

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

***PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS DE ÓXIDOS MISTOS
ARGILA/HIDRÓXIDO DE COBALTO TRATADOS TÉRMICAMENTE***

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MAURICIO BARABACH

Guarapuava – PR – 2009

MAURICIO BARABACH

***PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS DE ÓXIDOS MISTOS
ARGILA/HIDRÓXIDO DE COBALTO TRATADOS TÉRMICAMENTE***

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Química Inorgânica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica
Co-Orientador: Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi

GUARAPUAVA - PR

2009

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da UNICENTRO, Campus Guarapuava

Barabach, Mauricio

B223p Propriedades estruturais e espectroscópicas de óxidos mistos argila/hidróxido de cobalto tratados termicamente / Mauricio Barabach. – Guarapuava, 2008
xiii, 77 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Química Inorgânica, 2008

Orientador: Luiz Fernando Cótica

Co-orientador: Fauze Jacó Anaissi

Banca examinadora: Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz (PoliUSP) e Prof. Dr. Pedro Pablo González Borrero (UNICENTRO)

Bibliografia

1. Química inorgânica. 2. Materiais mistos. 3. Bentonita. 4. Tratamentos térmicos. 5. Hidróxidos de cobalto (II). I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada.

CDD 546

“... Você não pode ensinar nada a um homem; você pode apenas ajudá-lo a encontrar a resposta dentro dele mesmo...”

(Galileu Galilei)

AGRADECIMENTOS

A DEUS, muito obrigado por ter me acompanhado em todos os momentos desse desafio, obrigado por nos ensinar que o importante não é nos tornarmos homens de sucesso, mas sim, homens de valor.

À FAMÍLIA, pelo carinho, apoio e compreensão, não mais que com justiça, dedico esta vitória.

Ao professor Luiz Fernando Cótica que com sua presença amiga, ofereceu-me inestimável apoio e compreensão.

Ao professor Fauze Jacó Anaissi pelo apoio e pela ajuda nessa caminhada.

Ao professor Ivair Aparecido dos Santos e ao mestrando Valdirei Fernandes de Freitas pelo auxílio nas medidas de análise térmica e microscopia.

A professora Tânia T. Tominaga pelo uso do Laboratório de Física Aplicada.

Aos professores colegas e amigos que pelo convívio e trocas de idéias que muito nos acrescentaram na caminhada do conhecimento.

Em especial ao Alan Bartoski e a Elisangela Caldas pela ajuda na parte experimental desse trabalho.

À UNICENTRO pela oportunidade que me deu em cursar o mestrado.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Albita
Al	Alumínio
ATD	Análise térmica diferencial
ATR	Reflectância Total Atenuada
B	Bentonita
Br	Brasgel
CTC	Capacidade de troca catiônica
Ca	Cálcio
C	Caulinita
Cr	Cristobalita
Co	Cobalto
Cu	Cobre
CM	Concentração molar
DR- X	Difração de raios x
E	Esmectita
EDS	Espectrometria de energia dispersiva de raios X
F	Feldspato
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
Fe	Ferro
G	Gesso
H	Hidrogênio
M	Metal
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
Ne	Não encontrado
O	Oxigênio
Pb	Chumbo
Q	Quartzo
Si	Silício
S	Sódio
TG	Termogravimetria
T – O	Tetraédrico – Octaédrico
T – O - T	Tetraédrico – Octaédrico – Tetraédrico
VL	Verde Lodo

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da esmectita.....	5
Figura 2. Representação esquemática da estrutura da bentonita.....	5
Figura 3. Equilíbrio de ionização entre os cátions adsorvidos e as superfícies das partículas das argilas.....	6
Figura 4. DRX das amostras brutas e das frações < 2µm. (E = esmectita, C = caulinita, Q = quartzo, F = feldspato, G = gesso).....	9
Figura 5. Espectro infravermelho característico de argilas bentonitas.....	11
Figura 6. Curvas de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD) para argilas bentonitas.....	12
Figura 7. (a) Micrografias da a argila natural em uma fração menor que 2 µm e (b) da mesma bentonita calcinada em 550 °C.....	13
Figura 8. Espectrometria de energia dispersiva de raios - X – EDS para uma argila bentonita.....	13
Figura 9. Hidrólise e condensação de alcóxidos.....	14
Figura 10. Curvas de TG ou termogramas.....	18
Figura 11. Esquema de um Microscópio Eletrônico de Varredura.....	23
Figura 12. Padrão de difração de raios - X para as argilas bentonita: a) Verde-Lodo e b) Brasgel a temperatura ambiente.....	27
Figura 13. Padrão de difração de raios - X para as argilas bentonita modificadas com cobalto: a) Verde-Lodo e b) Brasgel a temperatura ambiente.....	28
Figura 14. Padrão de difração de raios - X para as argilas bentonita: a) Verde-Lodo e b) Brasgel tratadas termicamente a 600 °C.....	29
Figura 15. Padrão de difração de raios - X para as argilas bentonita modificadas com cobalto: a) Verde-Lodo e b) Brasgel tratadas termicamente a 600°C.....	30

Figura 16. Padrão de difração de raios - X para as argilas bentonita: a) Verde-Lodo e b) Brasgel tratadas termicamente a 1000°C.....	31
Figura 17. Padrão de difração de raios - X para as argilas bentonita modificadas com cobalto: a) Verde-Lodo e b) Brasgel tratadas termicamente a 1000°C.....	32
Figura 18. Curvas TG/ATD da argila Verde-Lodo, seca em (a) 50, (b)100 e (c) 150 ° C.....	34
Figura 19. Curvas TG/ATD da argila Verde-Lodo modificada com cobalto coloidal, seca em (a) 50, (b)100 e (c) 150 ° C.....	35
Figura 20. Curvas TG/ATD da argila Brasgel, seca em (a) 50, (b)100 e (c) 150 ° C.....	38
Figura 21. Curvas TG/ATD da argila Brasgel modificada com cobalto coloidal, seca em (a) 50, (b)100 e (c) 150 ° C.....	39
Figura 22. Espectro na região do infravermelho por ATR da argila Verde-Lodo, tratada a 50 °C.....	44
Figura 23. Espectro na região do infravermelho por ATR da argila Verde-Lodo modificada com cobalto, tratada a 50 °C.....	45
Figura 24. Espectro na região do infravermelho por ATR da Brasgel, tratada a 50 °C.....	46
Figura 25. Espectro na região do infravermelho por ATR da argila Brasgel modificada com cobalto, tratada a 50 °C.....	47
Figura 26. Micrografia e EDS obtida por microscopia eletrônica de varredura para a argila Brasgel seca em 150 °C.....	49
Figura 27. Micrografias e EDS obtidos por microscopia eletrônica de varredura para a argila Brasgel modificada com cobalto coloidal, seca em 150 °C.....	50
Figura 28. Micrografias e EDS obtidos por microscopia eletrônica de varredura para a argila Verde-Lodo seca em 150 °C.....	51
Figura 29. Micrografias e EDS obtidos por microscopia eletrônica de varredura para a argila Verde-Lodo modificada com cobalto coloidal, seca em 150 °C.....	52
Figura 30. Micrografias e EDS obtidos por microscopia eletrônica de varredura para a argila	

Brasgel seca em 150 °C e tratada termicamente em 1000 °C.....	54
Figura 31. Micrografias e EDS obtidos por microscopia eletrônica de varredura para a argila Brasgel modificada com cobalto coloidal, seca em 150 °C e tratada termicamente em 1000 °C.....	55
Figura 32. Micrografias e EDS obtidos por microscopia eletrônica de varredura para a argila Verde-Lodo seca em 150 °C e tratada termicamente em 1000 °C.....	56
Figura 33. Micrografias e EDS obtidos por microscopia eletrônica de varredura para a argila Verde-Lodo modificada com cobalto coloidal, seca em 150 °C e tratada termicamente em 1000 °C.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Minerais encontrados na análise dos difratogramas de raios-X.....	25
Tabela 2a. Dados de ATD para a Argila Verde-Lodo.....	36
Tabela 2b. Dados de ATD para a Argila Verde-Lodo modificada com cobalto coloidal.....	36
Tabela 3a. Dados de ATD para a Argila Brasgel.....	40
Tabela 3b. Dados de ATD para a Argila Brasgel modificada com cobalto coloidal.....	40
Tabela 4a. Dados de TG para a argila Verde-Lodo.....	42
Tabela 4b. Dados de TG para a argila Verde-Lodo modificada com cobalto coloidal.....	42
Tabela 5a. Dados de TG para a argila Brasgel.....	42
Tabela 5b. Dados de TG para a argila Brasgel modificada com cobalto coloidal.....	42
Tabela 6. Dados de análise de EDS para as argilas e seus derivados com cobalto coloidal secas a 150 °C.....	58
Tabela 7. Dados de análise de EDS para as argilas e seus derivados com cobalto coloidal secas a 150 °C e tratadas a 1000 °C.....	58

RESUMO

Mauricio Barabach. *Propriedades Estruturais e Espectroscópicas de Óxidos Mistos Argila/Hidróxido de Cobalto Tratados Termicamente.*

Argilas são essencialmente silicatos hidratados de alumínio geralmente cristalinos denominados argilominerais, podendo conter ferro e magnésio. Podem conter ainda outros minerais, matéria orgânica e sais solúveis. Sob o ponto de vista físico-químico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2 μm . As argilas são empregadas numa série de produtos acabados, por possuir propriedades adequadas, pela abundância e por ser de fácil manuseio. Podem ser empregadas como peneiras moleculares, como emulsão estabilizadora, na decantação, em cosméticos e tinturas, em nanocompósitos, como agente descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, como suportes catalíticos, como agente de filtração, como absorventes de óleos em água, como absorventes de metais pesados, etc.

Neste trabalho promovemos a modificação das argilas bentonitas Brasgel e Verde-Lodo, provenientes do município de Boa Vista no estado da Paraíba, via química sol-gel, através da adição de um gel de cobalto. As argilas naturais e as modificadas foram submetidas a tratamentos térmicos até a temperatura de 1000 °C.

As argilas e os materiais mistos resultantes foram submetidos à análises estruturais (difração de raios - X), térmicas (termogravimetria e análise térmica diferencial), espectroscópicas (espectroscopia no infravermelho), microestruturais (microscopia eletrônica de varredura) e de composição química (espectrometria de energia dispersiva de raios - X). Através destas análises, pudemos concluir que as argilas podem ser utilizadas para os propósitos de aplicabilidades desde que tratadas até 600 °C. Isto porque para tratamentos térmicos acima desta temperatura há um colapso da estrutura da bentonita e esta se transforma em outros minerais. Portanto, as argilas modificadas e tratadas até 600 °C são excelentes candidatos a aplicações como catalisadores ácidos, dispositivos eletroquímicos, eletrocatalise, sensores, entre outros.

Palavras Chave: Materiais Coloidais; Hidróxido de Cobalto(II); Bentonita; Tratamentos Térmicos.

ABSTRACT

Mauricio Barabach. *Structural and Spectroscopic Properties of Heat Treated Mixed Clay/Cobalt Hydroxide Oxides.*

Clays are essentially moisturized hydrated aluminum silicates, usually crystalline, that could contain iron and magnesium. They could contain others minerals, organic matter and soluble salts yet. In the physicochemical point of view, the clays can be considered as dispersed systems of minerals, in which particles with diameter below 2 μ m predominate. The clays are used in a series of finished products, because of possessing appropriate properties, for the abundance and for being of easy handling. They can be used as molecular sieves, as stabilizer emulsion, in the decanting, in cosmetics and tints, in nanocomposites, as decolorizing and clarifying agent of vegetable and minerals oils, as catalytic supports, as filtration agent, as absorbent of oils in water, as absorbent of heavy metals, etc.

In this work we promoted the Brasgel and Verde-Lodo bentonite clays modification, that coming from the country district of Boa Vista in the state of Paraíba, through sol-gel chemistry, through the addition of a cobalt gel. The natural and modified clays were submitted to heat treatments until 1000 °C.

The clays and the resultant mixed materials were submitted to structural (X-ray diffraction), thermal (thermogravimetry and differential thermal analysis), spectroscopic (infrared spectroscopy), microstructural (scanning electron microscopy) and chemical composition (energy-dispersive X-ray spectroscopy) analyses. Through these analyses, we could conclude that these clays can be used for the explicabilities purposes since heat treated up to 600 °C. This because for heat treatments above this temperature, the bentonite structure is collapsed and the clay becomes others minerals. Therefore, the modified and heat treated clays, up to 600 °C, are excellent candidates to applications as acid catalysts, electrochemical devices, electrocatalysis, sensor, among others.

Keywords: Colloidal Materials, Cobalt(II) Hydroxide, Bentonite, Heat Treatments.

SUMÁRIO

Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	vi
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tabelas.....	x
Resumo.....	xi
Abstract.....	xii
Sumário.....	xiii
1. Introdução.....	1
2. Referencial Teórico.....	3
2.1 Argilas/Bentonitas.....	3
2.2. A difração de raios X no estudo das argilas bentonitas.....	8
2.3. A espectroscopia no infravermelho no estudo das argilas bentonitas.....	10
2.4. A análise térmica no estudo das argilas bentonitas.....	11
2.5. A microscopia eletrônica de varredura no estudo das argilas bentonitas.....	12
2.6. A Química Sol – Gel.....	14
2.7. Materiais Mistos e Aplicações.....	15
3. Materiais e Métodos.....	16
3.1. Materiais Utilizados.....	16
3.2. Preparação das Amostras.....	16
3.3 Técnicas de Caracterização.....	17
4. Resultados e Discussões.....	24
4.1. Difração de raios X.....	24
4.2. Análise Térmica.....	33
4.3. Espectroscopia no Infravermelho.....	43
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	48
5. Conclusões.....	59
6. Referências Bibliográficas.....	62

1. Introdução

As argilas bentoníticas são amplamente conhecidas e possuem um grande número de aplicações industriais, principalmente, devido à propriedade de “inchamentos” seletivos a diferentes cátions. As bentonitas têm a capacidade de trocar esses cátions com outros cátions presentes em soluções aquosas de sais orgânicos ou inorgânicos.

Estas argilas vêm sendo utilizadas em aplicações industriais na confecção de materiais de alto valor agregado, como cosméticos e fármacos, em tintas, vernizes, fertilizantes de solos, descoramento de óleos e graxas, como aglomerantes para areias de fundição, na pelotização de minério de ferro, nanocompósitos como agente catalítico de craqueamento, entre outros [1]. Contudo, as bentonitas sódicas destacam-se pela sua importância na indústria de exploração de petróleo e de poços tubulares (para extração de água) como constituinte dos fluidos de perfuração [2]. Devemos lembrar que essas argilas têm grande interesse também devido a sua grande superfície de contato.

Atualmente, as argilas bentonitas vêm sendo utilizadas como suportes para metais de transição que são utilizados como catalisadores ácidos [3]. Os materiais resultantes destas modificações vêm sendo usados na conversão catalítica de hidrocarbonetos, hidrocrackeamento de combustíveis líquidos pesados, reações catalíticas em alcoóis, dehidrogenação do etilbenzeno, entre outras [3]. Outra aplicação importante muito estudada nos últimos anos é a utilização de organobentonitas na obtenção de compósitos argila-polímeros [4]. A organobentonita ou bentonita organofílica é assim chamada quando na troca catiônica são usadas soluções de cátions orgânicos, como os quaternários de amônio [5].

Ainda, um grande número de cientistas também tem voltado suas pesquisas aos compostos de cobalto, principalmente devido ao seu poderoso potencial como agente redutor. Neste sentido, nosso trabalho visa a preparação de materiais sol-géis mistos resultantes da interação de argila bentonita com gel inorgânico ($M = Co$), com propósitos de aplicações

posteriores como dispositivos eletroquímicos, eletrocatalise, sensores, etc [6].

Esse trabalho teve motivação em trabalhos anteriores encontrados na literatura e em argilas bentonitas modificadas com géis inorgânicos.

Neste trabalho utilizamos dois tipos diferentes de argilas bentonitas. Uma denominada de Brasgel, que é uma bentonita sódica [7] e uma segunda denominada de Verde-Lodo, que é uma bentonita policatiônica [8]. Estas argilas foram modificadas com hidróxido de cobalto (II) coloidal com o propósito de preparar materiais nanoestruturados como precursores de óxidos mistos com propriedades eletrônicas e estruturais melhores que os materiais de partida.

Dessa forma o presente trabalho tem como objetivo estudar as propriedades estruturais, microestruturais e espectroscópicas de materiais mistos coloidais resultantes da interação da argila com oxi-hidróxido de cobalto, tratados termicamente.

Para isso, apresentamos no capítulo 2 uma revisão bibliográfica das propriedades estruturais de argilas bentonitas puras e modificadas. Neste mesmo capítulo apresentamos também uma revisão de alguns trabalhos que caracterizaram estas argilas via difração de raios - X, análise térmica, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Ainda são abordados aspectos da química sol-gel e da modificação de argilas bentonitas.

No capítulo 3 é abordado detalhadamente o processo de preparação e de caracterização (estrutural, microestrutural e espectroscópica) dos materiais mistos coloidais gerados a partir da interação entre as suspensões aquosas de argilas bentonitas com o gel de hidróxido de cobalto(II), seguidas de subseqüentes tratamentos térmicos. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos no presente trabalho e no capítulo 5 estão as conclusões obtidas a partir destes resultados. Por fim, apresentamos no capítulo 6 as principais referências bibliográficas utilizadas.

2. Referencial Teórico

2.1 Argilas/Bentonitas

As argilas se originam da desagregação de rochas que comumente contém feldspato, por ataque químico (por exemplo pelo ácido carbônico) ou físico (erosão, vulcanismo), que produz a fragmentação e lixiviação em partículas muito pequenas. Normalmente as jazidas são formadas pelo processo de depósito aluvial, ou seja, as partículas menores (e portanto mais leves) são levadas por corrente de água e depositadas no lugar onde a força hidrodinâmica já não é suficiente para mantê-las em suspensão [1]. As argilas fazem parte de uma família de minerais filossilicatos hidratados, aluminosos de baixa cristalinidade e diminutas dimensões (partículas micrométricas ou menores), como a caolinita, montmorilonita, illitas, etc. Apresentam-se geralmente estáveis, nas condições termodinâmicas e geoquímicas da superfície terrestre ou da crosta rasa [9]. Sabe-se também que na argila agregam-se hidróxidos coloidais floculados e diversos outros componentes cristalinos ou amorfos.

Num processo inverso, de litificação, se um depósito de argila for desidratado e submetido a compactação (normalmente pela pressão de camadas superiores) a argila pode se transformar em rocha sedimentar. Este processo origina as rochas clásticas mais finas (lutitos ou pelitos), como por exemplo os folhetos, que se apresentam bem estratificados, e os argilitos, que possuem pouca ou nenhuma estratificação [1].

Segundo, Clarck [1], as argilas podem ser classificadas nos seguintes tipos: argila natural; argila refratária; caulim ou argila da china; argilas de bola (*Ball-Clay*); argilas para grês; argilas vermelhas; argilas expandidas e a bentonita, que é a argila de interesse para o nosso estudo.

As argilas bentonitas são compostas predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo da esmectita e apresentam grande interesse científico e tecnológico devido à sua ampla gama de aplicabilidades. Bentonita é o nome genérico das argilas

constituídas essencialmente de minerais do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência. As esmectitas possuem como características principais o potencial de um alto poder de inchamento, até 20 vezes de seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, alta área superficial (até 800 m²/g), alta capacidade de troca catiônica (CTC) e tixotropia. Estas características conferem a essas argilas propriedades bastante específicas que justificam o grande número de aplicações. [10]

Estruturalmente as argilas bentonitas são formadas por lamelas (a natureza lamelar das argilas inspirou seu nome genérico: filossilicatos – em grego, *phyllos* significa ‘folha’, ou lamela) e essas lamelas são formadas por tetraedros de SiO₄ e octaedros, em sua maioria, de Al₂O₃, que se encontram polimerizadas formando folhas bidimensionais [1].

As lamelas também são formadas pelo compartilhamento de três dos quatro oxigênios do tetraedro de SiO₄, numa estrutura análoga à da grafita. De forma semelhante, octaedros contendo um átomo de metal (Al, Mg, ou Fe) no centro e seis átomos de oxigênio com hidroxilas nos vértices também formam estruturas bidimensionais através do compartilhamento de átomos de oxigênio, como mostrado na Figura 1 [11]. Assim, podemos ver na mesma figura uma folha de tetraedros de sílica, ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base, e uma folha de octaedros de alumina ligados pelas faces laterais.

Neste tipo de estrutura, as folhas de tetraedros de camadas adjacentes mantêm átomos de oxigênio em posições opostas, enfraquecendo a ligação entre as camadas. Existe ainda na superfície das camadas um potencial repulsivo devido à carga gerada pelas substituições isomórficas [1].

A combinação dessas duas monocamadas básicas origina as seguintes classes de argilas:

- i) argilas TO ou 1:1 - as lamelas são formadas por uma monocamada de tetraedros de silício (T) condensada com uma monocamada de octaedros (O);
- ii) argilas TOT ou 2:1 - são formadas por um “sanduíche” de duas camadas de tetraedros contendo uma camada de octaedros como “recheio”, da maneira esquematizada na Figura 2, representada abaixo [11]:

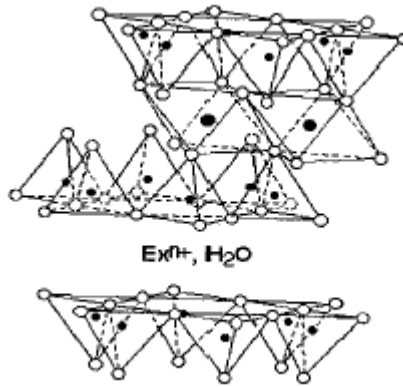


Figura 1. Estrutura da esmectita. Os círculos cheios menores representam Si(IV) e os maiores representam Al(III) ou Mg(II); os círculos abertos são átomos de oxigênio; Exⁿ⁺ representa cátions trocáveis [11].

