 6 Crystal Structures, Folds, and Lamellae from Theory (Li <i>et al.</i> , 2002).					1

183	Nylon 6 Na–montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with Na–montmorillonite slurry (Hasegawa <i>et al.</i> , 2003).	1				
184	Nylon 6 nanocomposites by melt compounding (Cho <i>et al.</i> , 2001).	1				
185	Nylon 6 nanocomposites prepared by a melt mixing masterbatch process (Shah <i>et al.</i> , 2004).	1				
186	Nylon-6 nanocomposites from alkylammonium-modified clay- The role of alkyl tails on exfoliation (Fornes <i>et al.</i> , 2004).	1				
187	Nylon 6 nanocomposites the effect of matrix molecular weight (Fornes <i>et al.</i> , 2001).	1				
188	Nylon 6 with a short rigid central block (Stehlicek <i>et al.</i> , 1997).					1
189	Nylon 6-polyethersulfone-nylon 6 block copolymer synthesis and application as compatibilizer for polyethersulfone nylon 6 blend (Ahn <i>et al.</i> , 1997).					1
190	Nylon 6 nanocomposites (Cho <i>et al.</i> , 2000)	1			1	
191	Nylon 6/silicone blends (Hale <i>et al.</i> , 2001).					1
192	Obtenção de nanocompositos de poliamida 6 argila nacional com diferentes agentes compatibilizantes (Souza, 2006).	1			1	

193	O Uso de Inibidores de Argilas como Solução de Problemas em Sondagens (Pereira, 1999).	1				
194	On significant retention of impact strength in clay–reinforced high-density polyethylene (HDPE) nanocomposites (Tanniru <i>et al.</i> , 2006).	1			1	
195	On-line estimation and control of a continuous Stirred tank polymerization reactor (Kim <i>et al.</i> , 2006).					1
196	Operation of semi-batch emulsion polymerisation reactors - Modelling, validation and effect of operating conditions (Zeaiter <i>et al.</i> , 2002).					1
197	Optimal control of product quality for batch nylon-6,6 autoclave (Marcel <i>et al.</i> , 2004).					1
198	Optimization of batch polymerization reactors - Modelling and experimental results for suspension polymerization of MethylMethAcrylate (Maschio <i>et al.</i> , 1992).					1
199	Opto-thermal properties of fibers 6. Evaluation of some optical structural parameters obtained due to annealing nylon 6 fiber (Fouda <i>et al.</i> , 1999).					1

200	Opto-thermal properties of fibers 8. Optical and mechanical parameters variations on cold drawn thermally treated nylon 6,6 fibers (Fouda <i>et al.</i> , 2000).					1
201	Opto-Thermal Properties of Fibres 4. Correlation of the Density and Loss Tangent Change with Some Physical Parameters of Annealed Nylon-6 Fibres (Fouda <i>et al.</i> , 1998).					1
202	Organic pillared clays (Méier <i>et al.</i> , 2001).	1				
203	Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites (Shah <i>et al.</i> , 2006).	1	1			
204	Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds (Arroyo <i>et al.</i> , 2003).	1			1	
205	Organophilic rubber/montmorillonite nanocomposites (Akelah <i>et al.</i> , 1995).	1				
206	Organosilicate-polymer drug delivery systems controlled release and enhanced mechanical properties (Cypes <i>et al.</i> , 2003).	1			1	
207	Organosilicon Chemistry Nanoscience (Corriu <i>et al.</i> , 2003).					1
208	Oxidative chemical recycling of polyethene (Remias <i>et al.</i> , 2000).		1			

209	Panorama Setorial-Minerais Industriais (Tanno <i>et al.</i> , 2000).			1		
210	Particulate reinforced rotationally moulded polyethylene composites – Mixing methods and mechanical properties (Yan <i>et al.</i> , 2006).					1
211	Partitioning of clay colloids at air-water interfaces (Wan <i>et al.</i> , 2002).	1				
212	Patenteamento em Nanotecnologia Estudo do Setor de Materiais Poliméricos Nanoestruturados- Thermo-mechanical properties of LLDPE-SiO ₂ nanocomposites (Borschiver <i>et al.</i> , 2005).					1
213	Pet clay hybrids with improved tensile strength (Zhang <i>et al.</i> , 2003).		1		1	
214	Photodegradation of polypropylene nanocomposites (Mailhot <i>et al.</i> , 2003).		1			
215	Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites chemical, thermal stability and fire retardancy investigations (Tidjani <i>et al.</i> , 2001).		1			
216	Photo-oxidative degradation of polyethylenemontmorillonite nanocomposite (Qin <i>et al.</i> , 2003).		1			
217	Photo-stabilization of linear low density polyethylene by inorganic nano-particles (Yang <i>et al.</i> , 2005).		1			