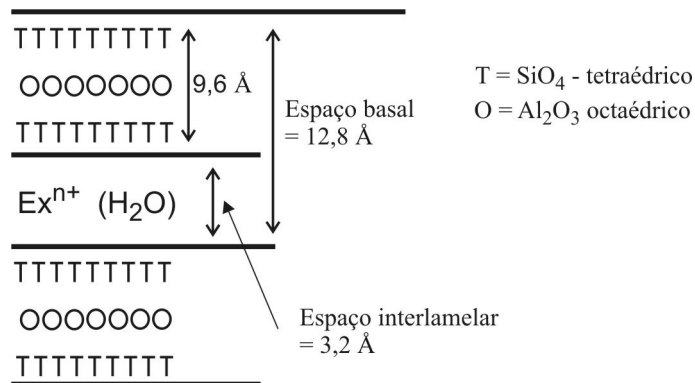


Figura 2. Representação esquemática da estrutura da bentonita [11].

Seguindo esta classificação, a bentonita é um aluminossilicato do tipo 2:1 e cujas propriedades são estabelecidas pela estrutura da montmorilonita [1].

Ainda em relação à estrutura das argilas, um argilomineral natural possui distância interplanar basal $d(00l)$ [12] e a espessura determinada para o espaço interlamelar é da ordem de 3,0 a 20,0 Å [13].

As interações entre as lamelas de argilominerais cristalinos ocorrem por forças de van der Waals. De maneira geral essas interações entre as lamelas são fracas e o ponto importante para o estudo dos argilominerais é que as forças de van der Waals variam rapidamente com a distância que separa as lamelas, ou seja, variam com a distância basal. Isso significa que as

forças diminuem muito com o aumento da distância de separação e vice-versa.

Portanto, nossa argila de interesse é constituída por camadas compostas de duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica de alumina. No espaço entre as camadas encontram-se moléculas de água adsorvidas e cátions trocáveis, que podem ser principalmente Ca^{2+} , Mg^{2+} e/ou Na^+ . Se o cátion predominante é o Ca^{2+} , a argila é denominada de bentonita cálcica e se o cátion é o Na^+ , recebe a denominação de bentonita sódica. Não são comuns as argilas magnesianas, mas há ainda um terceiro tipo denominado de bentonitas policatiônicas, nas quais estão presentes os três cátions citados. Argilas desse tipo são as comumente encontradas no Brasil [9].

Como já dito, as bentonitas possuem uma rede capaz de sofrer expansão, na qual as superfícies das camadas estão disponíveis para a hidratação e troca de cátions [14]. Neste sentido, a carga superficial e a hidratação dos cátions interplanares contribuem para o aumento da distância entre as camadas quando em presença de água.

Ainda com relação à expansão, este “inchamento” da estrutura está relacionado com o espaço interlamelar e acontece devido ao equilíbrio de ionização entre os cátions adsorvidos e as superfícies das partículas que ocorre quando a argila é dispersa em água, assim como mostrado na equação 3 [12]:

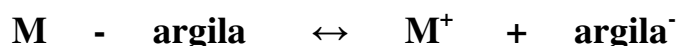


Figura 3. Equilíbrio de ionização entre os cátions adsorvidos e as superfícies das partículas das argilas.

As argilas que possuem o Na^+ como cátion predominante, apresentam a propriedade de inchar na presença de água, aumentando várias vezes o seu volume inicial, isto porque o Na^+ permite que várias moléculas de água sejam adsorvidas, aumentando a distância entre as camadas e, conseqüentemente, separando as partículas de argila umas das outras [15]. No caso

das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas [9]. Esta diferença pode ser observada quando as argilas (sódica, cálcica e policatiônica) estão em meio aquoso [1].

Devido a esta propriedade de “inchamentos” seletivos a diferentes cátions, a bentonita tem a capacidade de trocar esses cátions com outros cátions presentes em soluções aquosas de sais orgânicos ou inorgânicos. Quando na troca catiônica são usadas soluções de cátions orgânicos, como os quaternários de amônio, a bentonita modificada é chamada de organobentonita ou bentonita organofílica. Argilas modificadas com sais monoquaternários de amônio de comprimentos de cadeia variados têm sido investigadas quanto às suas capacidades na remoção de diversos tipos de poluentes orgânicos [9].

Com relação a aplicações industriais, as bentonitas vêm sendo utilizadas na confecção de materiais de alto valor agregado, como cosméticos e fármacos, em tintas, vernizes, fertilizantes de solos, descorantes de óleos e graxas, aglomerantes para areias de fundição, agente catalítico de craqueamento, entre outros [1]. Contudo, as bentonitas sódicas destacam-se pela sua importância na indústria de exploração de petróleo e de poços tubulares (para extração de água) como constituinte dos fluidos de perfuração [2]. Essas argilas têm grande interesse devido a sua grande superfície de contato e a capacidade de promover a troca catiônica.

No Brasil, em 2007, as reservas (medida + indicada) de bentonita totalizaram aproximadamente 27 milhões de toneladas, das quais 51,4% são relativas às reservas medidas, distribuídas no Estado do Paraná, Município de Quatro Barras, representando 38,6% das reservas lavráveis nacionais; no Estado de São Paulo, nos Municípios de Pindamonhangaba, Taubaté e Tremembé, com 23,4%; no Estado da Paraíba, no Município de Boa Vista com 22,0% e, no Estado do Piauí, no Município Guadalupe com 15,6%. O estado da Paraíba tem a maior parte das indicadas (88,2 %) [16].

Neste trabalho utilizamos dois tipos diferentes de argilas bentonitas brasileiras. Uma denominada de Brasgel, que é uma bentonita sódica [7] e uma segunda denominada de Verde-

Lodo, que é uma bentonita policatiônica [8]. Estas argilas foram modificadas com hidróxido de cobalto(II) coloidal com o propósito de preparar materiais nanoestruturados como precursores de óxidos mistos com propriedades eletrônicas e estruturais melhores que os materiais de partida.

Também é abordado detalhadamente o processo de preparação e de caracterização (estrutural, microestrutural e espectroscópico) de materiais mistos coloidais gerados a partir da interação entre as suspensões aquosas de argilas bentonitas com o gel de hidróxido de cobalto(II), seguidas de subseqüentes tratamentos térmicos. As caracterizações mostram as principais diferenças entre as argilas naturais e as argilas dopadas com o gel de cobalto em função dos tratamentos térmicos.

2.2. A difração de raios - X no estudo das argilas bentonitas

A difração de raios - X é uma técnica muito utilizada em estudos estruturais de argilas. Estudos estruturais (principalmente de identificação de fases) de argilas bentonitas são bem documentados na literatura. Foletto e colaboradores [17] mostram em seu trabalho que os difratogramas de raios - X (Figura 4) das bentonitas estudadas por eles apresentam, além dos picos característicos das esmectitas, impurezas como quartzo, feldspato, caulinita e gesso. Este mesmo trabalho mostra que, a maioria das impurezas como quartzo e feldspato podem ser removidas com um corte granulométrico abaixo de 2 μ m, obtendo-se uma amostra rica em esmectita e caulinita [17].

Paluszkiewicz e colaboradores [18] mostram que, além dos compostos já citados, amostras de bentonita também podem apresentar a fase Ilita.

Além disso, alguns trabalhos apontam a formação da fase nontronita após um tratamento térmico acima das temperaturas de desidroxilação do ferro e do alumínio [10,19].

Outro efeito observado para o tratamento térmico de bentonitas é a diminuição da distância interlamelar, observada pelo deslocamento do pico (001) para ângulos maiores [20].

Este efeito é contrário ao efeito de aumento na distância interlamelar observado quando a argila é hidratada e/ou modificada com determinados íons [21].

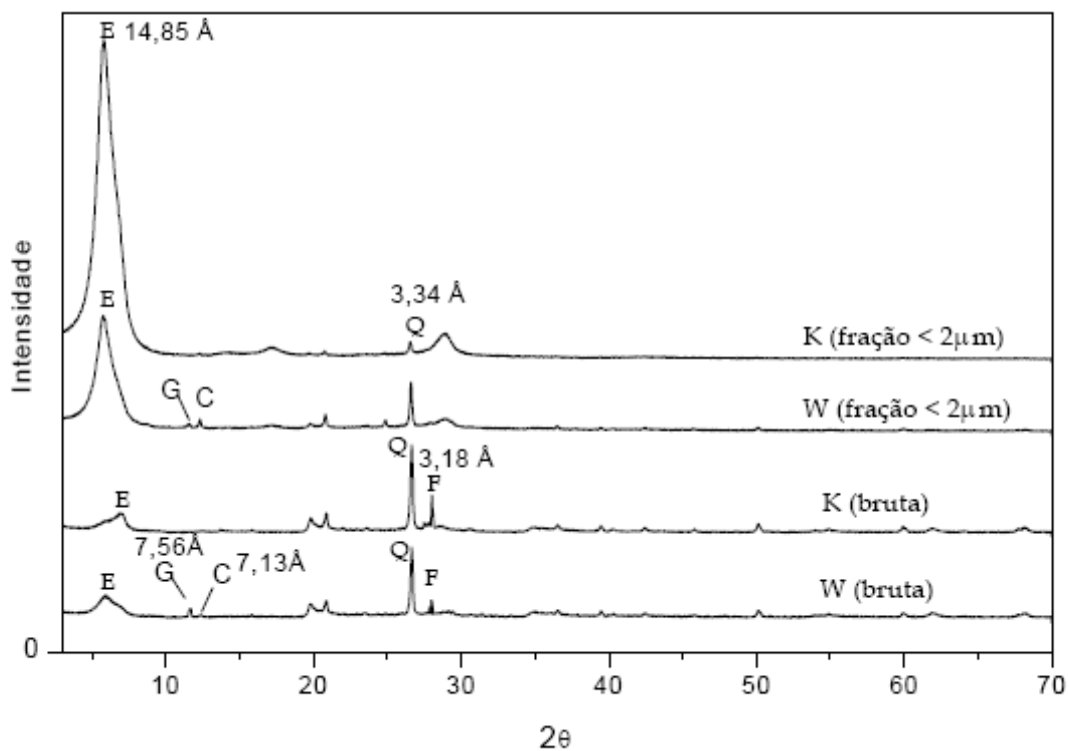


Figura 4. DRX das amostras brutas e das frações <math>< 2\mu\text{m}</math>. (E = esmectita, C = caulinita, Q = quartzo, F = feldspato, G = gesso) [17].

2.3. A espectroscopia na região do infravermelho no estudo das argilas bentonitas

A espectroscopia na região do infravermelho tem sido extensivamente usada para a investigação de esmectitas devido a sua sensibilidade para a distinção de diferentes espécies químicas e na distribuição de átomos nas camadas tetraedrais e octaedrais [3, 19, 21,22].

Especificamente para as argilas bentonitas, são encontrados muitos trabalhos na literatura que descrevem o espectro de infravermelho para as mesmas. Segundo estes trabalhos, na região de 400 - 800 cm^{-1} podem ser observadas as deformações angulares (Si-O-M) das ligações nos tetraedros. Em 470 cm^{-1} pode-se observar uma vibração de deformação angular Si-O-Si e, em alguns casos, também pode ser observado um em torno de 500 cm^{-1} referente à frequência de vibração da ligação Si-O-Al, na qual o silício pertence ao sítio tetraédrico e o alumínio ao sítio octaédrico. Em 650 cm^{-1} existem vibrações Al-O e Si-O fora do plano acopladas. Ainda, pode-se observar um pico intenso em torno de 800 cm^{-1} , referente à frequência de vibração da ligação Si-O-Al, evidenciando uma significativa substituição de silício por alumínio nos tetraedros.

Já na região de 800 - 1110 cm^{-1} podem ser observadas as frequências de vibração angular da hidroxila ligada a alumínio e/ou átomos substituintes no sítio octaédrico (Al-OH-Al em 910 cm^{-1} , Al-OH-Fe em 870 cm^{-1} e Al-OH-Mg em 840 cm^{-1}), e as deformações axiais da ligação Si-O da rede, fora do plano (1010-1030 cm^{-1}) e no plano (1090-1110 cm^{-1}).

A região de 1600 - 1650 cm^{-1} está relacionada com a deformação angular da água de hidratação e na região de 3400 - 3650 cm^{-1} observa-se um pico largo referente à deformação axial da água de hidratação na faixa de 3400 - 3450 cm^{-1} , e na faixa 3620-3650 cm^{-1} um pico mais definido referente a deformação axial de hidroxila estrutural.

Um espectro típico é apresentado na Figura 5.

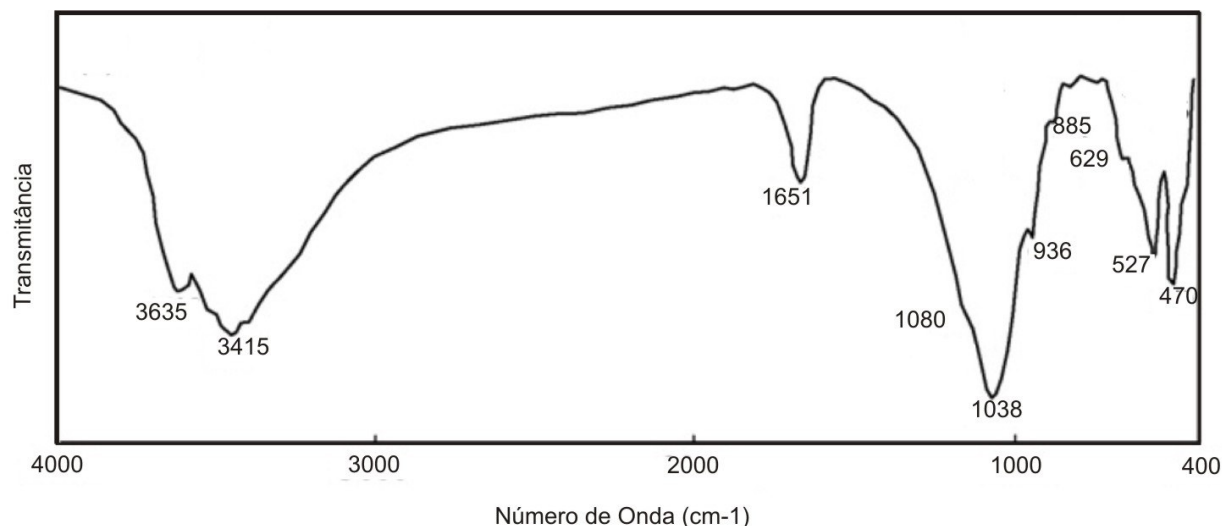


Figura 5. Espectro infravermelho característico de argilas bentonitas [22]

2.4. A análise térmica no estudo das argilas bentonitas

Termogravimetria (TG)

As bentonitas, principalmente as brasileiras, apresentam perda de massa em três regiões. A primeira perda de massa, acontece em temperaturas menores que 200 °C, referente a água intercalada. A segunda perda de massa, acontece na região entre 200 e 600 °C, referente a perda de água da superfície interlamelar e de voláteis e, a última perda de água, aconteceu na região entre 600 e 700 °C, referente a perda de água por desidroxilação. Estas perdas podem claramente ser vistas na figura 6.

Análise Térmica Diferencial (ATD)

Na análise térmica diferencial das bentonitas observam-se reações em intervalos idênticos aos da análise termogravimétrica. Na figura 6, por exemplo, verifica-se a presença do primeiro pico endotérmico que se encontra abaixo de 200 °C, que é demonstrativo da perda de água intercalada. Um segundo pico, menos intenso neste caso, se encontra entre 200 e 600 °C e demonstra a perda de água da superfície interlamelar e da matéria orgânica e, um terceiro pico endotérmico encontrado acima de 600 °C relata a perda de água por desidroxilação dos

silicatos. Podemos notar um quarto pico acima de 800 °C, que não tem o seu equivalente na curva de TG, referente à decomposição da estrutura da argila [20].

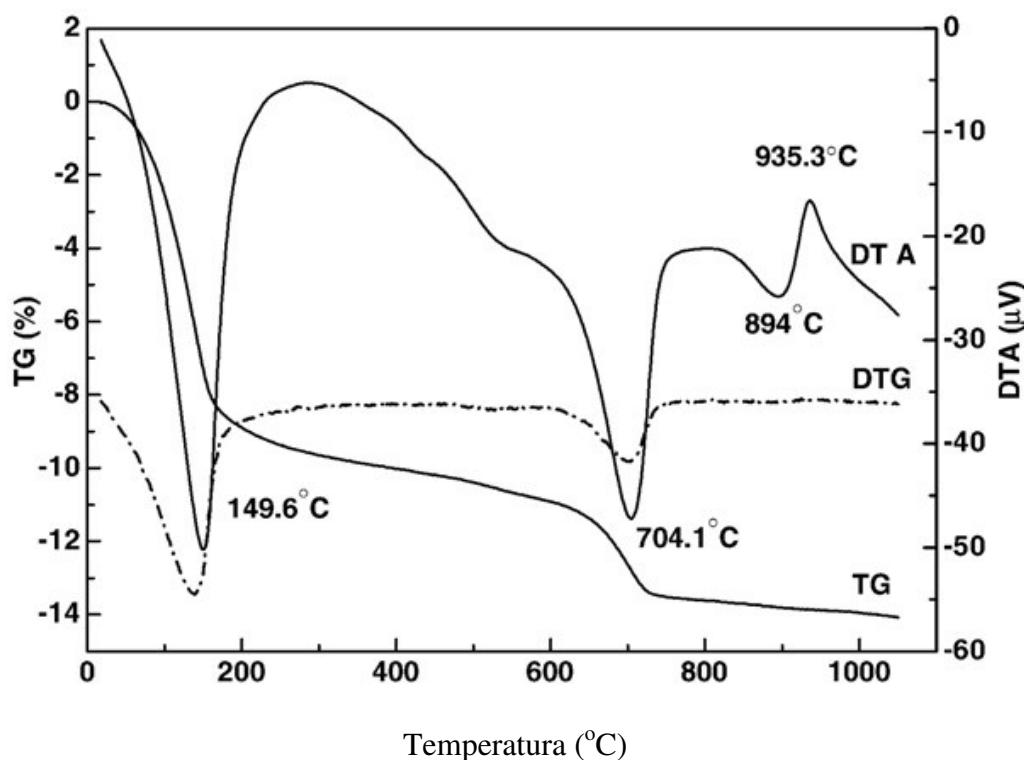


Figura 6. Curvas de análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD) para argilas bentonitas [20].

2.5. A microscopia eletrônica de varredura no estudo das argilas bentonitas

A morfologia e a composição superficial de algumas argilas bentonitas foram estudadas através de microscopia eletrônica de varredura e de EDS [18, 20, 23, 24].

Desta forma, puderam-se estudar as transformações estruturais da bentonita pura, modificada e após tratamentos térmicos. Na figura 7 são mostradas micrografias para uma bentonita coletada na província de Neuquén na Argentina. A figura 7 (a) apresenta a micrografia para a argila natural em uma fração menor que 2 μm e a figura 7(b) apresenta a mesma bentonita calcinada em 550 °C.

A figura 8 apresenta uma típica análise composicional da superfície das argilas via EDS.

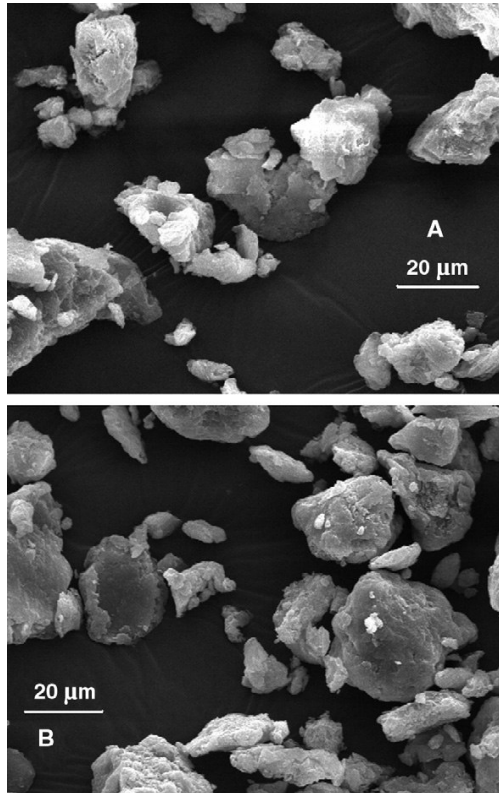


Figura 7. (a) Micrografias da a argila natural em uma fração menor que 2 μm e (b) da mesma bentonita calcinada em 550 $^{\circ}\text{C}$ [20].

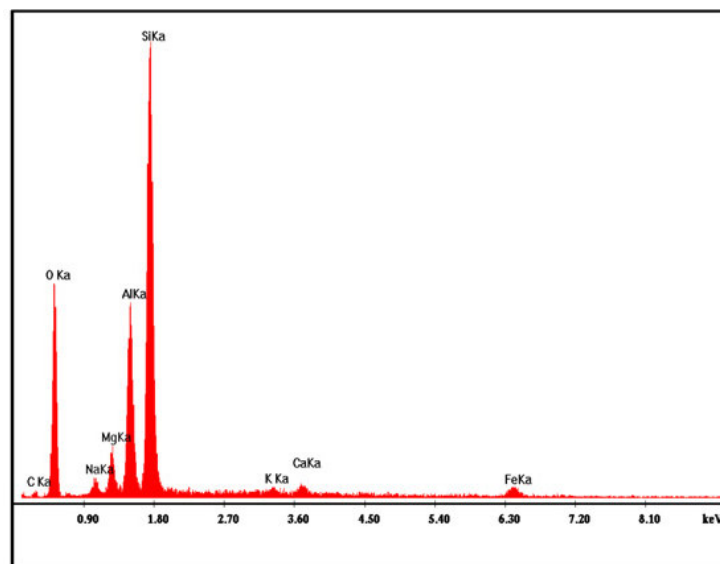


Figura 8. Espectrometria de energia dispersiva de raios X – EDS para uma argila bentonita [18].

2.6. A Química Sol - Gel

O sol é explicado como a dispersão de partículas de ordem nanométrica em um líquido como a água ou álcool. O gel é uma rede de macromoléculas que imobiliza o líquido, cujas características podem ser comparadas com as da gelatina.

O processo sol-gel da sílica envolve a hidrólise e condensação de alcóxidos, tais como tetraetoxilame. Esses monoxilames são formados por muitos tipos de reações como mostra a figura 9.

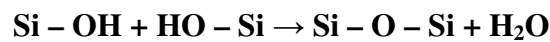
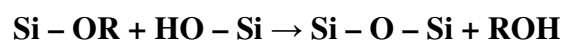
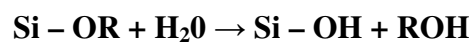


Figura 9. Hidrólise e condensação de alcóxidos.

As vantagens do método são a: alta pureza da matéria prima, alta homogeneidade, baixa temperatura de preparação, a possibilidade de preparar materiais com novas composições, que são impossíveis de serem preparados por processo convencional de fusão. Também os géis formados podem ser vítreos com alta porosidade a qual pode ser controlada, possuindo assim propriedades especiais como catalisadores, isolantes e para a impregnação de materiais perigosos.

O processo sol-gel pode ser usado para chegar a padrões físicos e químicos que possam representar materiais com novas características, na produção de pastilhas nucleares com a finalidade de eliminar o máximo de vazios dos materiais, no recobrimento de superfícies, na indústria automobilística, onde camadas são aplicadas sobre a pintura e, esta camada serve de repelentes naturais à poeira e a água, também são usados para aumentar a resistência à corrosão dos metais.

2.7. Materiais Mistos e Aplicações

Trabalhos recentes com bentonitas têm mostrado que as propriedades das mesmas podem ser amplamente modificadas efetuando reações com cátions trocáveis [25], pois dessa forma, por exemplo, pode provocar-se alteração na carga residual líquida das mesmas. As bentonitas também podem adsorver espécies químicas em sua superfície externa. Tal fato se deve à natureza da superfície externa destes materiais que, de forma simplificada, podem apresentar cargas residuais, oxigênios e grupos hidroxilas terminais. As espécies químicas podem ser adsorvidas através de forças eletrostáticas ou forças fracas como as forças de van der Waals. Porém, a adsorção por um adsorvente (sólido), de uma substância presente em uma solução, não é um processo simples, estando várias interações envolvidas: interações entre o adsorbato (substância adsorvida) e a superfície do adsorvente; entre as moléculas do solvente e a superfície do adsorvente; entre o adsorbato e as moléculas do solvente e a natureza dos sítios de adsorção [26].

É importante reconhecer que, com o aumento do conhecimento químico dos sólidos lamelares naturais, muitos compostos puderam ser sintetizados por métodos de preparação relativamente simples e que utilizam insumos de baixo custo. Devido às características químicas e físicas descritas, os materiais lamelares podem ser planejados e sintetizados para que assim venham a ter aplicações ambientais como, por exemplo, na remediação de efluentes, tirando partido tanto das reações de intercalação como da adsorção das espécies químicas pela superfície.

O desenvolvimento de materiais porosos com alta capacidade de adsorção e que possam ser reutilizados ou reciclados vem se tornando um grande desafio. Assim, haverá economia de matérias-primas e energia e, ainda, redução da quantidade de resíduos gerados. Dentre os materiais que têm grandes perspectivas nesta direção estão, sem dúvida, as argilas [27].

As argilas ácidas ou modificadas podem substituir com larga vantagem os catalisadores homogêneos atualmente utilizados, por não serem corrosivas nem nocivas ao meio ambiente.

3. Materiais e Métodos

Os materiais mistos utilizados neste trabalho foram preparados pela acadêmica de pós-graduação Elisângela Muncinelli Caldas Barbosa [28] do Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos, ~~LabMat~~ UNICENTRO e repassados para realização do tratamento térmico.

3.1. Materiais Utilizados

As argilas utilizadas são denominadas Bentonita, compostas predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo da esmectita. As amostras foram recebidas do Grupo de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, na forma de pó denominadas de Brasgel e Verde-Lodo. Sendo que a Brasgel é uma argila sódica natural, enquanto que a Verde-Lodo é policatiônica.

Além das argilas, utilizou-se para a realização de todas as etapas do trabalho acetato de cobalto (II) (Synth), hidróxido de sódio (Synth), álcool etílico (Biotec) e glicerina (Synth). Todos esses reagentes são comerciais com grau de pureza analítico.

3.2. Preparação das Amostras

Preparação das suspensões das argilas

As argilas foram utilizadas na forma de suspensão coloidal 1,5% (m/V) preparadas pela dispersão do material em água e mantidas sob agitação por 24h. As amostras foram mantidas em repouso por sete dias para total maturação.

Preparação do Gel de Cobalto

O gel de cobalto foi preparado à temperatura ambiente misturando-se: 400 mL de glicerina, 16,02 g de acetato de cobalto, 167 mL de hidróxido de sódio (1 M) e 167 mL de

etanol. Após a etapa de mistura, o gel permaneceu em repouso por três dias. Na sequência fez-se a lavagem do mesmo com água destilada, para retirada de solúveis e partículas não reagidas.

Mistura das soluções das argilas com o gel de cobalto

Em um béquer, efetuou-se a mistura das soluções das argilas e do gel de cobalto preparados nas etapas anteriores. Adicionou-se 400 mL da solução da argila e 175 mL do gel de cobalto e, deixou-se sob agitação por sete dias. Este procedimento foi o mesmo para os dois tipos de argila bentonita. Desta forma, obtivemos quatro conjuntos de amostras que denominamos como: Brasgel, Brasgel/Co, Verde-Lodo e Verde-Lodo/Co.

Tratamentos Térmicos

Inicialmente, as argilas Brasgel, Verde-Lodo e as respectivas argilas modificadas foram previamente secas em estufa nas temperaturas de 50, 100, 150 e 200 °C, por duas horas. Assim, após esta secagem prévia, em um forno mufla, as amostras foram aquecidas durante três horas nas temperaturas de 600 e 1000 °C. Todos os procedimentos citados até agora foram desenvolvidos nos laboratórios de pesquisa da UNICENTRO.

3.3 Técnicas de Caracterização

Análise Térmica

As curvas de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (ATD) foram obtidas em um Analisador térmico simultâneo Netsch STA Luxx 409 (localizado na Central de Análises Avançadas de Materiais da Universidade Estadual de Maringá - COMCAP) usando amostras de aproximadamente 200 mg em cadinho de alumina, sob atmosfera dinâmica de ar e razão de aquecimento de 10 °C/min. A seguir descrevemos, de forma mais detalhada, as técnicas de análise térmica utilizadas.

Termogravimetria

Em termogravimetria (TG) a massa da amostra é medida em uma atmosfera controlada como uma função da temperatura ou do tempo. A TG é útil para se determinar a presença de água na amostra, os conteúdos de materiais orgânicos e para o estudo das reações de decomposição. Desta forma, o termograma gera informações sobre a estabilidade térmica da amostra, velocidades de reação e composição.

O equipamento de termogravimetria consiste em uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás e um sistema de coleta de dados. Para se obter resultados precisos em técnicas termoanalíticas, deve-se inicialmente executar a calibração do equipamento. Para tanto, deve-se recorrer a materiais-padrão de composição conhecida e que reproduzam as perdas de massa referentes à sua decomposição em temperaturas bem determinadas, ou uso de materiais que apresentem transições magnéticas que possam ser observadas em uma curva termogravimétrica, podendo-se assim, efetuar a calibração de temperatura do forno. As curvas obtidas podem ser comparadas com as curvas encontradas na literatura. As principais curvas encontradas na literatura são similares às curvas expressas na figura 10 [29]:

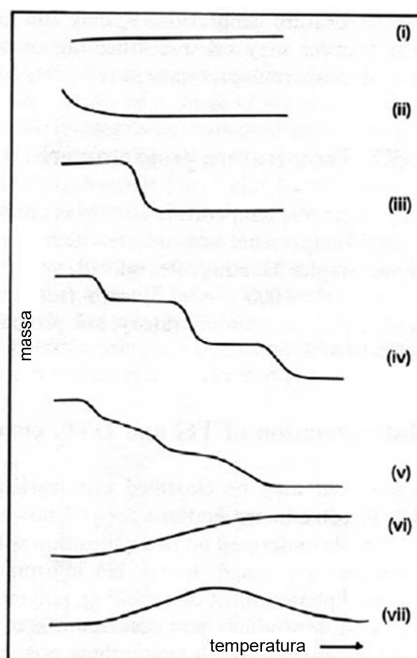


Figura 10. Curvas de TG ou termogramas.

Termogramas:

i – A amostra não sofre decomposição com perda de produtos voláteis. Pode mostrar reações do tipo: transição de fase, fusão, polimerização.

ii – Representa uma rápida perda de massa inicial, sendo característica de processos de dessorção da amostra.

iii – Apresenta a decomposição da amostra em um processo simples. Essa curva pode ser utilizada para definir os limites de estabilidade do reagente, determinar a estequiometria e investigar a cinética da reação.

iv – Mostra uma decomposição multi-etapas com intermediários relativamente estáveis. Pode definir os limites de estabilidade dos reagentes e intermediários e mostra, de forma mais completa, a estequiometria da reação.

v – Indica uma decomposição multi-etapas, porém os produtos intermediários não são estáveis, obtêm-se poucas informações sobre a estequiometria da reação.

vi – Se observa um aumento de massa como consequência da reação da amostra com o meio (atmosfera).

vii – O produto da reação de oxidação se decompõe a temperaturas mais elevadas.

Análise Térmica Diferencial

A análise térmica diferencial (ATD) consiste na medida da diferença de temperatura que pode existir entre uma substância (amostra) e outra substância de referência inerte. Quando ambos os materiais, ao mesmo tempo, sofrem um aquecimento ou resfriamento controlado.

A medida da diferença de temperatura realiza-se com a ajuda de três termopares, dois deles colocados em contato com os suportes onde se encontram as substâncias e um terceiro termopar permite a medida da temperatura do sistema (forno).

Através deste método é possível detectar uma multiplicidade de transformações que implicam em reações energéticas, estas podem ser devido a fenômenos físicos ou químicos.

Estas reações podem ser endotérmicas ou exotérmicas.

A interpretação da curva de ATD é muito delicada e na maior parte dos casos difícil. Pela análise da curva obtida têm-se, por exemplo: a temperatura de transição vítrea, a temperatura de cristalização e as temperaturas de fusão do material. Essas transições são resultantes de reações exotérmicas e endotérmicas com altura, área e forma dos picos distintos.

Todas essas características são muito influenciadas por diversos fatores, tais como o equipamento de medida, a natureza e preparação das amostras, a velocidade de aquecimento, a atmosfera que circunda a amostra, etc., que devem ser controlados para um bom resultado destes ensaios.

Espectroscopia na região do infravermelho

A radiação infravermelha é a radiação eletromagnética localizada nos comprimentos de onda mais longos que a luz vermelha. E, na análise, as moléculas podem absorver a radiação infravermelha e tornar-se vibracionalmente excitadas. Do ponto de vista tanto da aplicação como da instrumentação, o espectro infravermelho é convenientemente dividido em radiação no infravermelho próximo, médio e distante.

No sentido de se estudar moléculas, sabemos que qualquer ligação entre dois átomos vibra movendo os átomos na direção de aproximá-los e a seguir distanciá-los. Este tipo de movimento é chamado de modo de “estiramento”. Moléculas poliatômicas podem também realizar vibrações de “dobramento” nos quais os ângulos de ligações aumentam e diminuem periodicamente. A frequência com que a molécula vibra depende da massa de seus átomos da força de suas ligações. Uma molécula construída de átomos leves unidos por ligações fortes tem frequência vibracional mais alta que uma construída de átomos pesados unidos por ligações fracas. A primeira deverá, então, absorver radiação de frequência mais alta que a última. Movimentos de dobramento das moléculas tendem a ser menos fortes que os movimentos de estiramento, assim as vibrações de dobramento normalmente absorvem

freqüências mais baixas que as vibrações de estiramento.

Neste trabalho, os espectros de Infravermelho foram obtidos num espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) no modo ATR (*Attenuated Total Reflectance*) no Laboratório de Equipamentos Multiusuários da Química, LabMulti, UNICENTRO.

Difração de raios - X

A difração de raios - X é uma técnica usada para determinar o arranjo de átomos nos compostos sólidos, e para determinar comprimentos e ângulos de ligação, ou seja, a sua estrutura cristalina. A radiação nessa técnica é gerada devido a aceleração e desaceleração de cargas elétricas. Os elétrons geram radiação à medida que são violentamente desacelerados ao chocar-se com um metal, cobre, por exemplo.

Na técnica de difração de pó, um feixe de radiação monocromático é direcionado para uma amostra pulverizada, espalhada em um suporte, e a intensidade da difração é medida quando o detector é movido em diferentes ângulos.

Para calcular o espaçamento das camadas de átomos responsáveis pela interferência, usa-se a equação de Bragg:

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

Com a difratometria de raios X pode-se calcular o valor de d , que indica a distância entre planos basais sucessivos. Numa esmectita, por exemplo, a espessura de uma camada é igual a 9,6 Å. Tipicamente, dois tipos de picos são encontrados no difratograma de uma argila: (a) reflexões basais, que são influenciadas pelo estado de hidratação e pela natureza do íon metálico encontrado no espaço interlamelar da argila; e (b) reflexões hk_0+hk_l , que dependem da natureza da argila [12]. Em nosso estudo utilizamos um difratômetro de raios - X Shimadzu, modelo XDR6000, equipado com tubo de cobre ($\text{Cu K}_\alpha = 1.55418 \text{ \AA}$).

Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 X) e resolução. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada por lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica importante para a caracterização de superfícies. Para se obter uma imagem, a superfície de uma amostra sólida é varrida com um padrão de rastreamento com o feixe de elétrons. O padrão de varredura é realizado deslocando o feixe de elétrons sobre a superfície em linha reta e retornando à posição inicial e deslocando para baixo com um aumento padrão. Esse procedimento é repetido até que toda a área desejada da superfície tenha sido varrida. Durante o processo de varredura, um sinal é recebido acima da superfície e armazenado no computador, o qual é convertido em imagem [30].

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X – EDS (*energy dispersive x-ray spectroscopy*, ou EDX) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos

estão presentes naquele local e assim identificar que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual [31]. O esquema de um microscópio eletrônico de varredura é mostrado na figura 11.

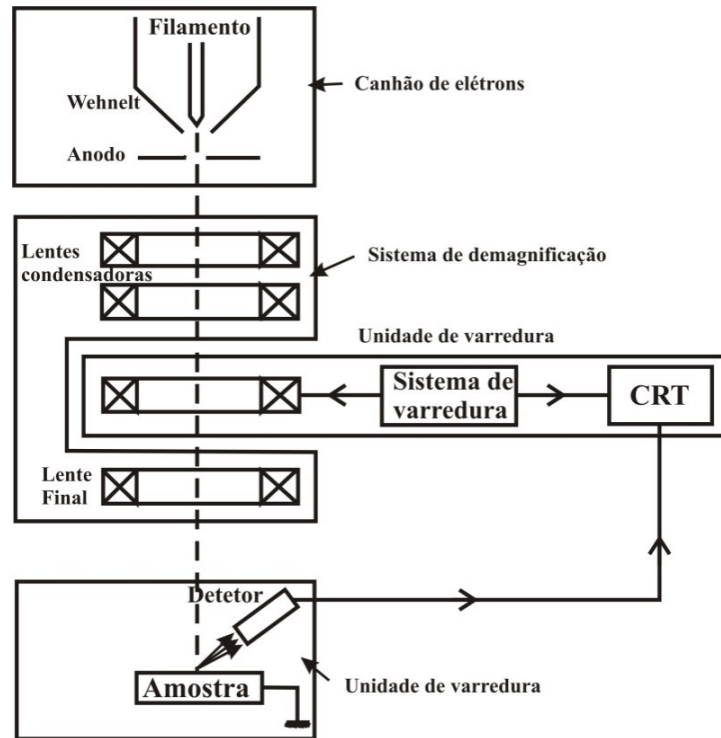


Figura 11. Esquema de um Microscópio Eletrônico de Varredura.

As análises microscópicas deste trabalho foram realizadas em um Microscópio eletrônico de varredura Shimadzu Superscan SS550 (localizado na Central de Análises Avançadas de Materiais da Universidade Estadual de Maringá - COMCAP).

4. Resultados e Discussões

A combinação entre as suspensões coloidais de hidróxido de cobalto e argila bentonita, resulta em um material gelatinoso de coloração amarelo-castanho característico, associada à presença de sítios de cobalto (II), e foi denominado de óxido misto de bentonita/hidróxido de cobalto (II).

A seguir apresentamos os principais resultados e discussões obtidos no decorrer deste trabalho. Os resultados são oriundos de medidas de difração de raios - X (DRX), termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (ATD), espectroscopia no infravermelho (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios - X (EDS).

4.1. Difração de raios - X

Os difratogramas de raios - X das argilas sem tratamento térmico e sem modificação (Figura 12) apresentam padrão típico da bentonita (B), com a presença de argilominerais do grupo das esmectitas que tem distância interplanar d_{00l} entre 14,0 e 15,0 Å. Observam-se também picos relativos à presença de outras espécies cristalinas como quartzo (Q) e caulinita (C). O aspecto não linear da linha de base dos difratogramas da figura 12 é atribuído a presença do mineral feldspato. A descrição de todas as fases encontradas na análise dos difratogramas está apresentada na tabela 1.

Para as argilas modificadas com cobalto coloidal (Figura 13) a distância interplanar (d_{00l}) é aumentada [32]. Isto indica que houve intercalação do gel entre as lamelas das argilas. Estes difratogramas apresentam picos dos mesmos compostos observados nos difratogramas das argilas puras sobrepostos a um padrão amorfo que é atribuído aos compostos orgânicos presentes na suspensão coloidal de cobalto usada na modificação das argilas.

Tabela 1. Minerais encontrados na análise dos difratogramas de raios X.

Mineral	Fórmula Química	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Arquivo JCPDS-ICDD*
Bentonita	$(Al,Mg,Fe)_2(Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	Hexagonal	<i>P</i>	29-1498
Quartzo	SiO_2	Hexagonal	<i>P312</i>	01-0649
Cristobalita	SiO_2	Cúbico	<i>Fd-3m</i>	01-0424
Albita	$NaAlSi_3O_8$	Anorthita	<i>C-1</i>	01-0739
Olivina	$(Mg, Fe)_2SiO_4$	Ortorrômico	<i>Pbnm</i>	85-1682
Olivina-Co	$(Co,Mg)_2(SiO_4)$	Ortorrômico	<i>Pbnm</i>	87-0056

* *Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data.*

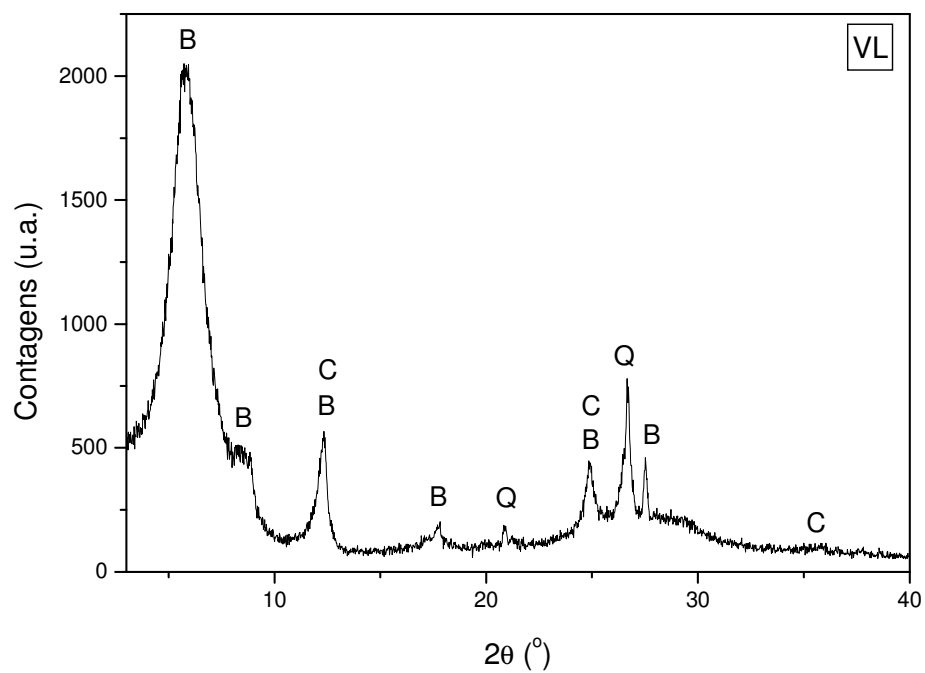
Os difratogramas das argilas naturais secas em 150 °C por 2 horas e submetidas a um tratamento térmico de 600 °C por 3 horas são apresentados na figura 13. Observando o difratograma para a argila Verde-Lodo, aparentemente, a distância interlamelar foi diminuída para valores em torno de 9 Å. O mesmo efeito é observado para a argila Brasgel. Junto aos picos da bentonita também são observados os picos da caolinita e do quartzo.

Para as argilas modificadas, secas em 150 °C por 2 horas e submetidas a um tratamento térmico de 600 °C por 3 horas, os difratogramas (figura 14) apresentam resultados distintos. Para a argila Verde-Lodo observam-se picos referentes ao mineral albita (A), que é o feldspato que sofreu desidroxilação, e ao mineral olivina modificado, que é um silicato de cobalto e magnésio. Observam-se, também, picos referentes ao quartzo e à cristobalita (Cr), que possui a mesma fórmula química do quartzo, mas teve sua estrutura cristalina modificada devido ao tratamento térmico. Não se observa mais o padrão da bentonita.

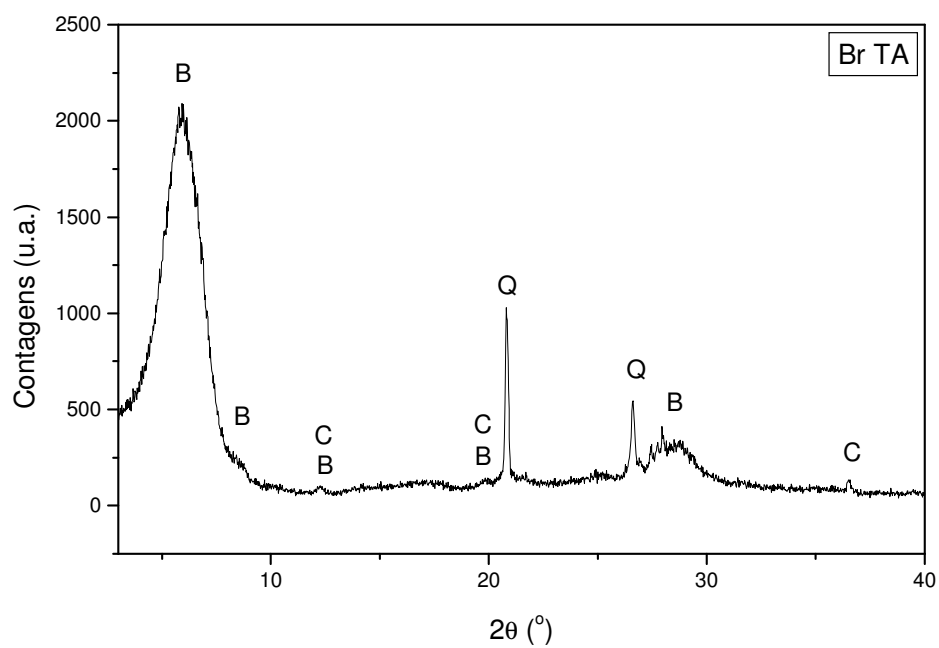
Os difratogramas das argilas naturais (figura 16), secas em 150 °C por duas horas e tratadas termicamente em 1000 °C por 3 horas, são apresentados na figura 15. Para a argila

Verde-Lodo, pode-se observar a presença dos minerais albita, quartzo e cristobalita. Também foi observado um padrão que, provavelmente, identifica o mineral olivina (O-Fe), que é um silicato de ferro e magnésio. Um padrão de difração idêntico foi observado para a argila Brasgel.