218	Physical properties and doping characteristics of polyaniline-nylon 6 composite films (Byun <i>et al.</i> , 1998).					1
219	Physical properties of ABS-SMA nylon-6 ternary blends effect of blending sequence (Kim <i>et al.</i> , 1993).					1
220	Physical properties of polymer/clay nanocomposites (Powell <i>et al.</i> , 2006).				1	
221	Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 17. Effect of oxygen availability (Gugumu <i>et al.</i> , 2006).					1
222	Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 18 Mechanisms and kinetics of trans-vinylene group formation (Gugumus <i>et al.</i> , 2006).					1
223	Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 19 Mechanisms and kinetics (Gugumu <i>et al.</i> , 2006).					1
224	Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay nanocomposites (Gloaguen <i>et al.</i> , 2001)				1	
225	Polímeros [Bentonitas] (Leite <i>et al.</i> , 2006)	1		1		
226	Polímeros e a indústria automobilística (Carlos, 2003).				1	1

227	Polishing effect on nanoindentation behavior of nylon 66 and its nanocomposites (Shen <i>et al.</i> , 2005).				1	
228	Poly(ethylene terephthalate) ionomer based clay nanocomposites produced via melt extrusion (Barber <i>et al.</i> , 2005).	1			1	
229	Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers (Jin-Hae <i>et al.</i> , 2004).					1
230	Poly_caprolactone_clay nanocomposites prepared by melt intercalation mechanical, thermal and rheological properties (B�nedicte <i>et al.</i> , 2002).	1			1	
231	Polyamide resin composition and synthetic resin product prepared therefrom (Lee,2001).					1
232	Polyamides from lactams by centrifugal molding via anionic ring-opening polymerization (Rusu <i>et al.</i> , 2001).					1
233	Polybenzoxazine-montmorillonite hybrid nanocomposites: synthesis and characterization (Agag <i>et al.</i> , 2000).	1				

234	Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization – 3. Rheology (Raju <i>et al.</i> , 1997).					1
235	Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization. 1. Chemistry and some recent findings (Kishore <i>et al.</i> , 2001).					1
236	Polycarbonate nanocomposites Part 1. Effect of organoclay structure on morphology and properties (Lee <i>et al.</i> , 2003).	1				
237	Polycarbonate nanocomposites Part 2. Degradation and color formation (Yoon <i>et al.</i> , 2003).	1	1			
238	Polyethylene Nanocomposites – Investigating the Tensile Properties of Polyethylene Nanocomposites for Rotational Moulding (Murphy <i>et al.</i> , 2003).	1				1
239	Polyethylene Clay Nanocomposite by In-Situ Exfoliation of Montmorillonite During (Jin <i>et al.</i> , 2002).	1				
240	Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique-synthesis and mechanical properties (Alexandre <i>et al.</i> , 2002).	1				

241	Polymer crystallization at large supercoolings 1. Change in fold length with crystallization temperature in nylon-6 and nylon-6,6 crystallized from dilute solutions (Kiho <i>et al.</i> , 1986).					1
242	Polyester nanocomposites for high barrier applications (Barbee <i>et al.</i> , 2000).	1				1
243	Polyimide-montmorillonite nanocomposites based on thermally stable, rigid rod aromatic amine modifiers (Liang <i>et al.</i> , 2003).	1				1
244	Polyimide nanocomposites prepared from high-temperature, reduce charge organoclays (Deloziera <i>et al.</i> , 2003).	1				
245	Polymer layered silicate nanocomposites a review from preparation to processing (Ray <i>et al.</i> , 2003).					1
246	Polymer layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerization and melt intercalation a masterbatch process (Lepoittevin <i>et al.</i> , 2003).		1			1
247	Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon-6 clay nanocomposites (Fornes <i>et al.</i> , 2003).		1			
248	Polymer nanocomposites from fundamental research to specific applications (Fischer, 2003).					1