Para as argilas modificadas e tratadas em condições idênticas às apresentadas acima foram observados, nos padrões de difração (figura 17), os minerais olivina modificada (O-Co), quartzo, cristobalita e albita.

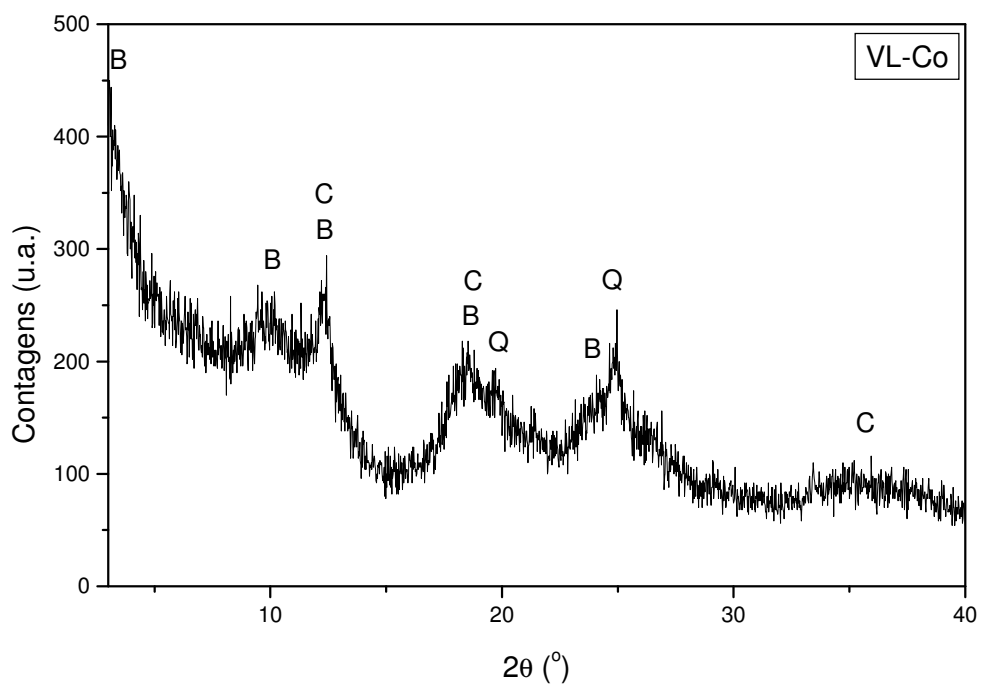


(a)

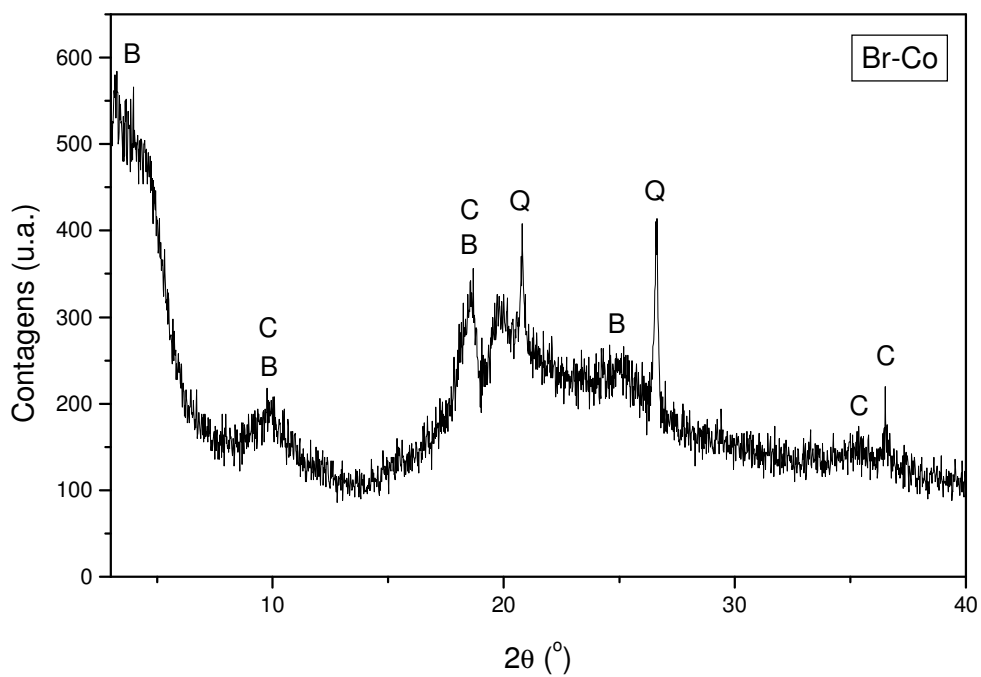


(b)

Figura - 12. Padrão de difração de raios X para as argilas bentonita: a) Verde-Lodo e b) Brasgel em temperatura ambiente.

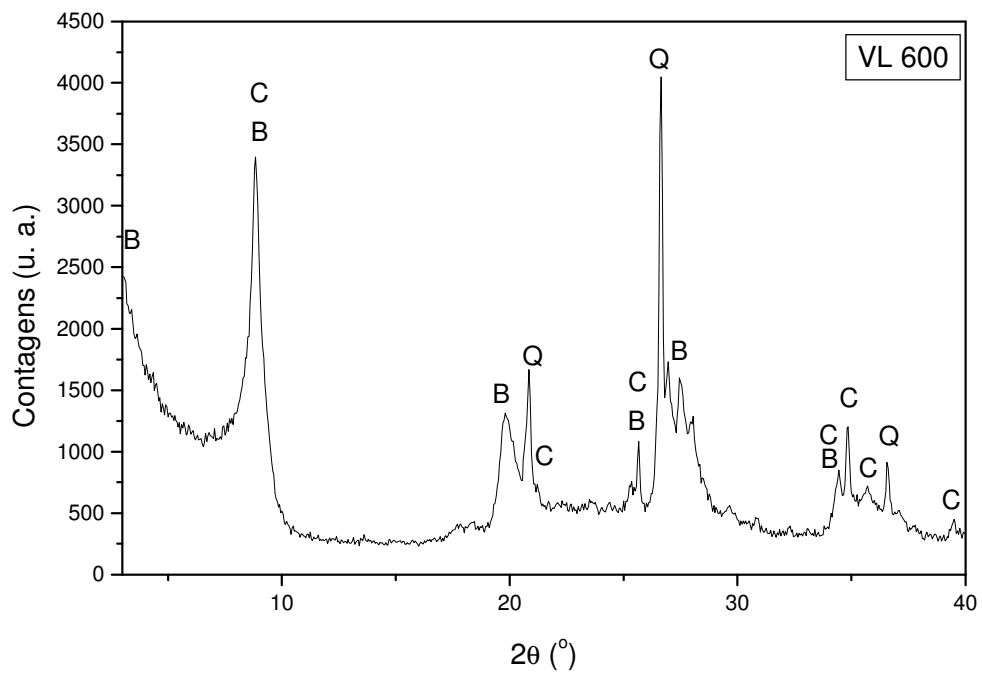


(a)

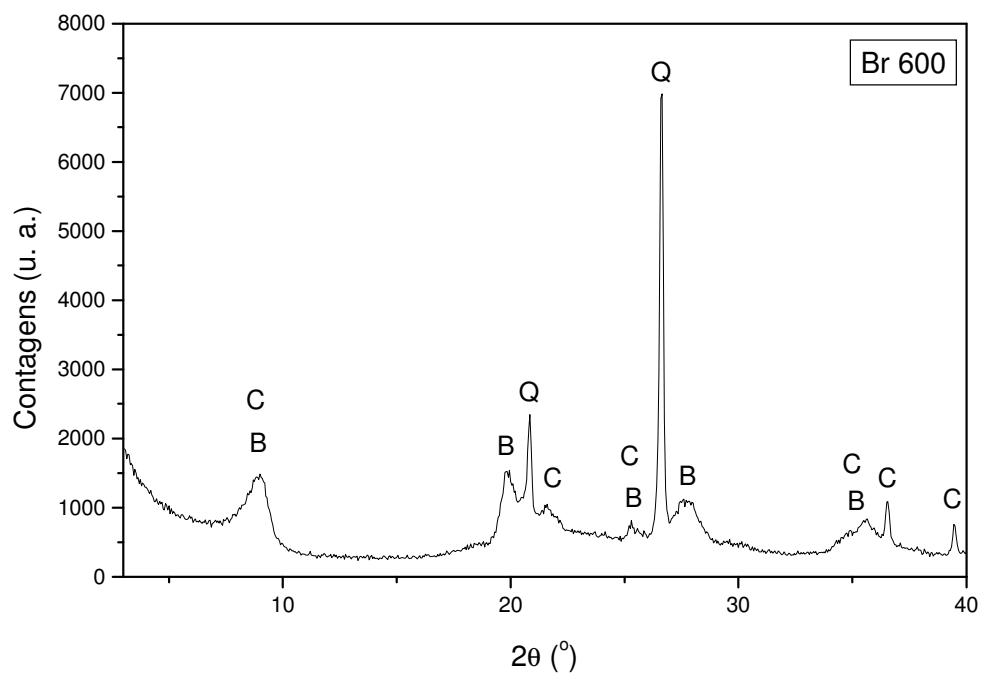


(a)

Figura - 13. Padrão de difração de raios X para as argilas bentonita modificadas com cobalto:
a) Verde-Lodo e b) Brasgel em temperatura ambiente.

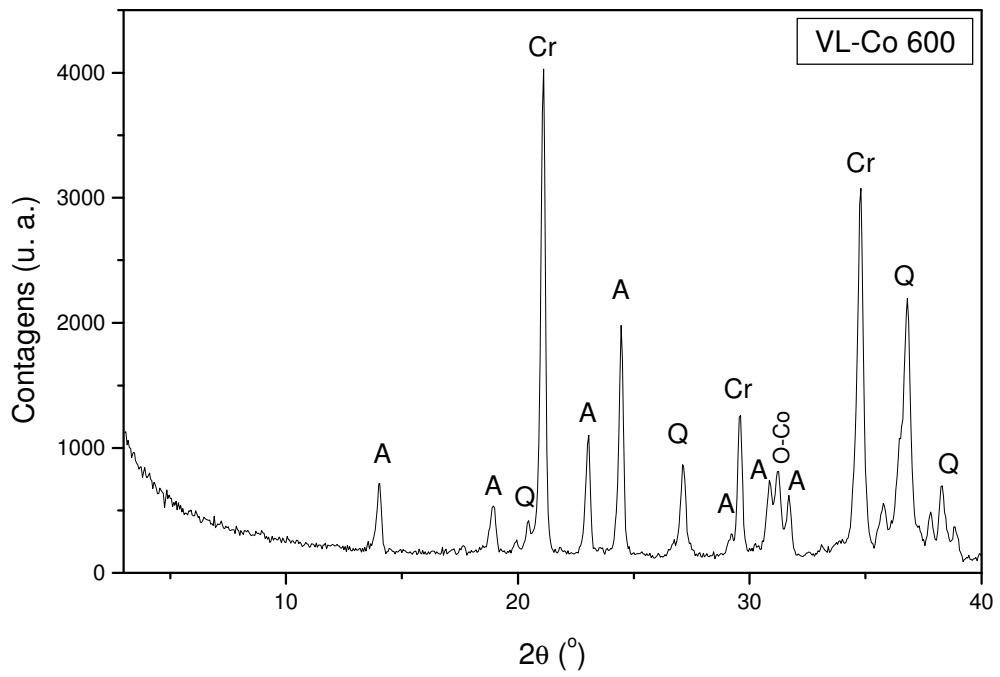


(a)

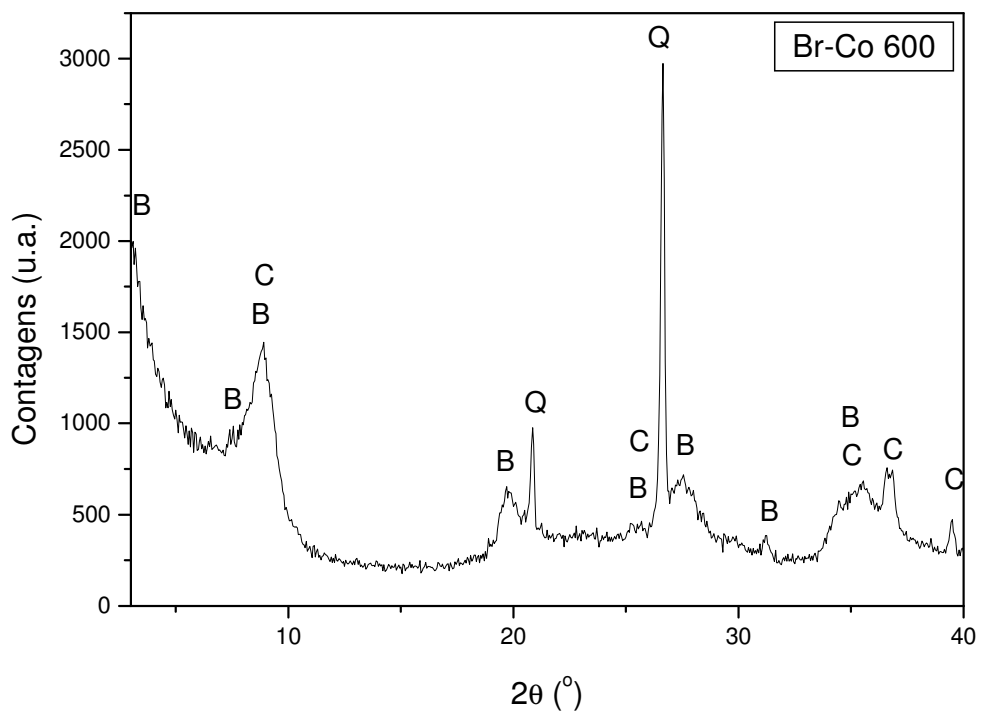


(b)

Figura - 14. Padrão de difração de raios X para as argilas bentonita: a) Verde-Lodo e b) Brasgel tratadas termicamente em 600°C.



(a)



(b)

Figura - 15. Padrão de difração de raios X para as argilas bentonita modificadas com cobalto: a) Verde-Lodo e b) Brasgel tratadas termicamente em 600°C.

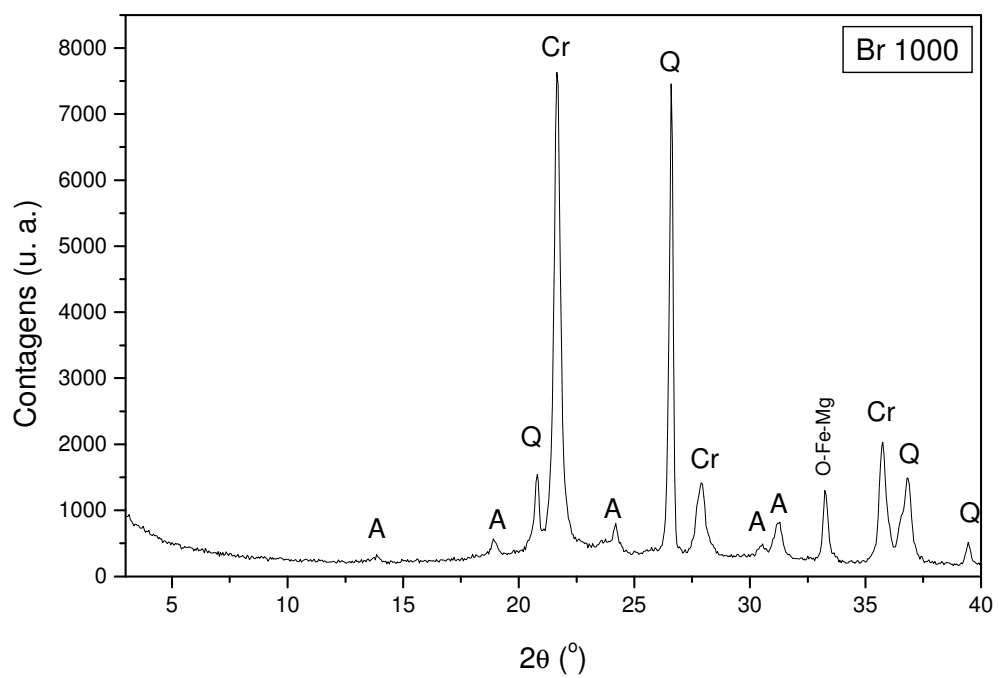
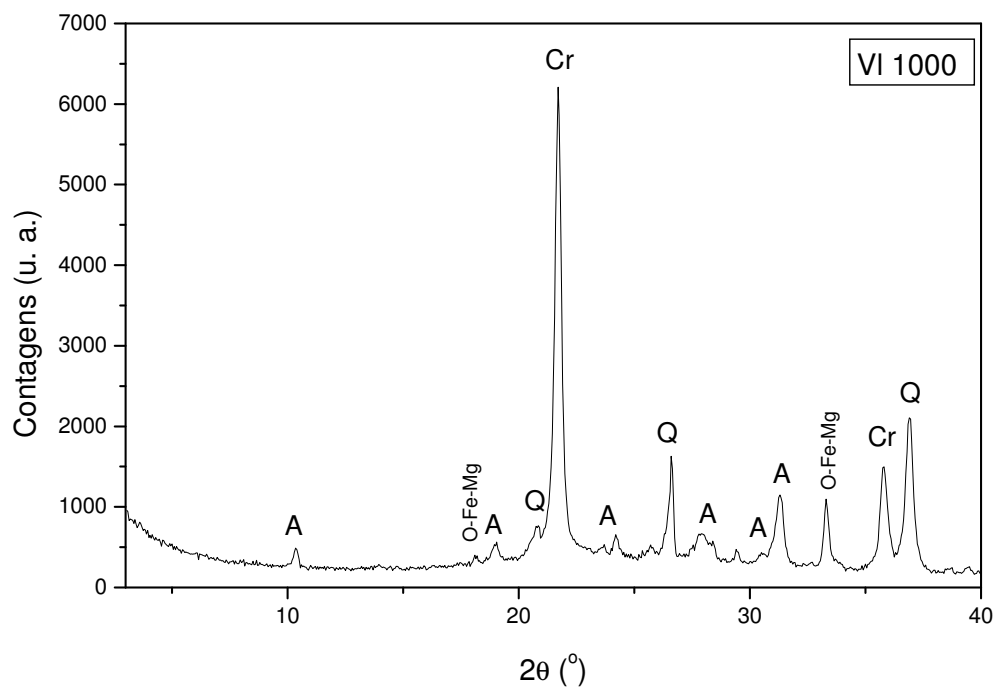


Figura - 16. Padrão de difração de raios X para as argilas bentonita: a) Verde-Lodo e b) Brasgel tratadas termicamente em 1000°C .

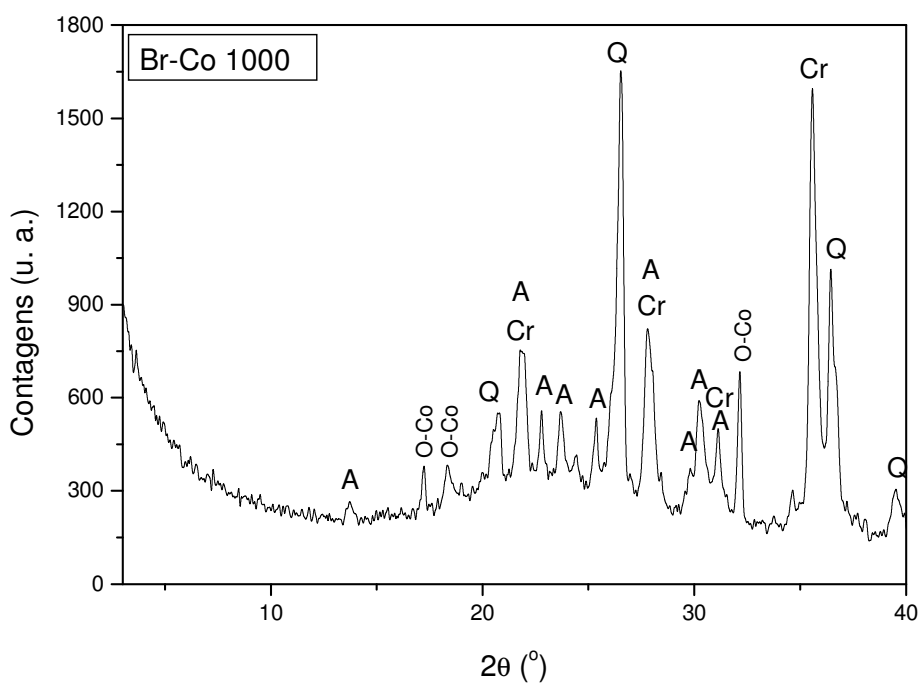
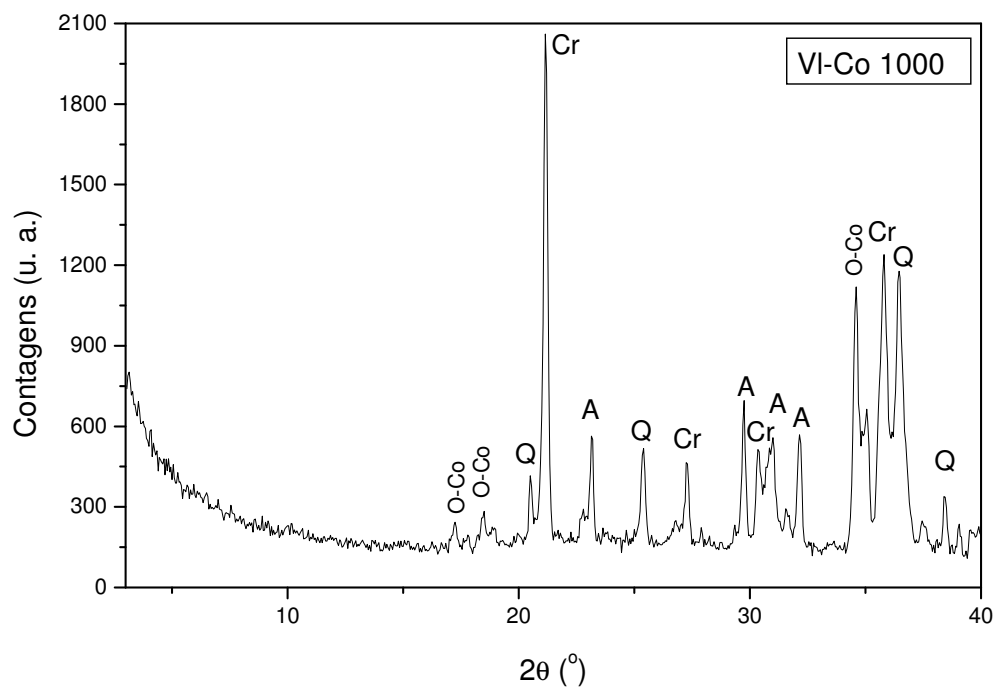


Figura - 17. Padrão de difração de raios X para as argilas bentonita modificadas com cobalto: a) Verde-Lodo e b) Brasgel tratadas termicamente em 1000°C.

4.2. Análise Térmica

Nas Figuras 18 e 19 são apresentadas às curvas da análise térmica diferencial (ATD) das argilas bentonita Verde-Lodo e modificada com cobalto, secas em 50, 100 e 150 °C por 2 horas. Os resultados encontrados estão resumidos na Tabela 18.

Observando-se a Figura 18, percebe-se que a intensidade do pico endotérmico para a amostra tratada previamente em 50 °C se encontra em torno de 140 °C e esse pico se desloca para temperaturas menores quando a amostra é tratada previamente à temperaturas maiores, mas a intensidade dos picos se mantêm praticamente constante. A perda de água da superfície interlamelar e a queima da matéria orgânica aparece em torno de 350 °C em todas as medidas mostrando que o tratamento térmico preliminar não influenciou na perda da água da superfície interlamelar e da matéria orgânica.

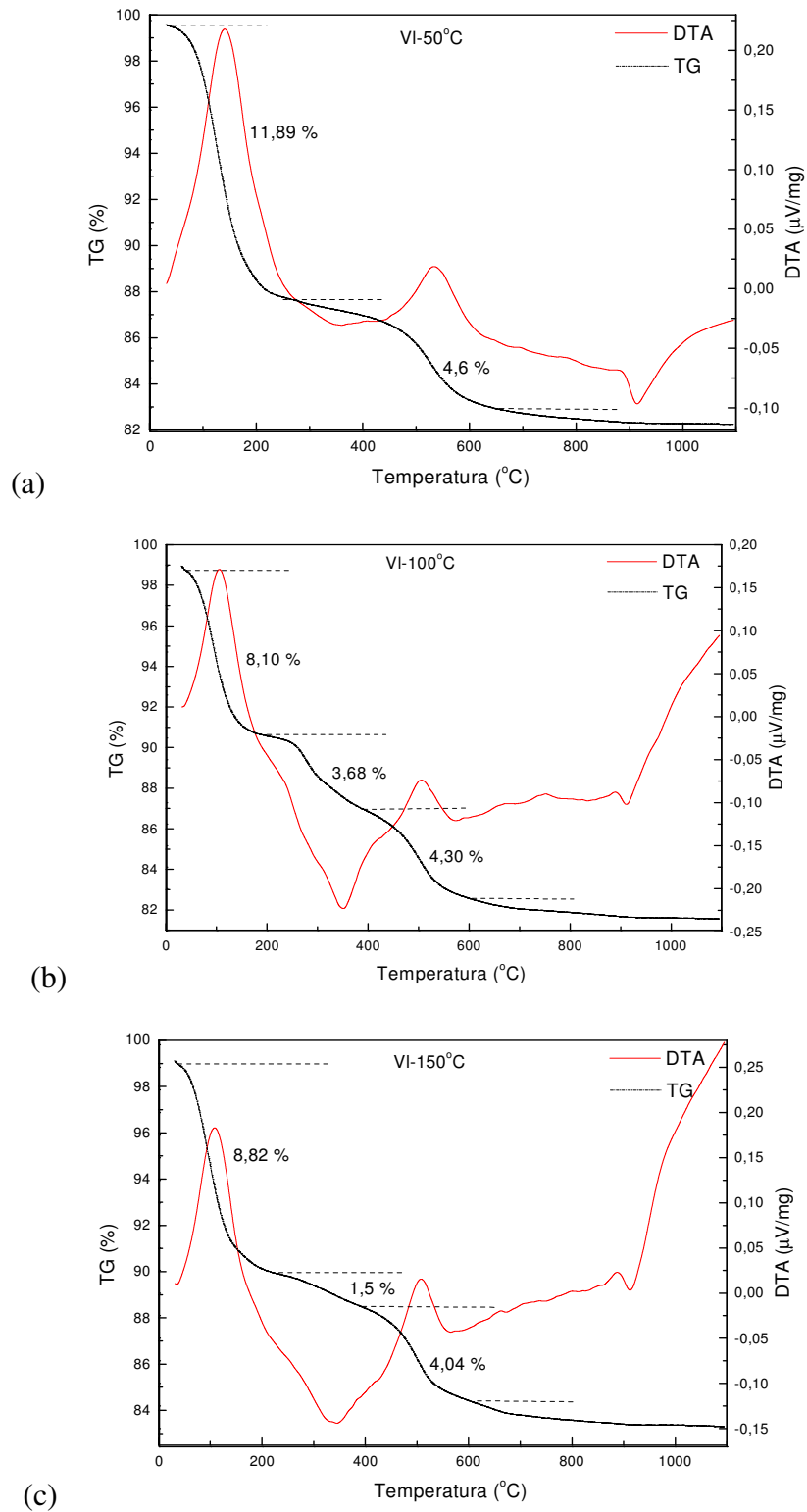


Figura - 18. Curvas TG/ATD da argila Verde-Lodo, seca em (a) 50, (b)100 e (c) 150 ° C. Pico para cima endotérmico e para baixo exotérmico.

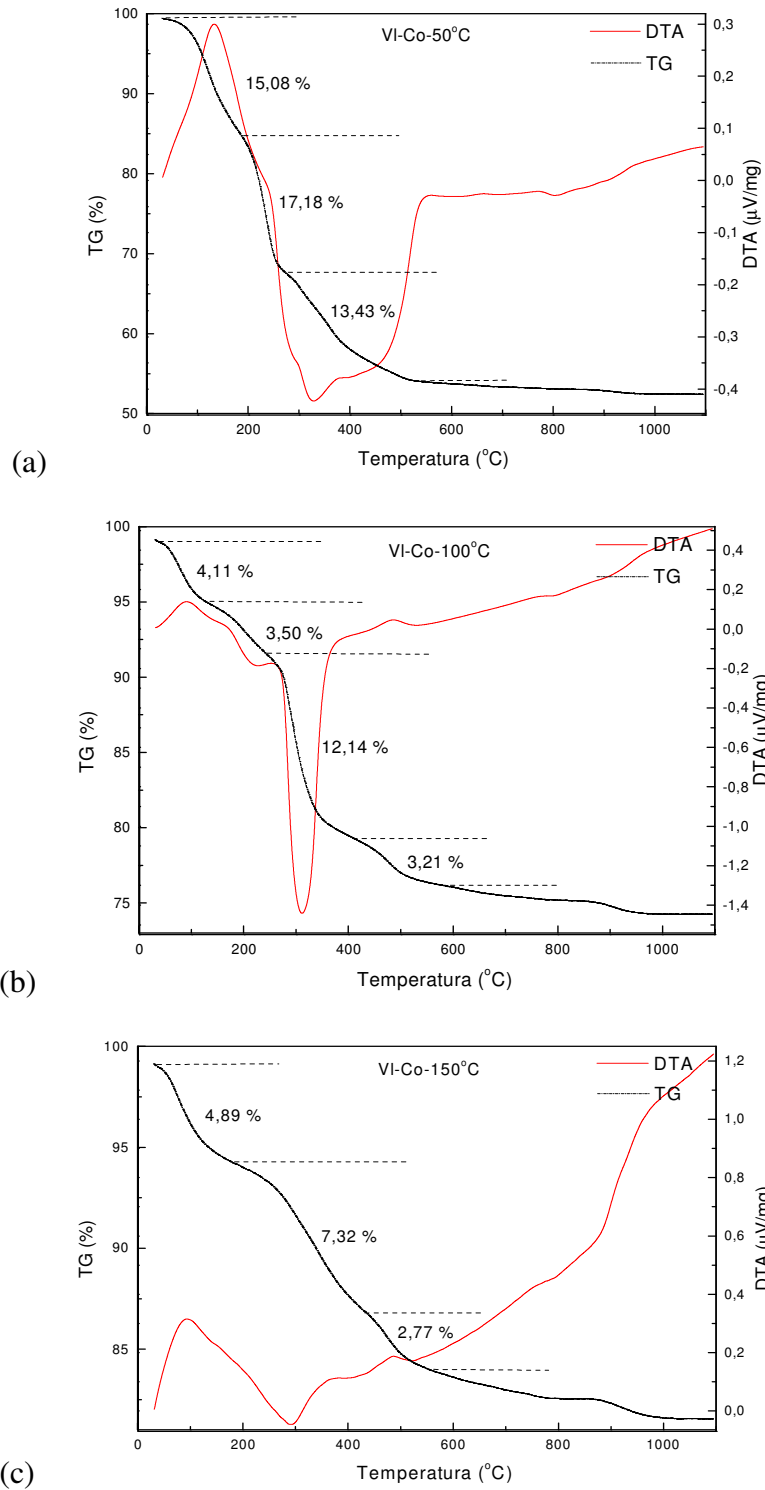


Figura - 19. Curvas TG/ATD da argila Verde-Lodo modificada com cobalto coloidal, seca em (a) 50, (b)100 e (c) 150 °C. Pico para cima endotérmico e para baixo exotérmico.

A desidroxilação para a amostra tratada previamente a 50 °C ocorreu em torno de 535 °C, já para a mesma amostra tratada em temperaturas maiores esse pico apareceu em temperaturas menores, porém, a intensidade dos picos se mantém constante. Também se observou um pico exotérmico em aproximadamente 910 °C que pode ser atribuído à possível formação do composto olivina [10].

Tabela 2a. Dados de ATD para a Argila Verde-Lodo.

Temperatura de Tratamento	Altura do pico 1/Temp. °C	Altura do pico 2/Temp. °C	Altura do pico 3/Temp. °C	Altura do pico 4/Temp. °C
50°C	0,22/140	-0,03/352	0,04/534	-0,03/914
100°C	0,17/104	-0,22/350	0,05/506	-0,02/910
150°C	0,18/108	-0,14/343	0,05/507	-0,02/911

Tabela 2b. Dados de ATD para a Argila Verde-Lodo modificada com cobalto coloidal.

Temperatura de Tratamento	Altura do pico 1/Temp. °C	Altura do pico 2/Temp. °C	Altura do pico 3/Temp. °C	Altura do pico 4/Temp. °C
50°C	0,30/131	-0,42/326	ne	ne
100°C	0,14/89	-1,43/312	0,03/485	ne
150°C	0,31/92	-0,13/292	0,04/484	ne

ne – não encontrado.

Da mesma forma, a Figura 19 mostra que a intensidade dos picos de perda de água intercalada para amostra tratada previamente em 50 °C aparece em torno de 130 °C e diminui com o tratamento térmico preliminar das argilas. A perda da matéria orgânica com glicerina se dá em aproximadamente 320 °C e percebe-se que essa perda acontece em temperaturas menores para as amostras tratadas previamente em temperaturas maiores. A desidroxilação aconteceu em torno de 480 °C para as amostras secas em 100 °C e 150 °C e de modo similar ao das argilas puras. Com esta reação ocorreu em temperatura menor do que para a argila pura,

isso pode explicar o aparecimento da fase albita. Este processo não foi observado para a amostra tratada em 50 °C.

Comparando as argilas puras e modificadas, tratadas previamente a 50, 100 e 150°C, observa-se que a perda de água intercalada ocorre em temperaturas menores para as argilas modificadas, mas as intensidades dos picos da curva de ATD se mantêm praticamente constante em temperaturas maiores. Para a argila modificada, a perda da matéria orgânica ocorre em temperaturas menores, isso acontece principalmente devido ao maior arraste da mesma provocado pela evaporação da glicerina. A desidroxilação da estrutura também ocorre em temperaturas menores comparando-se as argilas Verde-Lodo modificadas com as puras.

Nas Figuras 20 e 21 são apresentadas as curvas TG/ATD das argilas bentonita Brasgel pura e modificada com cobalto, tratadas a 50, 100 e 150 °C por 2 horas. Os resultados encontrados estão resumidos na Tabela 2.

Observando-se a Figura 20, percebe-se que o pico endotérmico da amostra tratada previamente em 50 °C aparece em aproximadamente 125 °C. Para as outras amostras (100 e 150 °C) o mesmo aparece em temperaturas menores. A perda da matéria orgânica em 350 °C aparece em temperaturas semelhantes para as três amostras mostrando que o tratamento térmico preliminar não influenciou na perda da matéria orgânica. A desidroxilação ocorreu em aproximadamente 525 °C para a amostra tratada em 50°C e não foi observado para as outras amostras. A formação de fases cristalinas, provavelmente a fase olivina, foi observada para as amostras tratadas em 50 °C e 100 °C em torno de 900 °C.

Da mesma forma as amostras da argila Brasgel modificadas (Figura 21) mostram que o pico endotérmico de perda de água está em aproximadamente 140 °C para a amostra tratada à 50 °C e diminui com o aumento da temperatura e a intensidade desses picos de perda de água intercalada nas curvas de ATD é menor quanto maior é a temperatura de tratamento preliminar das argilas.

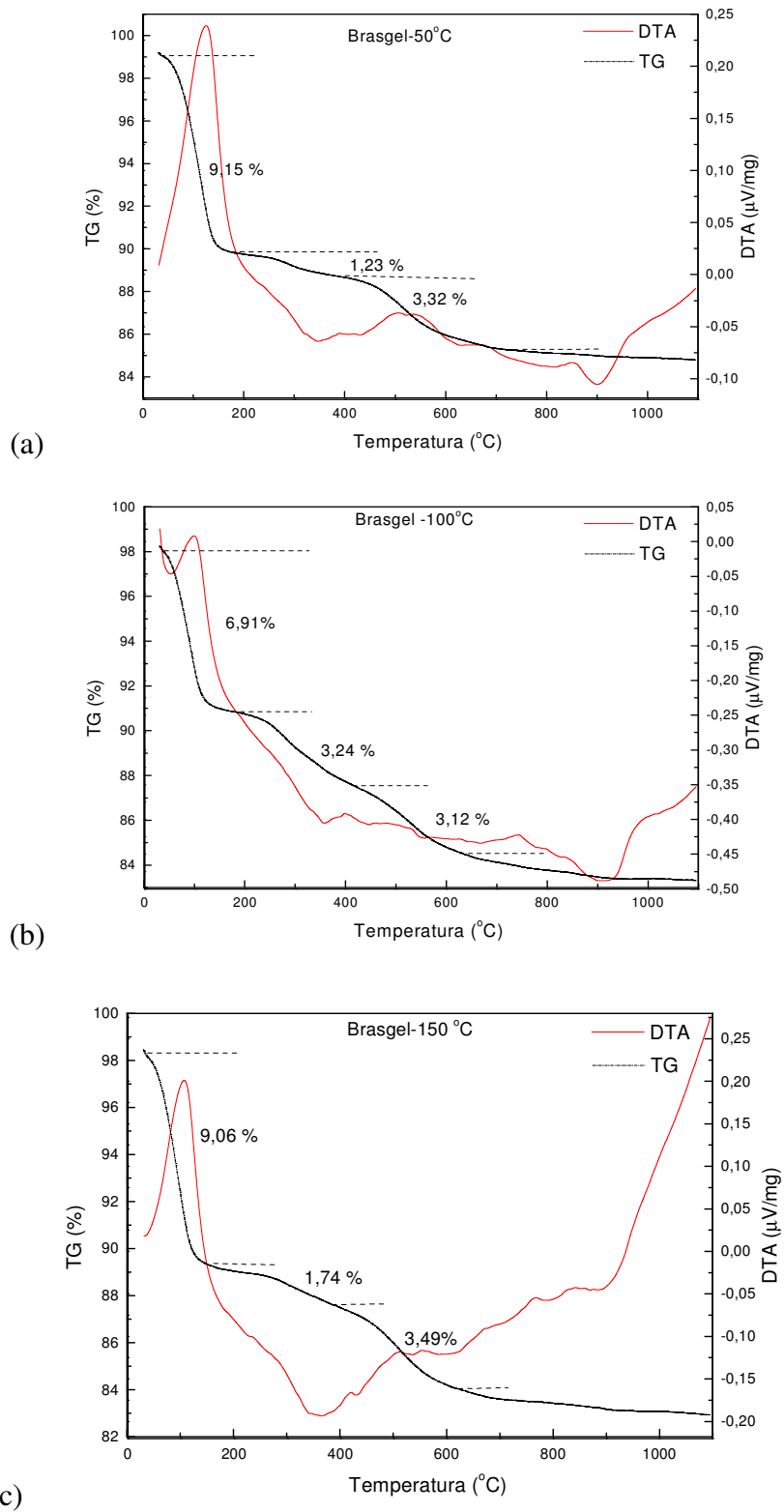
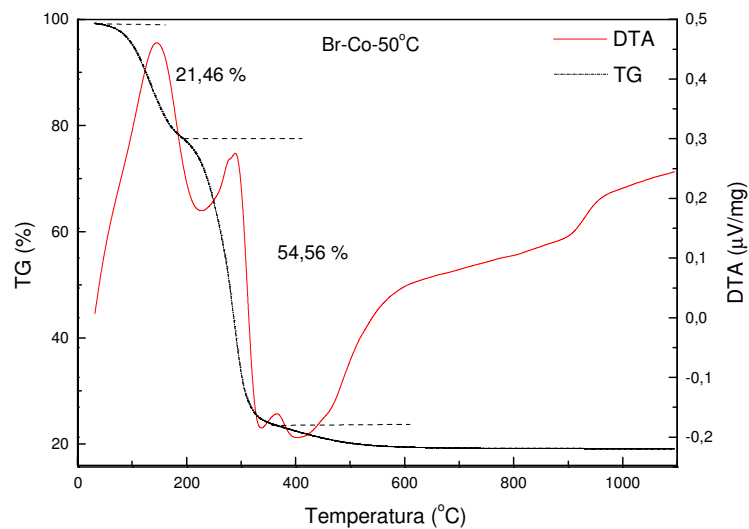
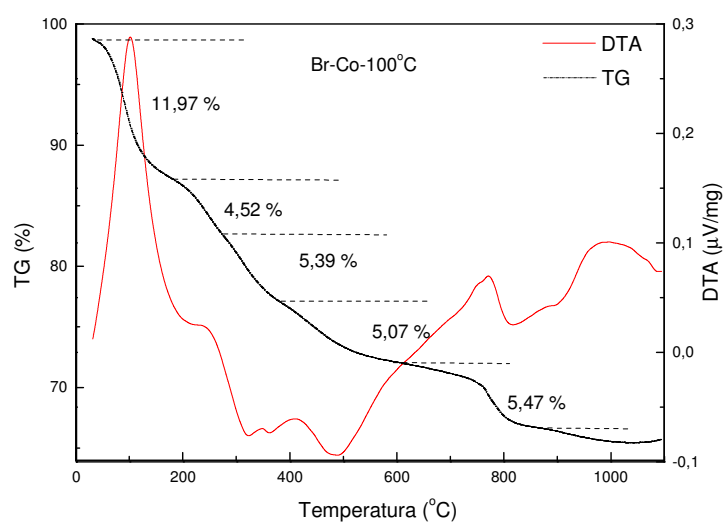


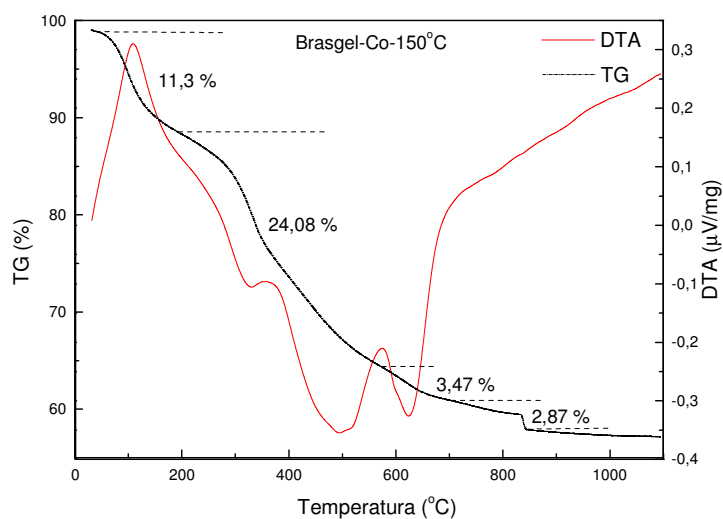
Figura - 20. Curvas TG/ATD da argila Brasgel, seca em (a) 50, (b)100 e (c) 150 ° C. Pico para cima endotérmico e para baixo exotérmico.



(a)



(b)



(c)

Figura – 21. Curvas TG/ATD da argila Brasgel modificada com cobalto coloidal, seca em (a) 50, (b)100 e (c) 150 ° C. Pico para cima endotérmico e para baixo exotérmico.

Tabela 3a. Dados de ATD para a Argila Brasgel.

Temperatura de Tratamento	Altura do pico 1/Temp. °C	Altura do pico 2/Temp. °C	Altura do pico 3/Temp. °C	Altura do pico 4/Temp. °C
50°C	0,24/124	-0,06/347	-0,03/527	-0,02/900
100°C	0,01/101	-0,4/357	ne	-0,4/914
150°C	0,20/105	-0,19/356	ne	ne

ne – não encontrado

Tabela 3b. Dados de ATD para a Argila Brasgel modificada com cobalto coloidal.