249	Polymer-organoclay-composites and their preparation (Anderson <i>et al.</i> , 2000).					1
250	Polymer reaction engineering-modelling considerations for control studies (Penlidis <i>et al.</i> , 1992).					1
251	Polymer nanocomposites (Badesha <i>et al.</i> , 1998).					1
252	Polymer layered silicate-carbon nanotube nanocomposites unique nanofiller synergistic effect (Peeterbroeck <i>et al.</i> , 2004).					1
253	Polyolefin based composites by polymerization-filling technique (Dubois <i>et al.</i> , 1998).					1
254	Polyolefin nanocompositos formed by melt compounding and transition metal catalyzed ethane homo- and copolymerization im the presence of layered silicates (Heinemann <i>et al.</i> , 1999).	1			1	1
255	Polypropylene-clay nanocomposites effect of compatibilizing agents on clay dispersion (García-López <i>et al.</i> , 2003).	1				
256	Polypropylene-clay nanocomposites prepared by in situ grafting-intercalating in melt (Zhang <i>et al.</i> , 2004).	1				

257	Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites II: fire behaviour of nanocomposites produced under nitrogen and in air (Tidjani, 2005).				1	1
258	Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites I: Characterization and thermal stability of nanocompósitos produced under nitrogen and in air (Tidjani <i>et al.</i> , 2003).				1	
259	Predicting the binding energy for nylon 6,6/clay nanocomposites by moleclar modeling (Tanaka <i>et al.</i> , 2002).					1
260	Prediction of the overall moduli of layered silicate-reinforexed nanocomposites—part II: analyses (Wang <i>et al.</i> , 2004).					1
261	Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon6. Parte 1: Comportamento Mecânico (Araújo <i>et al.</i> , 2006).	1				
262	Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno. Parte 2: Comportamento de Inflamabilidade (Barbosa <i>et al.</i> , 2007).	1				

263	Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene (Koh <i>et al.</i> , 2001).	1	1			
264	Preparation and characterization of flame retardant ABS montmorillonite nanocomposite (Wang <i>et al.</i> , 2004).				1	
265	Preparation and characterization of luminescent nanocomposite film containing polyoxometalate (Ma <i>et al.</i> , 2004).				1	
266	Preparation and characterization of nylon 6,6.montmorillonite nanocomposites with co-treated montmorillonites (Han <i>et al.</i> , 2003).	1			1	
267	Preparation and characterization of poly(butylene terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite (Xiao <i>et al.</i> , 2005).	1				
268	Preparation and combustion behaviour of polymer layered silicate nanocomposites based upon PE and EVA (Zanetti <i>et al.</i> , 2004).	1				
269	Preparation and crystallization behaviour of PP PP-g-MAH Org-MMT nanocomposite (Xu <i>et al.</i> , 2003).	1				

270	Preparation and flammability properties of polyethylene–clay nanocomposites (Zhang <i>et al.</i> , 2003).	1				
271	Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites by melt intercalation method from Na ⁺ montmorillonite (Wang <i>et al.</i> , 2003).	1				
272	Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)–clay nanocomposite materials (Yu <i>et al.</i> , 2003).	1				
273	Preparation and thermal stability of polypropylene montmorillonite nanocomposites (Tang <i>et al.</i> , 2003).	1				
274	Preparation of nanocomposite thin films by ion beam and plasma based sputtering processes (Li <i>et al.</i> , 2003).	1				
275	Preparation Characterization Novel Polymer Silicate Nanocomposites (Harrup <i>et al.</i> , 2002).	1				
276	Preparation and characterization of polyimideorganoclay nanocomposites (Delozier <i>et al.</i> , 2002).	1				
277	Preparing PPclay nanocomposites using a swelling agent (Zhang <i>et al.</i> , 2004).	1				1

278	Process for converting caprolactam to nylon 6 (Fergusson <i>et al.</i> , 2002).					1
279	Process for the preparation of organoclays (Chaiko <i>et al.</i> , 2003).	1				
280	Processing degradation of polyamide 6 montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier (Davis <i>et al.</i> , 2003).		1			
281	Processing of clay epoxy nanocomposites by shear mixing (Yasmin <i>et al.</i> , 2003).					1
282	Processo aproveita equipamentos convencionais para a formulação de nanocompósitos (Schönfeld <i>et al.</i> , 2004).					1
283	Product distribution from catalytic degradation of polyethylene over H-gallosilicate (Takuma <i>et al.</i> , 2000).					1
284	Properties of compatibilized nylon-6 ABS blends Part I: Effect of ABS type (Kudva <i>et al.</i> , 2000).					1
285	Propriedades Mecânicas de Blendas de Nylon-6 Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES) Compatibilizadas com Copolímero Acrílico Reativo (MMA-MA) (Bassani <i>et al.</i> , 2002).					1
286	PVC floorings as post-consumer products for mechanical recycling and energy recovery (Yarahmadi <i>et al.</i> , 2003).					1