Temperatura de Tratamento	Altura do pico 1/Temp. °C	Altura do pico 2/Temp. °C	Altura do pico 3/Temp. °C	Altura do pico 4/Temp. °C
50°C	0,46/143	-0,18/337	0,03/571	0,13/904
100°C	0,29/102	-0,08/323	0,06/767	0,02/823
150°C	0,31/108	-0,10/329	-0,21/573	0,14/862

A perda da matéria orgânica que acontece em aproximadamente 330 °C se dá em temperaturas menores para as amostras tratadas previamente em temperaturas maiores. A desidroxilação aconteceu em aproximadamente 570 °C para as três amostras. Também se observou um pico exotérmico em aproximadamente 910 °C, atribuído à possível formação de fases cristalinas (olivina). Este pico aparece em temperaturas menores para as amostras tratadas em temperaturas maiores.

Analisando as curvas de ATD para as argilas Brasgel puras e modificadas com cobalto, observa-se que a perda de água intercalada ocorre em temperaturas maiores para as argilas modificadas, mas a intensidade dos picos é menor em temperaturas maiores para as argilas puras. Para a argila modificada a perda da matéria orgânica ocorre em aproximadamente 330 °C e essa acontece em temperaturas menores em relação a amostra pura, isso ocorre principalmente devido ao maior arraste da mesma provocado pela evaporação da glicerina. A

desidroxilação acontece em temperaturas menores na argila pura comparada com a modificada.

Fazendo um estudo comparativo das curvas de termogravimetria (TG) obtidas com as curvas padrões encontrados na literatura, admite-se que essas curvas indicam uma decomposição multi-etapas, porém os produtos intermediários não são estáveis, assim obtêm-se poucas informações sobre a estequiometria da reação [29].

Observa-se nas curvas de TG que todas as amostras apresentam pelo menos três eventos de perda de massa que são atribuídos à saída da água intercalada, perda de água da superfície interlamelar e de substâncias voláteis e perda de água através da desidroxilação da estrutura. Os resultados obtidos na termogravimetria estão apresentados na Tabela 3.

As medidas da argila Verde-Lodo pura mostraram que na amostra tratada em 50 °C as duas primeiras etapas de perda de massa se unem, ou seja, como a temperatura é relativamente baixa, a perda de água intercalada da superfície interlamelar e de substâncias voláteis aconteceu em uma única etapa. Comparando-se ainda as curvas obtidas para as três amostras puras, percebe-se que a perda de água intercalada da superfície interlamelar e de substâncias voláteis é menor com o aumento da temperatura, mas a velocidade de perda é maior em temperaturas maiores. A terceira etapa ocorre em torno de 510 °C e está associado a perda de água através da desidroxilação da estrutura. Não observamos nenhuma perda de massa associada à reação de cristalização.

Observando-se as curvas de TG das amostras Verde-Lodo modificada, percebe-se que a amostra tratada em 100 °C apresenta mais uma etapa de perda de água intercalada da superfície interlamelar e de substâncias voláteis. Isso se deve ao processo de vaporização da água.

As curvas de TG para argilas Brasgel puras mostraram que a perda de água intercalada da superfície interlamelar e de substâncias voláteis é menor com o aumento da temperatura, mas a velocidade de perda é maior em temperaturas maiores.

Tabela 4a. Dados de TG para a argila Verde-Lodo.

Temperatura de Tratamento	Perda de massa 1(%) /Temp. °C	Perda de massa 2(%) /Temp. °C	Perda de massa 3(%) /Temp. °C
50°C	11,89 /140	ne	4,6/534
100°C	8,10/104	3,68/350	4,30/507
150°C	8,82/108	1,50/343	4,04/507

ne – não encontrado

Tabela 4b. Dados de TG para a argila Verde-Lodo modificada com cobalto coloidal.

Temperatura de Tratamento	Perda de massa 1(%) /Temp. °C	Perda de massa 2(%) /Temp. °C	Perda de massa 3(%) /Temp. °C
50°C	15,08/131	17,18/242	13,43/503
100°C	3,50/165	12,14/312	3,21/485
150°C	15,08/134	17,18/244	13,43/495

Tabela 5a. Dados de TG para a argila Brasgel.

Temperatura de Tratamento	Perda de massa 1(%) /Temp. °C	Perda de massa 2(%) /Temp. °C	Perda de massa 3(%) /Temp. °C
50°C	9,15/124	1,23/347	3,32/544
100°C	6,91/101	3,24/357	3,12/552
150°C	9,06/108	1,74/341	3,49/512

Tabela 5b. Dados de TG para a argila Brasgel modificada com cobalto coloidal.

Temperatura de Tratamento	Perda de massa 1(%) /Temp. °C	Perda de massa 2(%) /Temp. °C	Perda de massa 3(%) /Temp. °C
50°C	41,46/143	54,36/337
100°C	11,97/102	5,39/323	5,47/767
150°C	11,3/108	24,08/329	3,47/573

Já para as amostras da Brasgel modificada, observa-se que a amostra tratada a 100 °C apresenta duas etapas a mais de perda de água intercalada da superfície interlamelar e de substâncias voláteis. Isso, também, pode ser atribuído ao processo de vaporização da água.

Comparando-se ainda os resultados de TG das amostras modificadas, percebe-se que a perda de água intercalada da superfície interlamelar e de substâncias voláteis é menor com o aumento da temperatura e a velocidade de perda também é menor em temperaturas maiores.

4.3. Espectroscopia no Infravermelho

Com o objetivo de se estudar a mudança estrutural causada pela secagem das argilas, realizamos medidas de espectroscopia no infravermelho destas secas em 50, 100, 150 e 200 °C por duas horas.

Nesses espectros verifica-se em 460 cm^{-1} a vibração de deformação angular Si-O-Si; em 510 cm^{-1} a vibração da ligação Si-O-Al, na qual o silício pertence ao sítio tetraédrico e o alumínio ao sítio octaédrico; em 660 cm^{-1} as vibrações Al-O e Si-O fora do plano acopladas; em 780 cm^{-1} a frequência de vibração da ligação Si-O-Al, evidenciando a substituição de silício por alumínio nos tetraedros; as frequências de vibração angular da hidroxila ligada a alumínio e/ou átomos substituintes no sítio octaédrico (Al-OH-Al em 920 cm^{-1} e Al-OH-Fe em 870 cm^{-1}); e as deformações axiais da ligação Si-O-Si da rede, fora do plano (1010 cm^{-1}) e no plano (1110 cm^{-1}). Não foi possível se observar em nenhuma amostra a vibração angular da hidroxila ligada ao alumínio e ao magnésio. Isto evidência uma maior substituição de átomos de alumínio por átomos de ferro do que por átomos de magnésio.

Em 1630 cm^{-1} observa-se a banda relacionada com a deformação angular da água de hidratação e em 3420 cm^{-1} observa-se a banda referente à deformação axial da água de hidratação. Em 3630 cm^{-1} observa-se o pico referente à deformação axial de hidroxila estrutural da bentonita.

Além das bandas identificadas acima, também são observadas bandas em 470, 510, 780 e 1050 cm^{-1} que podem ser atribuídas com vibrações Si-O-Si do quartzo. Por outro lado, não se observaram vibrações características da caolinita ($960, 1000, 1170$ e 1280 cm^{-1}) ou outros minerais. Isto evidência a baixa concentração dos mesmos nas argilas estudadas.

Na figura 22 (a, b, c e d) é observada a evolução da argila Brasgel em função das temperaturas de secagem. Pode-se observar, como principais efeitos, uma diminuição da intensidade do pico em 1010 cm^{-1} e um aumento na intensidade do pico em 780 cm^{-1} . Junto a estes efeitos, devido à saída de água superficial, observa-se uma diminuição (e em $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ o desaparecimento) das bandas em 1630 e 3420 cm^{-1} .

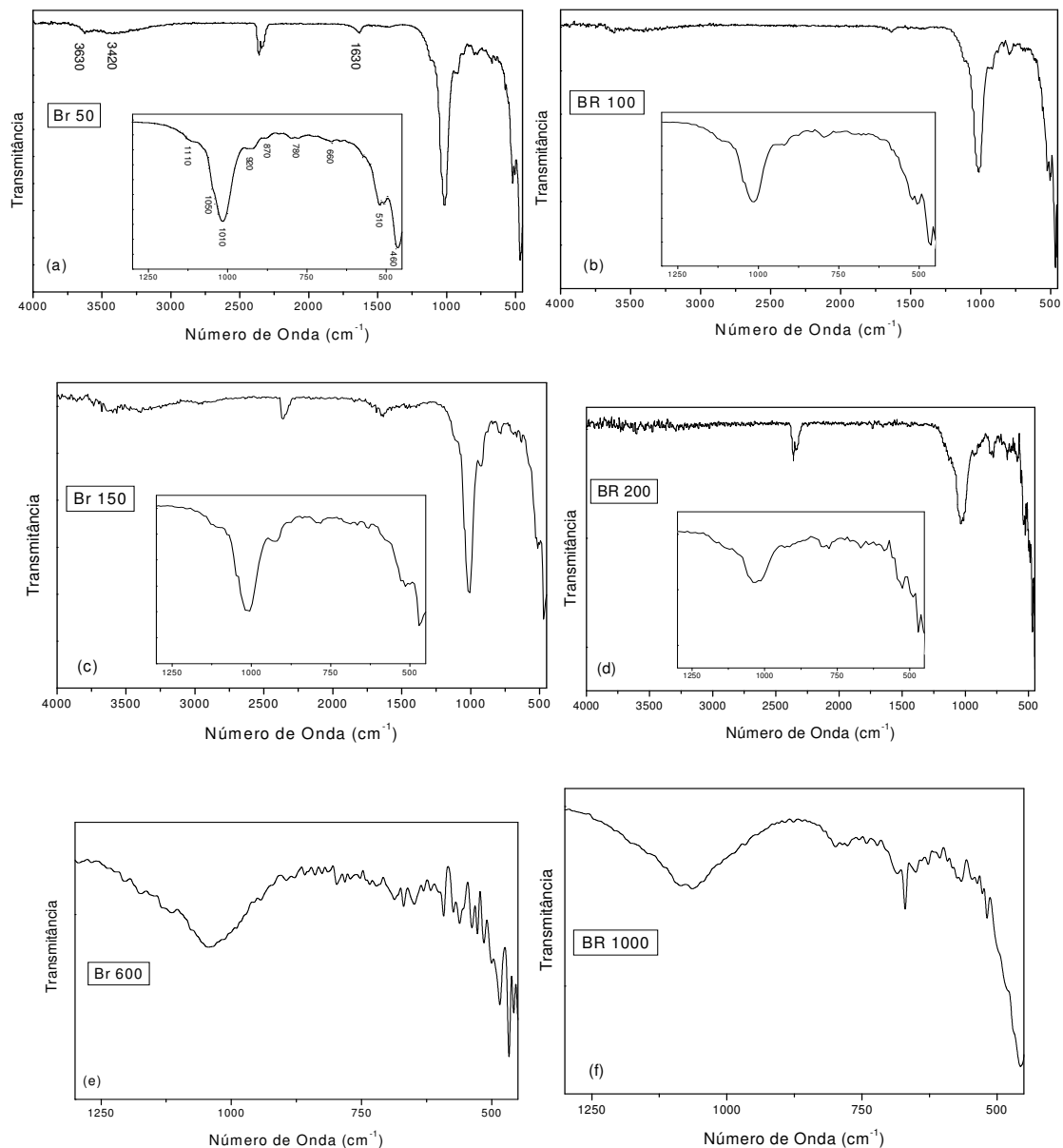


Figura - 22. Espectro na região do infravermelho por ATR da argila Brasgel, tratada termicamente.

Para a argila Brasgel modificada com cobalto (Figura 23 – a, b, c e d) também se observa uma diminuição da intensidade do pico em 1010 cm^{-1} , porém não há mudanças significativas na intensidade do pico em 780 cm^{-1} . Novamente observa-se uma diminuição das bandas em 1630 e 3420 cm^{-1} , devido à saída de água superficial. Porém, agora estas bandas não desaparecem por completo. Isto sugere que a suspensão coloidal de cobalto usada na modificação das argilas também pode ser identificada por estas bandas.

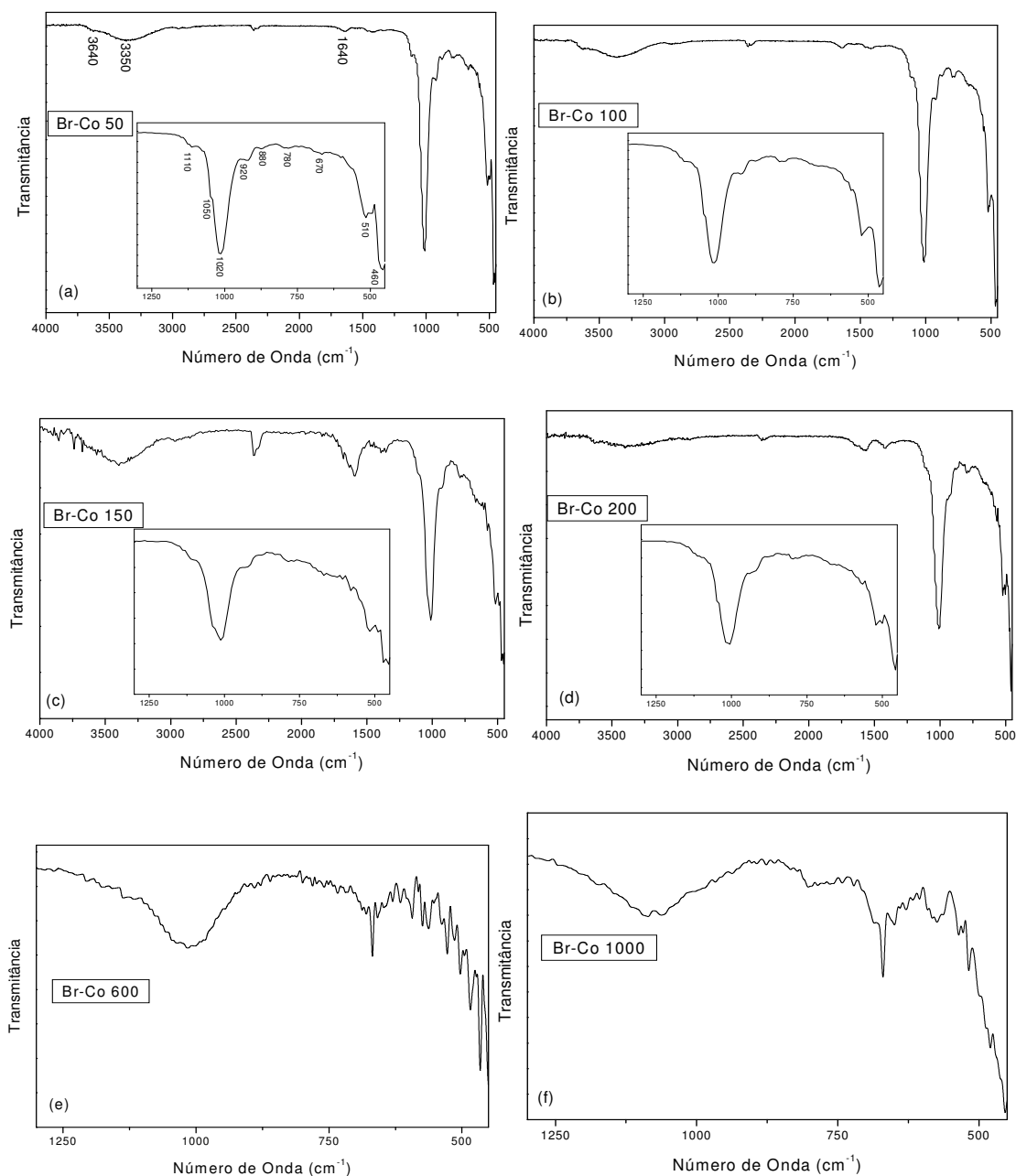


Figura – 23. Espectro na região do infravermelho por ATR da argila Brasgel modificada com cobalto, tratada termicamente.

Os comportamentos da argila Brasgel (figura 22– a, b, c e d) e da argila Brasgel modificada (figura 23 – a, b, c e d) são idênticos aos da argila Verde - lodo e da argila Verde – lodo modificada. Como exceção está o não crescimento da intensidade do pico da substituição de silício por alumínio nos tetraedros (780 cm^{-1}).

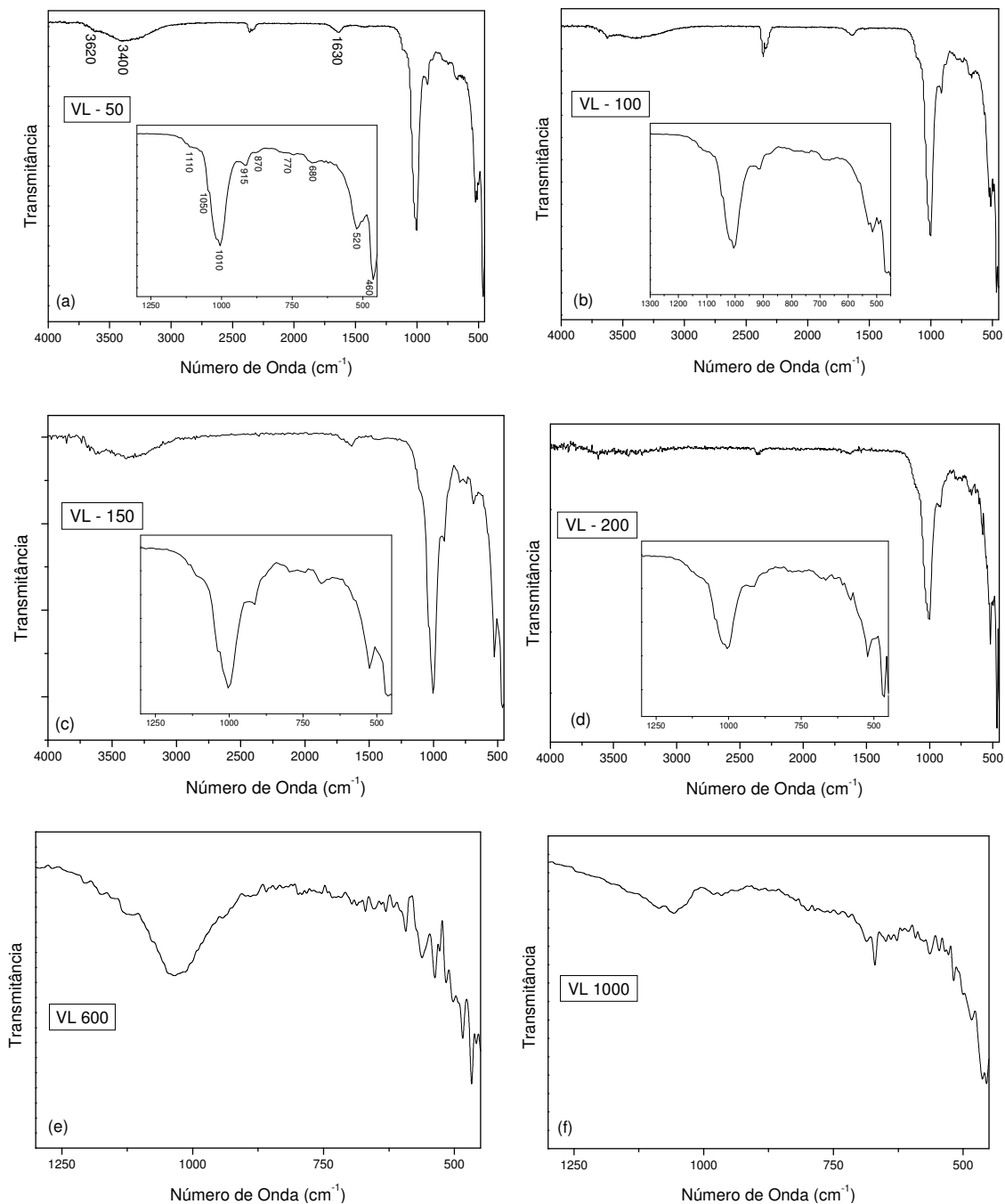


Figura - 24. Espectro na região do infravermelho por ATR da Verde-lodo, tratada a 50 °C.

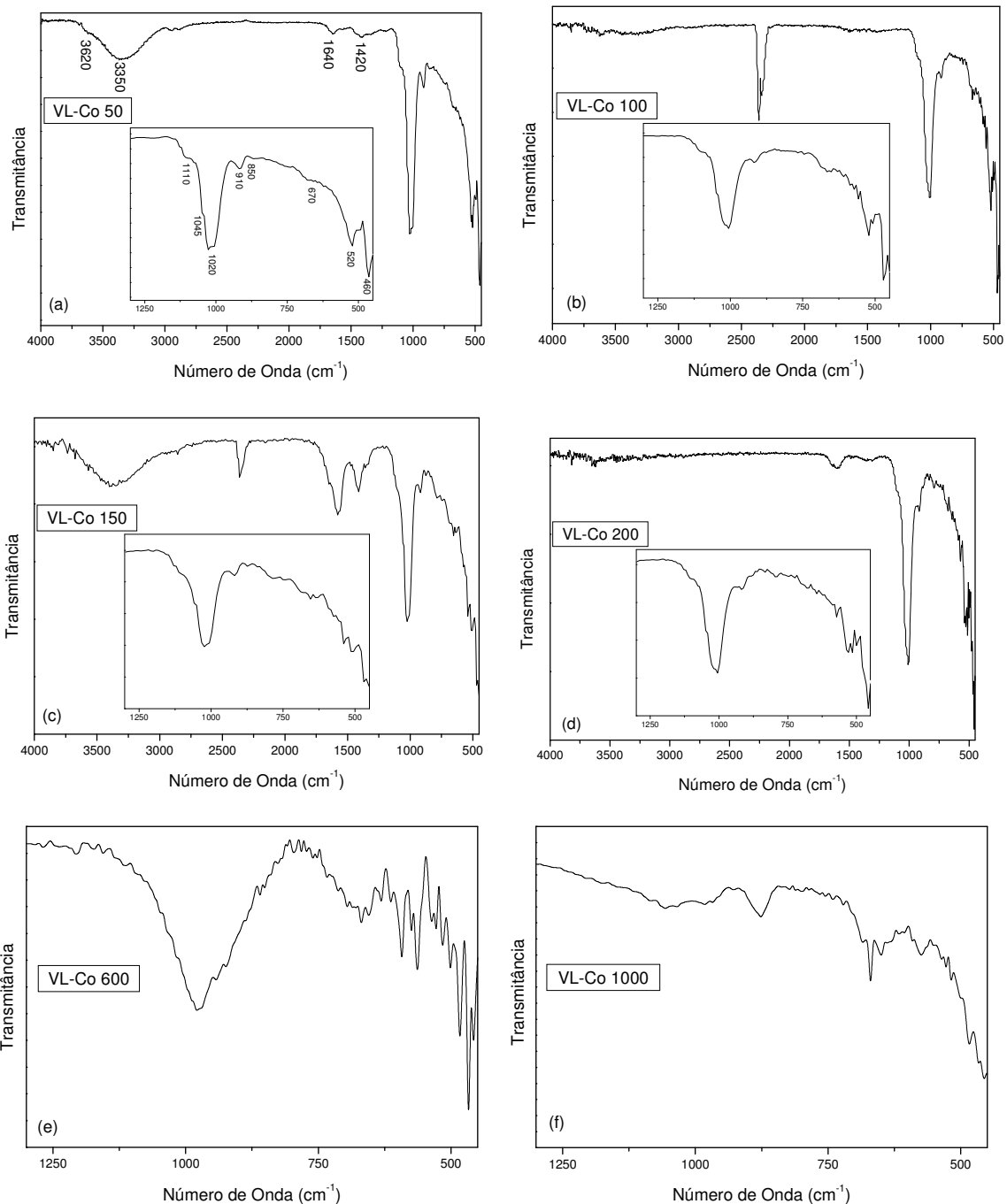


Figura - 25. Espectro na região do infravermelho por ATR da argila Verde - lodo modificada com cobalto, tratada a 50 °C.

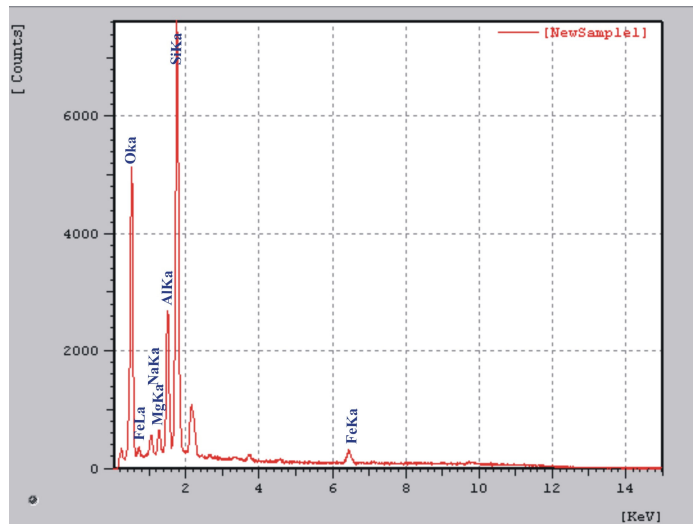
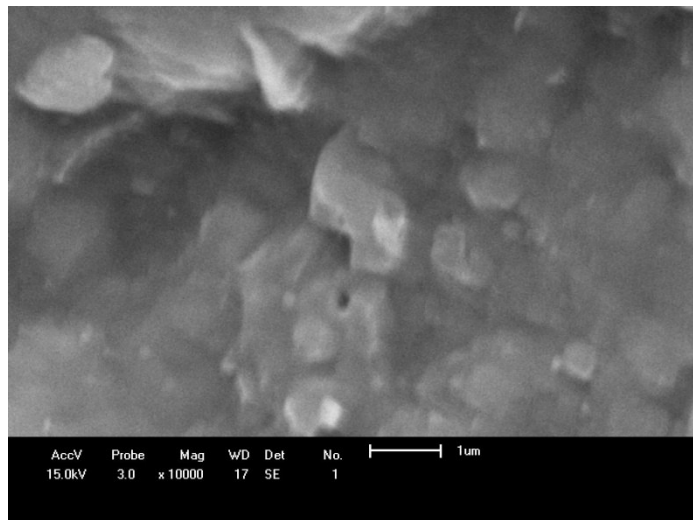
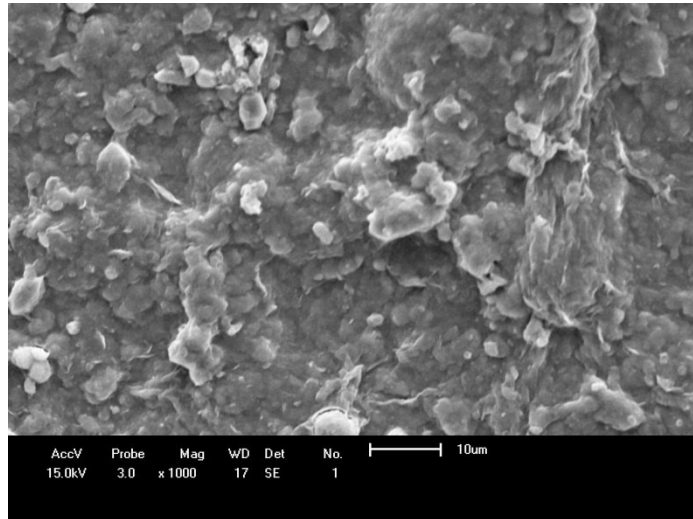
Verificando os espectros das amostras de argilas Brangel e Verde-Lodo puras e modificadas, secas por duas horas em 600 e 1000 °C (figuras 22, 23, 24 e 25 – e a f), nota-se que são evidenciados os picos das deformações Si-O-Si e não são observadas bandas de vibração de ligações que envolvam hidroxilas. Também não são mais observados picos além de

1300 cm^{-1} (região não mostrada). Este fato corrobora com as reações de desidroxilação observadas nas análises térmicas e com a formação das fases albita e olivina observadas na difração de raios X.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das argilas Brasgel pura e modifica e Verde-Lodo pura e modificada podem ser vistas nas figuras 26, 27, 28 e 29, respectivamente. Nestas mesmas figuras podem ser observadas as análises da composição superficial destas mesmas argilas, obtidas por EDS. Observando-se estas figuras, não se percebe diferenças significativas entre a morfologia das partículas das argilas puras e modificadas. Ou seja, todas as argilas apresentam agregados de partículas muito finas com tamanhos menores e/ou em torno de 1 μm . Este fato justifica o alargamento das linhas dos difratogramas de raios X.

Fazendo a análise das imagens de microscopia das argilas Brasgel e Verde-Lodo, puras e modificadas (figuras 30, 31, 32 e 33, respectivamente), secas previamente em 150 $^{\circ}\text{C}$ e depois tratadas termicamente a temperatura de 1000 $^{\circ}\text{C}$ por 3 horas, verifica-se que existe um padrão de fusão das partículas das amostras (sinterização).



Figura– 26. Micrografia e EDS obtida por microscopia eletrônica de varredura para a argila Brasgel seca em 150 °C.

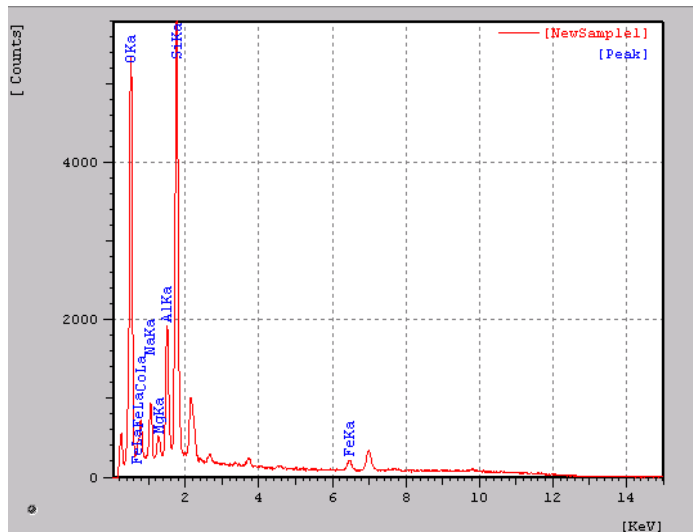
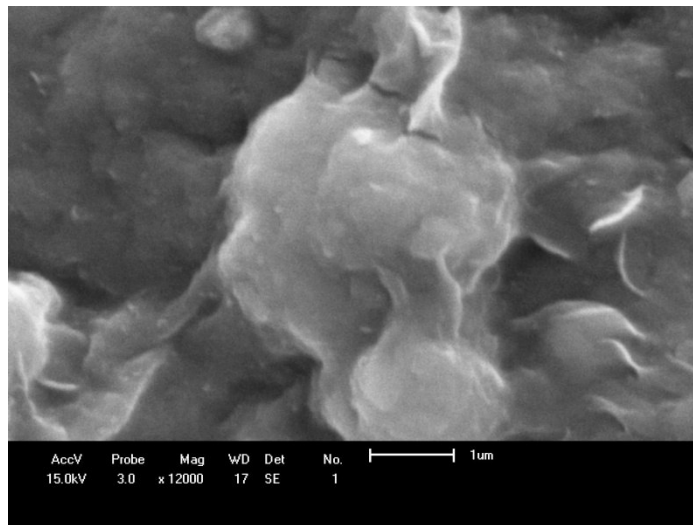
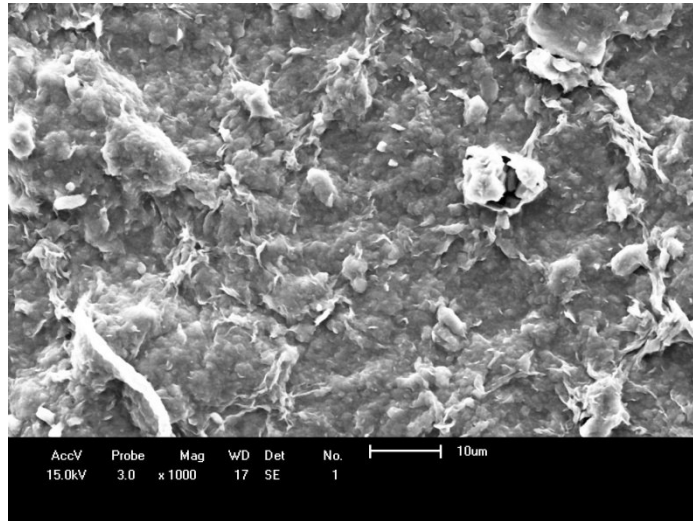


Figura – 27. Micrografias e EDS obtidos por microscopia eletrônica de varredura para a argila Brasgel modificada com cobalto coloidal, seca em 150 °C.

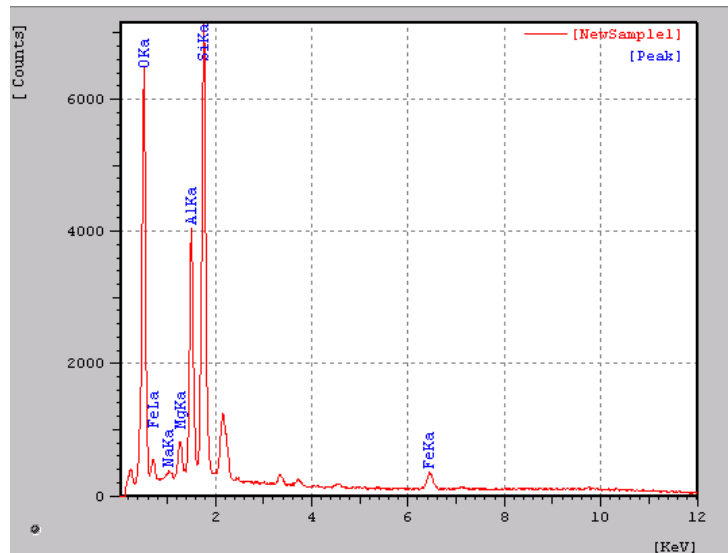
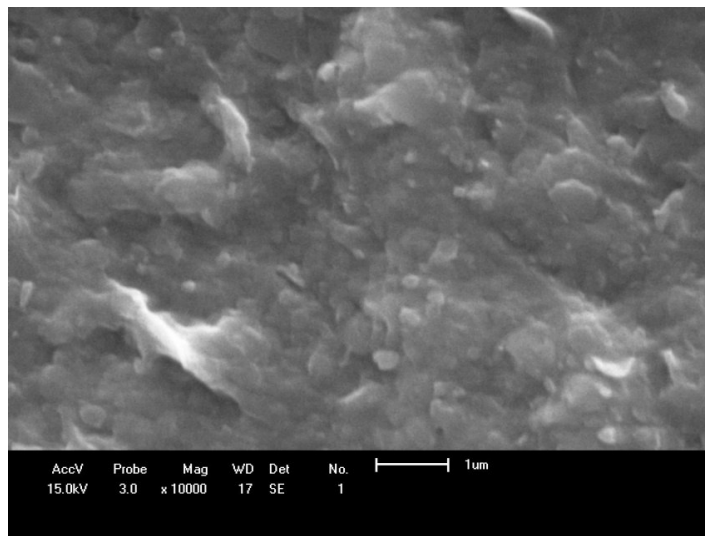
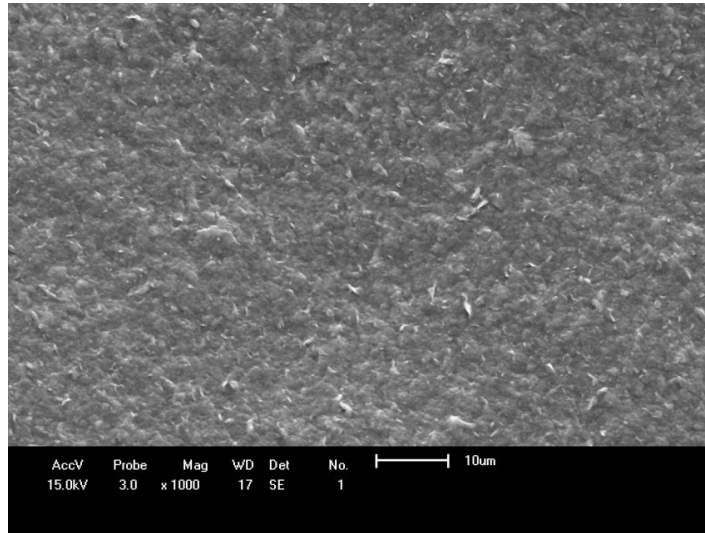


Figura - 28. Micrografias e EDS obtidos por microscopia eletrônica de varredura para a argila Verde-Lodo seca em 150 °C.

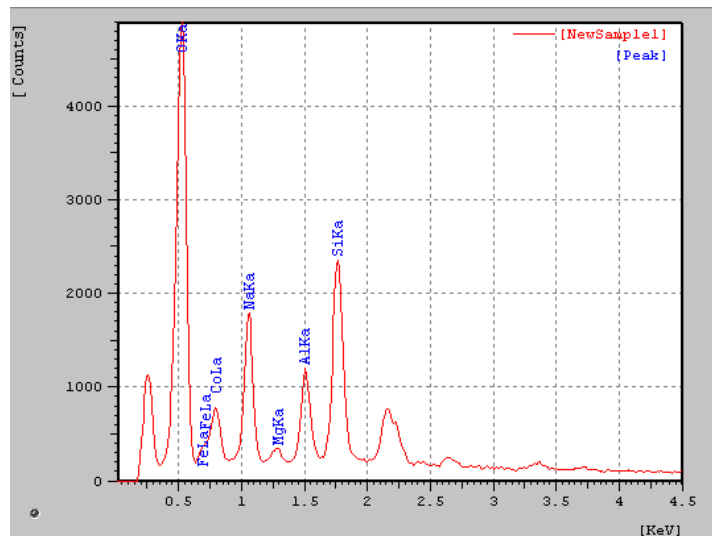
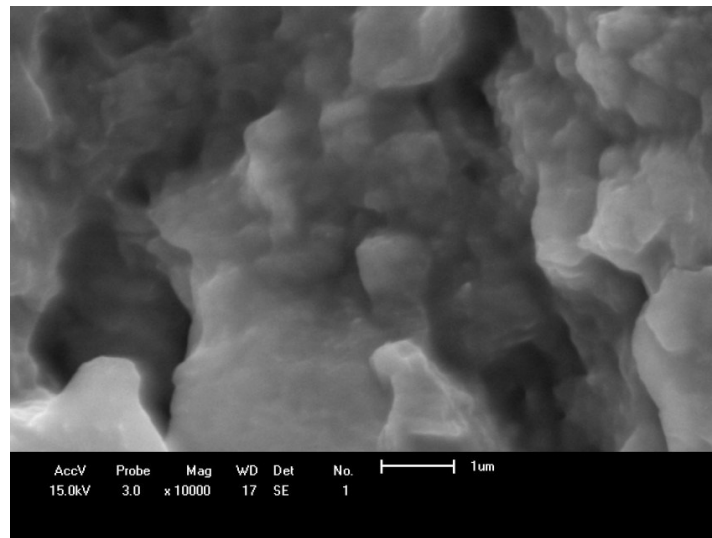
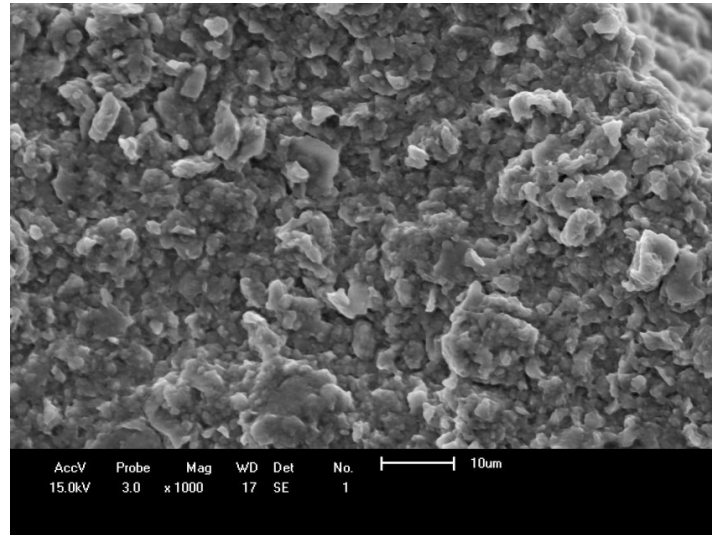


Figura - 29. Micrografias e EDS obtidos por microscopia eletrônica de varredura para a argila Verde-Lodo modificada com cobalto coloidal, seca em 150 °C.

A composição química das bentonitas (Tabelas 6 e 7) indicou diferenças entre as bentonitas Verde-Lodo e Brasgel, principalmente na quantidade de cálcio, onde a bentonita do tipo Verde-Lodo apresenta uma quantidade muito pequena ou nula de cálcio, já a bentonita do tipo brasgel apresenta uma quantidade expressiva de cálcio. Também se observa que a quantidade de sódio na bentonita do tipo Brasgel é bem mais significativa do que na argila policatiônica do tipo Verde-Lodo, dessa forma tem-se um indicativo do por que da classificação dessa argila em sódica. Podemos observar ainda que, em acordo com os resultados de espectroscopia no infravermelho, a presença de átomos substitucionais de ferro é bem maior do que átomos substitucionais de magnésio. Este fato sugere que a fase olivina, observada na difração de raios X, possui uma grande quantidade de ferro.

As amostras modificadas, antes e depois dos tratamentos térmicos, apresentam átomos de cobalto. Desta forma, podemos concluir que os átomos de cobalto foram incorporados às estruturas presentes nas argilas.

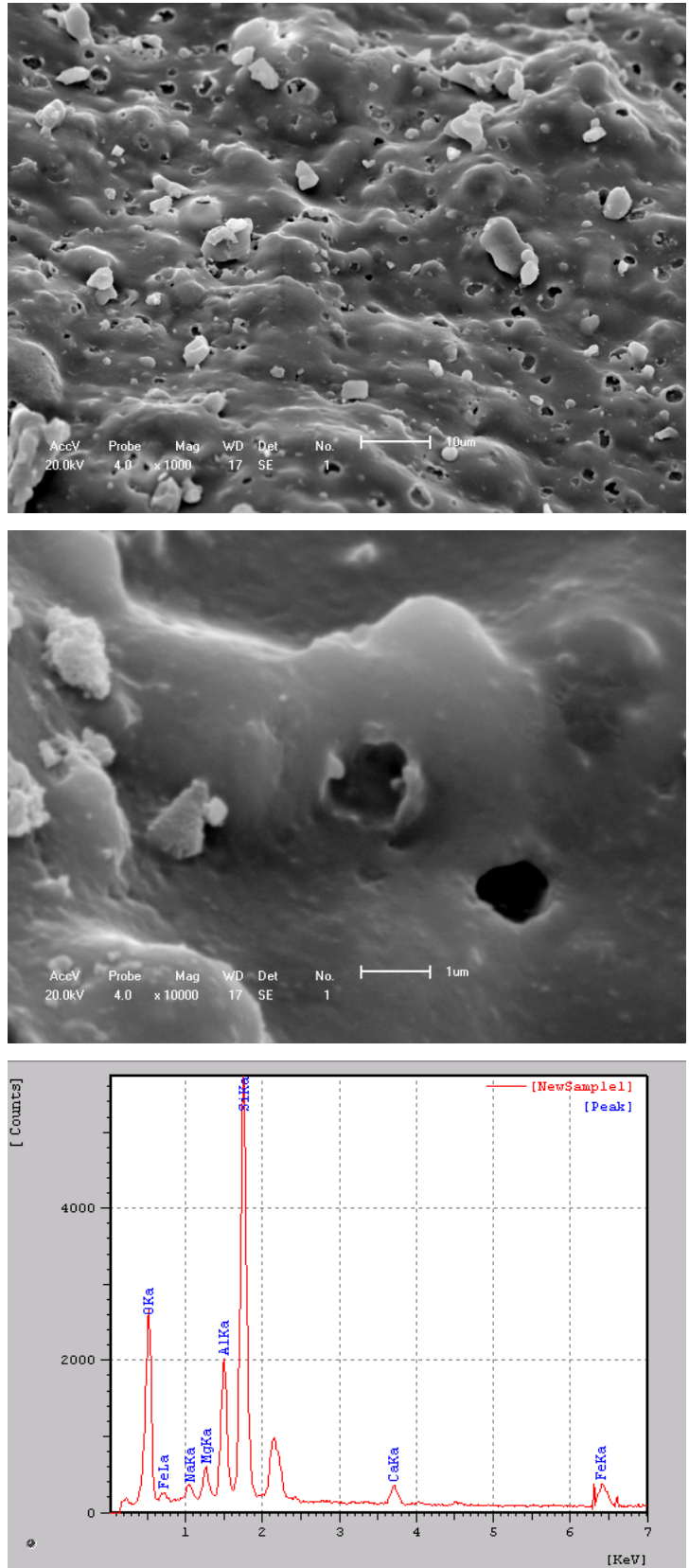


Figura – 30. Micrografias e EDS obtidos por microscopia eletrônica de varredura para a argila Brasgel seca em 150 °C e tratada termicamente em 1000 °C.