287	Pyrolysis of polyamide 6 and its applications to reutilization of carpets (Bockhorn <i>et al.</i> , 2001).					1
288	Pyrolysis and combustion of polymer wastes in combination with metallurgical processes and the cement industry (Fink <i>et al.</i> , 1999).					1
289	Radiation-cured polymeric nanocomposites of enhanced surface-mechanical properties (Glaesel <i>et al.</i> , 2003).					1
290	Reactive blending of functionalized polypropylene and polyamide 6 in situ polymerization and in situ compatibilization (Jing <i>et al.</i> , 2004).					1
291	Reactive coupling of core-shell impact modifiers to polyamide matrices using styrene-maleic anhydride copolymers (Lu <i>et al.</i> , 1993).					1
292	Reactive recycling of multiphase polymer systems through electric beam (Czvikovszky <i>et al.</i> , 1995).					1
293	Recent advances of superhard nanocomposite coatings a review (Zhang <i>et al.</i> , 2003).	1			1	
294	Reclamation and recycling of waste rubber (Adhikari <i>et al.</i> , 2000).					1

295	Recovery of oil from waste poly(ethylene terephthalate) without producing any sublimate materials (Masuda <i>et al.</i> , 1998).					1
296	Recycled poly(ethylene terephthalate)/layered silicate nanocomposites morphology and tensile mechanical properties (Pegoretti <i>et al.</i> , 2004).		1			
297	Recycling of polyethylene films used in greenhouses – development of multilayer plastic films (Abdel-Bary <i>et al.</i> , 1998).					1
298	Recycling of polyethylene films used in greenhouses – development of multilayer plastic films (reciclape6) (Abdel-Bary <i>et al.</i> , 1998).					1
299	Recycling of post-used PE packaging film using the restabilization technique (Kartalis <i>et al.</i> , 2000).					1
300	Recycling of PVC (Braun, 2002).					1
301	Removal of caprolactam and oligomers there of from nylon granules containing same (Pipper <i>et al.</i> , 1989).					1
302	Resin tube for automotive piping and method of fabricating the same (Nishino <i>et al.</i> , 2002).				1	

303	Rheological behavior of new melt compounded copolyamide nanocomposites (Incarnato <i>et al.</i> , 2004).					1
304	Robust self-tuning PID controller for nonlinear systems (Tan <i>et al.</i> , 2002).					1
305	Rubber toughening of an amorphous polyamide by functionalized SEBS copolymers morphology and Izod impact behavior (Huang <i>et al.</i> , 2004).					1
306	Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers 1. Nylon-6 (Oshinski <i>et al.</i> , 2004).	1			1	
307	Secondary structure and elevated temperature crystallite morphology of nylon-6/Layered silicate nanocomposites (Lincoln <i>et al.</i> , 2001)					1
308	Selecting nonlinear model structures for computer control (Pearson <i>et al.</i> , 2003).		1			1
309	Selective flotation separation of plastics by chemical conditioning with methyl cellulose (Shen <i>et al.</i> , 2002).					1
310	Separation of polymerization and crystallization processes for nylon-6 (Wilfong <i>et al.</i> , 1992).					1
311	Shape memory polymer nanocomposites (Ken <i>et al.</i> , 2002).					1

312	Simulation of an industrial semibatch nylon 6 reactor optimal parameter estimation (Wajge <i>et al.</i> , 1994).					1
313	Simulation of Hydrolytic Polymerization of Nylon-6 in Industrial Reactors Part I. Mono-Acid-Stabilized Systems in VK Tube Reactors (Agrawal <i>et al.</i> , 2001).					1
314	Simulation of non-vaporizing tubular nylon-6 reactors with radial gradients finite-difference computations (Pal <i>et al.</i> , 1989).					1
315	Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado (Élida <i>et al.</i> , 2003).					1
316	Structural organization and drawability in polyamide bends (Persyn <i>et al.</i> , 2004).					1
317	Structure and properties of crystalline polymers (Tadokoro <i>et al.</i> , 1984).					1
318	Structure and properties of higroscopy PA6–Inorganic Salt Blends (Shijie <i>et al.</i> , 2004).					1
319	Structure and properties of nylon-6 and 4-aminomethylcyclohexane carboxylic acid copolymers with an unusually short helical pitch for nylons (Murthy <i>et al.</i> , 2003).					1

320	Structure and thermal properties of blends of nylon 6 and a liquid crystal copolyester (Gómez <i>et al.</i> , 1998).	1			1	
321	Structure development and crystallization behaviour of PP_nanoparticulate composite (Saujanya <i>et al.</i> , 2001).					1
322	Structure of the Extended Crystal Forms of Nylon-6 (Salvador <i>et al.</i> , 2000).				1	
323	Study on Bentonite-Unsaturated Polyester Composite Materials (Basim <i>et al.</i> , 2002).	1				
324	Studies of organophilic clays the distribution of quaternary ammonium compounds on clay surfaces and the role of impurities (Iain <i>et al.</i> , 1995).					1
325	Studies of water penetration into LDPE–calcium lactate composite (Kúsmia <i>et al.</i> , 2004).	1			1	
326	Study of different methods in the preparation of organoclays from the bentonite with application in the petroleum industry (Gonzaga <i>et al.</i> , 2007).					1
327	Study of recycling and biodegradability of ethylene-co-vinyl reject by thermal analysis (Cheila <i>et al.</i> , 1997).					1

328	Study on methanolytic depolymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling (Yong <i>et al.</i> , 2002).	1			1	
329	Study on nonisothermal crystallization of maleic anhydride grafted polypropylenemontmorillonite nanocomposite (Jian <i>et al.</i> , 2003).				1	
330	Study on the properties of flame retardant polyurethaneorganoclay nanocomposite (Lei <i>et al.</i> , 2005).			1		
331	Sumário Mineral Brasileiro (Trindade, 1999).			1		
332	Sumário Mineral Brasileiro (Oliveira, 2005).	1				
333	Surface modification and nanoparticle formation by negative ion implantation of polymers (Boldryeva <i>et al.</i> , 2004).					1
334	Synergy between nanocomposite formation and low levels of bromine on fire retardancy in polystyrenes (Chigwada <i>et al.</i> , 2005).	1				
335	Synthesis and characterization of maleated polyethyleneclay nanocomposites (Wang <i>et al.</i> , 2001).	1				
336	Synthesis of clay nanocomposite materials by light-induced crosslinking polymerization (Benfarhi <i>et al.</i> , 2004).	1				

337	Synthesis of polymer–montmorillonite nanocomposites by in situ intercalative polymerization (Zeng <i>et al.</i> , 2002).					1
338	Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardance of novel phenolic resin/silica nanocomposites (Chin-Lung <i>et al.</i> , 2004).				1	
339	Synthetic organo- and polymer–clays: preparation, characterization, and materials applications (Carrado, 2000)				1	
340	Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon-6 montmorillonite nanocomposites (Lincoln <i>et al.</i> , 2001).					1
341	Tendências Tecnológicas de Polietilenos e Polipropileno através da Prospecção em Documentos de Patente nos Estados Unidos e Europa – 1990-1997 (Antunes <i>et al.</i> , 2000).				1	
342	Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites (Osman <i>et al.</i> , 2005).					1
343	Ternary nylon-6 rubber/modified rubber blends Effect of the mixing procedure on morphology, mechanical and impact properties (Cimmino <i>et al.</i> , 1986).					1

344	Tertiary recycling of polyethylene mechanism of liquid production from polyethylene by thermolysis/reactive distillation (McCaffrey <i>et al.</i> , 1998).					1
345	The caprolactam business must change New Production Plants Cannot Be Justified (Linde <i>et al.</i> , 2004).					1
346	The economics of tire remanufacturing (Ferrer, 1997).					1
347	The effect of selected surfactants on the structure of a bicellar system (DMPC-DHPC) studied by SAXS (Kozak <i>et al.</i> , 2007).					1
348	The influence of particle shape on the dynamic dense medium separation of plastics (Ferrara <i>et al.</i> , 2000).					1
349	The potential for high performance fiber from nylon 6 (Lim <i>et al.</i> , 1989).					1
350	The Second and Third Density Virial Coefficients of Six Ar-Ne Mixtures at 25.0 °C (Korfali <i>et al.</i> , 2002).					1
351	The thermal degradation kinetics of polypropylene Part-I Molecular weight distribution (Chan <i>et al.</i> , 1997).					1

352	The thermal degradation kinetics of polypropylene Part-II time temperature superposition (Chan <i>et al.</i> , 1997).					1
353	The thermal degradation kinetics of polypropylene Part-III thermogravimetric analyses (Chan <i>et al.</i> , 1997).				1	
354	The thermal degradation of nanocomposites that contain an oligomeric ammonium cation on the clay (Su <i>et al.</i> , 2004).					1
355	Thermal and dielectric properties of nylon-6 (Hanna <i>et al.</i> , 1984).					1
356	Thermal and flame properties of polyethylene and polypropylene nanocomposites based on an oligomerically-modified clay (Zhang <i>et al.</i> , 2006).	1	1			
357	Thermal and Spectroscopic Characterization of N-MethylformamideCa-, Mg-, and Na-Exchanged Montmorillonite Intercalates (Breen <i>et al.</i> , 2000).					1
358	Thermal behavior of gamma-irradiated recycled polyethylene blends (Suarez <i>et al.</i> , 2000).				1	
359	Thermal degradation behavior of polyamide 6 clay nanocomposites (Pramoda <i>et al.</i> , 2003).				1	

360	Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of epoxy/montmorillonite nanocomposites (Gu <i>et al.</i> , 2003).				1	
361	Thermal degradation behaviour of PE-clay nanocomposites (Zanetti <i>et al.</i> , 2004).					1
362	Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents (Karaduman <i>et al.</i> , 2002).	1			1	
363	Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites (Awad <i>et al.</i> , 2004).				1	
364	Thermal expansion behavior of nylon 6 nanocomposites (Yoon <i>et al.</i> , 2002).	1			1	
365	Thermal oxidative degradation behaviours of flame-retardant copolyesters containing phosphorous linked pendent group/montmorillonite nanocomposites (Wang <i>et al.</i> , 2005).					1
366	Thermal recycling of polymers (Kaminsky, 1985).				1	
367	Thermal stability and fire retardant performance of photo-oxidized nanocomposites of PP-graft maleic anhydride clay (Diagne <i>et al.</i> , 2005).				1	
368	Thermal stability and flammability of polyamide 66 montmorillonite nanocomposites (Qin <i>et al.</i> , 2003).				1	

369	Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites (Becker <i>et al.</i> , 2004).				1	
370	Thermal stability of epoxy-silica hybrid materials by thermogravimetric analysis (Liu <i>et al.</i> , 2004).					1
371	Thermo oxidative stability of polyamide 6 films I. Mechanical and chemical characterisation (Forsstrom <i>et al.</i> , 2000).				1	
372	Thermogravimetric evaluation of PC ABS montmorillonite nanocomposites (Zong <i>et al.</i> , 2004).				1	
373	Thermo-mechanical properties of LLDPE/SiO ₂ nanocomposites (Kontou <i>et al.</i> , 2006).				1	
374	Thermomechanics of shape memory polymer nanocomposites (Liu <i>et al.</i> , 2003).	1			1	
375	The mechanism of exchange reactions occurring between sodium montmorillonite and various n-primary aliphatic amine salts (Cowan <i>et al.</i> , 1958).					1
376	Time-resolved shear behavior of end-tethered Nylon-6 clay nanocomposites followed by non-isothermal crystallization (Medellin-Rodriguez <i>et al.</i> , 2001).					1

377	Toughenability of Nylon-6 with CaCO ₃ filler particles new findings and general principles (Aditivação CaCO ₃) (Wilbrink <i>et al.</i> , 2001).					1
378	Toughening of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) nylon-6 alloys with functionalized elastomers via reactive compatibilization (Wu <i>et al.</i> , 2004).					1
379	Two Models in Optimization and Control (Propoi, 2004).					1
380	Two-stage hydrolysis process for the preparation of nylon 6 (Yates <i>et al.</i> , 1982).				1	
381	Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites effect of clay dispersion (Gorrasi <i>et al.</i> , 2003).					1
382	Viscoelasticity and flow behavior of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites in the melt state (Privalko <i>et al.</i> , 2003).					1
383	Wettability of glass substrates by molten nylon 6 (Chiappori <i>et al.</i> , 1981).					1
		120	38	9	97	174

ANEXO B

Anexo B. Distribuição da Bibliografia Pesquisada por Assunto

UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA
CEP: 40.210-630
Telefone: (71) 3283-9800
E-mail: pei@ufba.br
Home page: <http://www.pei.ufba.br>