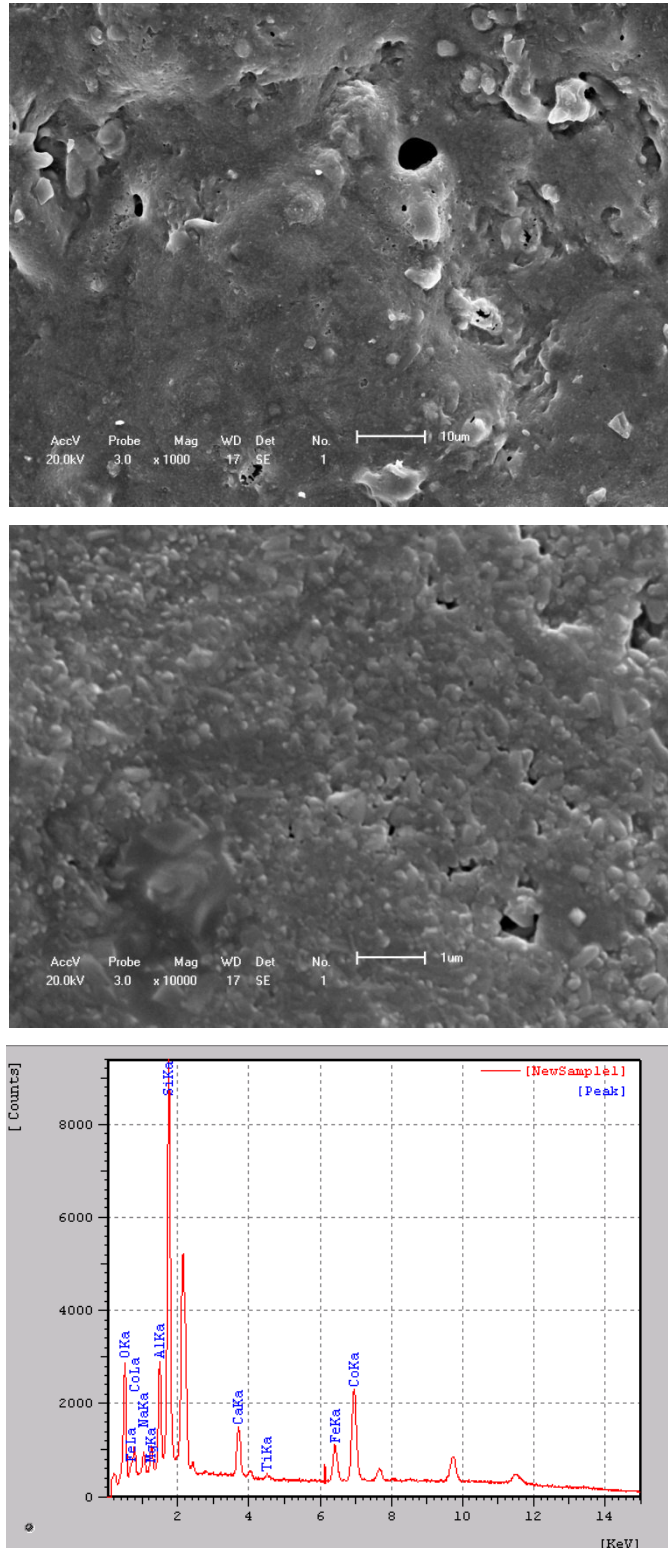


Figura - 31. Micrografias e EDS obtidos por microscopia eletrônica de varredura para a argila Brasgel modificada com cobalto coloidal, seca em 150 °C e tratada termicamente em 1000 °C.

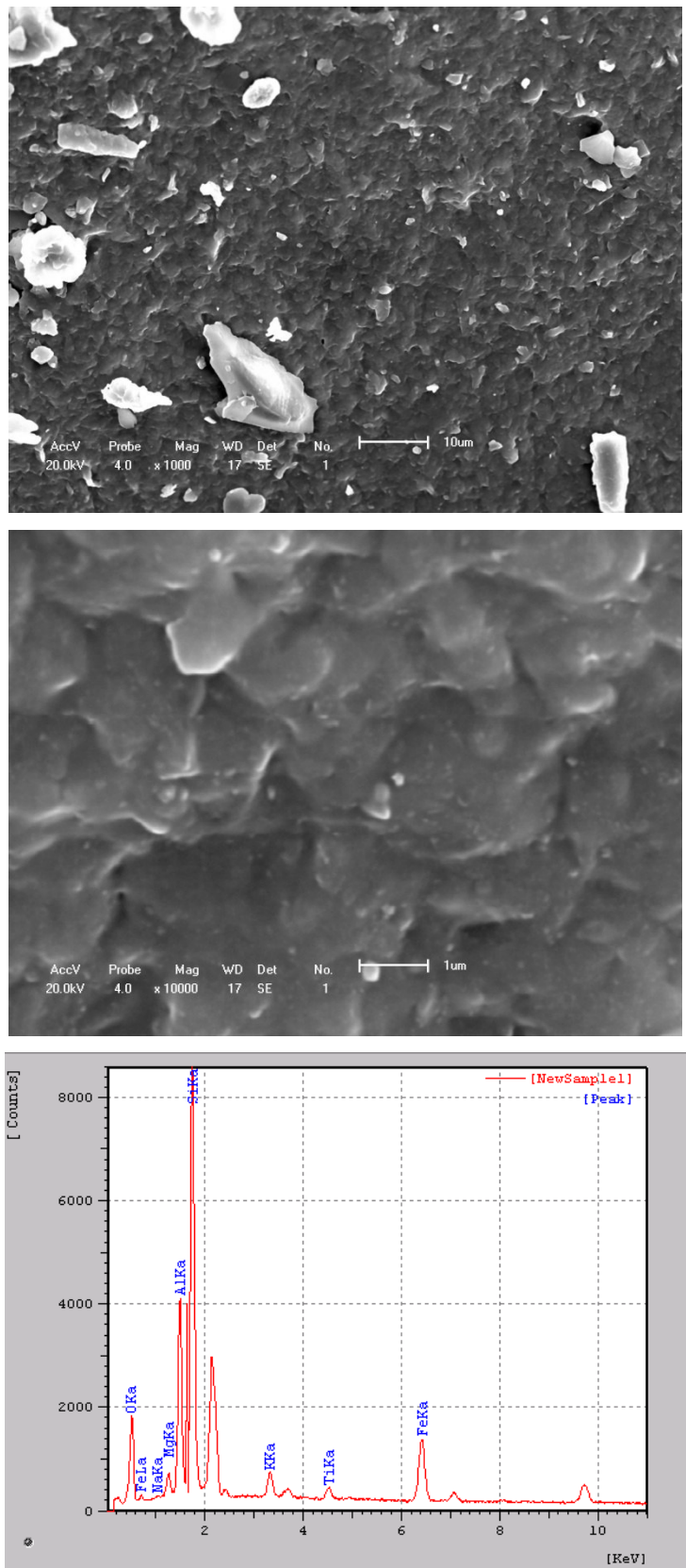


Figura - 32. Micrografias e EDS obtidos por microscopia eletrônica de varredura para a argila Verde-Lodo seca em 150 °C e tratada termicamente em 1000 °C.

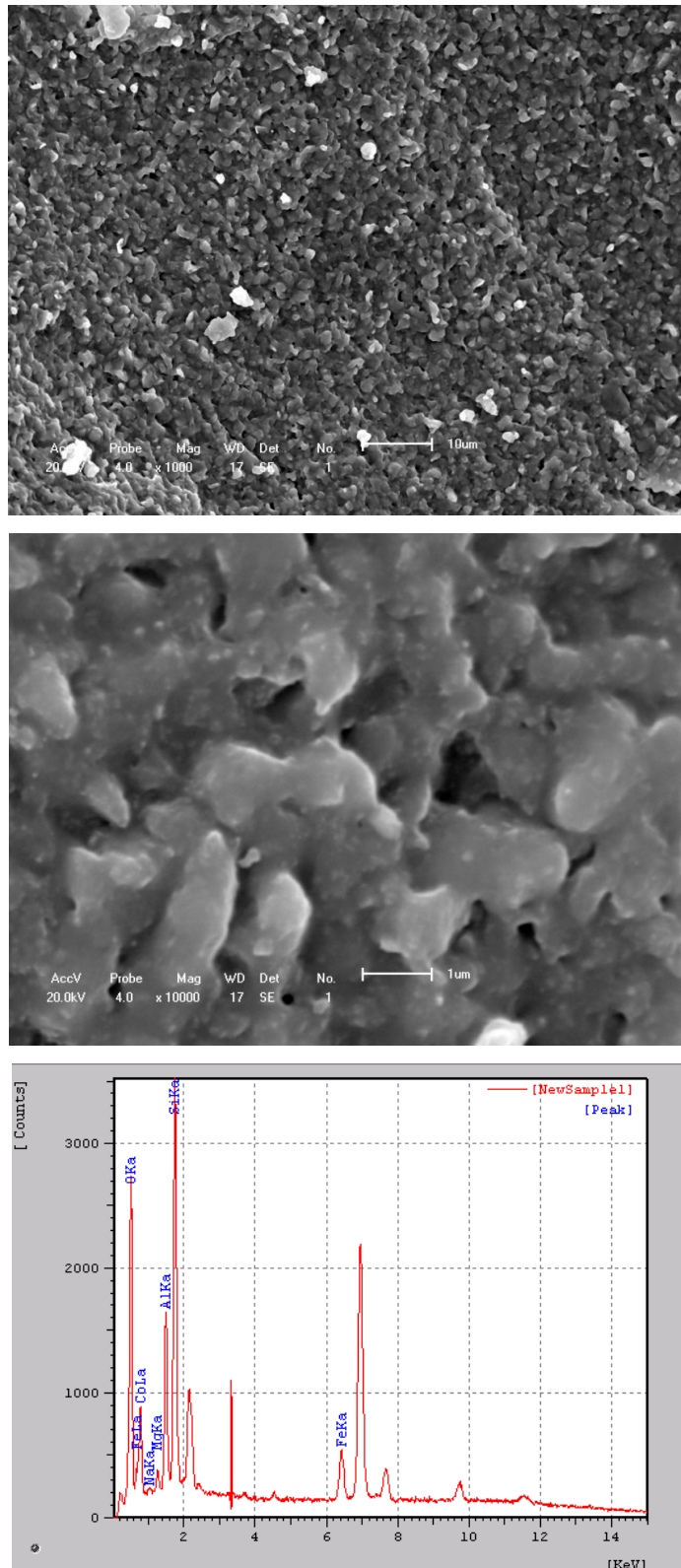


Figura - 33. Micrografias e EDS obtidos por microscopia eletrônica de varredura para a argila Verde-Lodo modificada com cobalto coloidal, seca em 150 °C e tratada termicamente em 1000 °C.

Tabela 6. Dados de análise de EDS para as argilas e seus derivados com cobalto coloidal secas a 150°C.

Argilas	% de cada elemento								
	O	Na	Mg	Al	Si	K	Fe	Ca	Co
VL	67,6	0,8	1,6	8,6	15,5	ne	5,8	ne	Ne
VL-Co	65,5	10,9	1,0	4,2	8,2	ne	1,3	ne	8,8
Br	67,6	1,8	1,5	6,9	20,2	ne	1,9	ne	Ne
Br-Co	64,9	4,1	1,2	5,4	16,4	ne	1,2	ne	6,6

VL – argila Verde-Lodo, VL-Co – argila Verde-Lodo modificada com cobalto, Br – argila Brasgel, Br-Co – argila Brasgel modificada com cobalto, ne – não encontrado.

Tabela 7. Dados de análise de EDS para as argilas e seus derivados com cobalto coloidal secas a 150°C e tratadas a 1000°C.

Argilas	% de cada elemento								
	O	Na	Mg	Al	Si	K	Fe	Ca	Co
VL	67,6	0,8	1,6	8,6	15,5	ne	5,8	ne	Ne
VL-Co	63,5	0,9	1,3	6,3	12,2	ne	2,4	ne	31,2
Br	70,2	1,5	1,9	6,3	17,3	ne	1,9	0,8	Ne
Br-Co	56,7	3,2	2,2	5,8	18,2	ne	2,8	2,2	8,6

VL – argila Verde-Lodo, VL-Co – argila Verde-Lodo modificada com cobalto, Br – argila Brasgel, Br-Co – argila Brasgel modificada com cobalto, ne – não encontrado.

5. Conclusões

Neste trabalho promovemos a modificação das argilas bentonitas Brasgel e Verde-Lodo, provenientes do município de Boa Vista no estado da Paraíba, via química sol-gel, através da adição de um gel de cobalto. As argilas naturais e as modificadas foram submetidas a tratamentos térmicos até a temperatura de 1000 °C.

Desta forma, pudemos concluir que, a partir dos difratogramas de raios - X, as argilas sem tratamento térmico e sem modificação apresentaram padrão típico da bentonita. Foram observados também picos relativos à presença de outras espécies cristalinas como quartzo e caulinita. Os difratogramas das argilas naturais tratadas termicamente em 1000 °C por 3 horas, mostraram a presença dos minerais albita, quartzo e cristobalita. Também foi observado um padrão que identifica o mineral olivina que é um silicato de ferro e magnésio e um padrão que identifica o mineral olivina modificado com átomos de cobalto.

Através da análise térmica, concluiu-se que para a argila bentonita Verde-Lodo a perda de água intercalada ocorre em temperaturas menores para as argilas modificadas, mas as intensidades dos picos da curva da Análise Térmica Diferencial se mantiveram praticamente constantes em temperaturas maiores. Para as argilas modificadas, a perda da matéria orgânica ocorreu em temperaturas menores, isso aconteceu principalmente devido ao maior arraste da mesma provocado pela evaporação da glicerina. A desidroxilação da estrutura também ocorreu em temperaturas menores comparando-se as argilas modificadas com as puras.

Para as argilas Brasgel puras e modificadas com cobalto, observou-se que a perda de água intercalada ocorreu em temperaturas maiores para as argilas modificadas. Para a argila modificada a perda da matéria orgânica ocorreu em temperaturas menores em relação a amostra pura. A desidroxilação aconteceu em temperaturas menores na argila pura comparada com a modificada.

Na espectroscopia no infravermelho puderam-se observar todas as bandas

características da bentonita e da água interlamelar e superficial, com exceção da vibração angular da hidroxila ligada ao alumínio e ao magnésio. Isto evidencia uma maior substituição de átomos de alumínio por átomos de ferro do que por átomos de magnésio. Também foram identificadas vibrações Si-O-Si do quartzo. Por outro lado, não se observaram vibrações características da caolinita ou outros minerais. Isto evidencia a baixa concentração dos mesmos nas argilas estudadas. Nas argilas que foram secas em temperaturas maiores observou-se uma diminuição, mas não uma extinção, das bandas em 1630 e 3420 cm^{-1} . Conclui-se que a suspensão coloidal de cobalto usada na modificação das argilas também pode ser identificada por estas bandas. Nas amostras que sofreram tratamento térmico foram evidenciados os picos das deformações Si-O-Si e não foram observadas bandas de vibração de ligações que envolvam hidroxilas.

Com relação à morfologia das partículas das argilas puras e modificadas, as mesmas apresentaram aglomerados de partículas muito finas com tamanhos menores e/ou em torno de 10 μm . Depois de tratadas termicamente, verificou-se que existe um padrão de fusão das partículas das argilas (sinterização).

As análises da composição química das bentonitas indicaram diferenças entre as bentonitas Verde-Lodo e Brasgel, principalmente na quantidade de cálcio e de potássio, onde a bentonita do tipo Verde-Lodo apresentou uma quantidade expressiva de potássio e, a do tipo Brasgel uma quantidade expressiva de cálcio. Pudemos observar também que a presença de átomos substitucionais de ferro é bem maior do que átomos substitucionais de magnésio. Este fato sugere que a fase olivina possui uma grande quantidade de ferro. Observou-se ainda que as amostras modificadas, antes e depois dos tratamentos térmicos, apresentam átomos de cobalto. Desta forma, podemos concluir que os átomos de cobalto foram incorporados às estruturas presentes nas argilas.

De acordo com os fatos apresentados acima, podemos concluir que as argilas podem ser utilizadas para os propósitos de aplicabilidades desde que tratadas até 600 $^{\circ}\text{C}$. Isto porque para

tratamentos térmicos acima desta temperatura há um colapso da estrutura da bentonita e esta se transforma em outros minerais. Portanto, as argilas modificadas e tratadas até 600 °C são excelentes candidatas a aplicações como catalisadores ácidos, dispositivos eletroquímicos, eletrocatalise, sensores, entre outros.

6. Referências Bibliográficas

-
- [1] CLARK, K. The Potter's Manual. London:Quarto Publishing Limited, v.2, p. 5-10, 1992.
- [2] LUMMUS, J.L.; AZAR, J.J. Drilling Fluids Optimization A Practical Field Approach, Oklahoma, PennWell Publishing Company, Tulsa, V.7, p.71-75, 1986.
- [3]YURDAKOÇ, M.; AKÇAY, M.; TONBUL, Y. YURDAKOÇ, F. Preparation and characterization of Cr- and Fe-pillared bentonites by using CrCl₃, FeCl₃, Cr(acac)₃ and Fe(acac)₃ as precursors. Microporous and Mesoporous Materials, v. 111, p 211- 218, 2008.
- [4] LAVRENNT, E. K. ; STARODUBSEV, S. G.; KHOKHLOV, V. V.; VOLKOV, V. V.; DEMBO, K.A. Effect of Polymer Nature on the Structure and Properties of Gel Composites with Incorporated Bentonite Particles.Colloid Journal, v. 70, p. 604-608, 2008.
- [5] COSTA, A. P.; GOMES, A. S. Preparação e Caracterização de Organobentonita Modificada com Ionenos Alifáticos. Polimeros: Ciência e Tecnologia, v. 15, n° 3, p. 212-217, 2005.
- [6] MAGALHÃES, F.D.; MADEIRA, M.; ALVES, M. Tratamento de efluentes por oxidação química com reagente de Fenton, Faculdade de Engenharia Química, Universidade do Porto, Portugal, v. 3, p. 77, 2004.
- [7] MORGADO, A. F.; SANTOS P. S. Avaliação de Bentonitas Brasileiras na Pelotização de Fios de Minério de Ferro. Universidade Federal de Santa Catarina. Trabalho Submetido ao 61º Congresso Anual da ABM. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Florianópolis, Brasil, 1998.
- [8] FLORÊNCIO G; RAMOS F; MAURI M. A; SANTANA L. L; MELO T. J. A; SUÉDINA M. L. S. Nanocompósitos PP/Bentonita Verde-Lodo. Influência da Modificação e Teor de Argila nas Propriedades Mecânicas. V. 4, p 32-45, 1998.
- [9] COOLBEK, John. Materiales para el Ceramista. Barcelona, Ediciones CEAC, 1ª. Ed. Española, v.4, p 12-22, 1989.
- [10] PINHEIRO J. P. P. Caracterização Cristalográfica Preliminar de Bentonitas Brasileiras. Eng. Química, UFRJ, v.2, p 20-32, 1994.
- [11] LUNA, J.; SCHUCHARDT, M. Argilas Pilarizadas – Uma Introdução, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas – SP, v.6, p.23-25, 1994.
- [12] SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argila. 2ª Edição, Editora Edgard Blücher Ltda, v.1, p. 47-53, 1989.
- [13] ROUQUERL, J., AYNIR, D., FAIRBRIDGE, C. W. Recommendation for the characterization of porous solids. Pure and Applied Chemistry, London, v. 30, p 66, 1739-1758.

-
- [14] MOORE, D.M; Reynolds, J. R. C. X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals. Oxford University Press, v.5, p 332, 1989.
- [15] GOMES C. F. Argilas - O que são? Para que servem? Editora Fundação Calouste Igulbenkian, Lisboa, Portugal, v.5, p. 145-148, 1986.
- [16] REZENDE, M. M.; Sumário Mineral Brasileiro 2008. Departamento Nacional de Produção Mineral (www.dnpm.gov.br)
- [17] FOLETO, E.L.; VOLZONEB, C.; MORGADO, A.F.; PORTO, L. M. Modificação Estrutural da Bentonita e sua Utilização como Agente Descorante, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos - EQA, Florianópolis-SC, v. 5, p. 30, 2006.
- [18] PALUSZKIEWICZ, C.; HOLTZER, M.; BOBROWSKI, A. FTIR Analysis of Bentonite in Moulding Sands. Journal Molecular Structure, v.880, p. 109 – 114, 2008.
- [19] MADEJOVÁ, J.; BUJDA, K.; JANEK, M.; KOMADEL, P. Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. Spectrochimica Acta Part, v. 30, p. 1397 – 1406, 1998.
- [20] DAMONTE, M., SANCHEZ, T. R.; SANTOS, M. A. Some aspects of the glyphosate adsorption on montmorillonite and its calcined form. Applied Clay Science, v. 36, p 86 – 94, 2007.
- [21] MAKHOUKHI, B. MOHAMED, A. D.; DIDIER, V.; Modification of bentonite with diphosphonium salts: Synthesis and characterization. Materials Letters, v. 62, p. 2493-2496, 2008.
- [22] EREN, E.; AFSIN, B. An Investigation of Cu(II) Adsorption by Raw and Acid-Activated Bentonite: A Combined Potentiometric, Thermodynamic, XRD, IR, ATD study. Journal of Hazardous Materials, v. 39, p 682-691, 2008.
- [23] KAUFHOLD, S.; DOHRMANN R. Detachment of Colloidal Particles from Bentonites in Water. V. 39, p 50-59, 2008.
- [24] ADA, K.; SARIKAIA, Y. ALEMDAROGLU, T. ONAL, M. Thermal Behaviour of Alumina Precursor Obtained by the Aluminium Sulphate–Urea Reaction in Boiling Aqueous Solution. Ceramics International, v. 29, p. 513 – 518, 2003.
- [25] WIEZOREK, M.; ANDRZEJ, K.; TEOFIL, J.; PHYS, J.; Oxidation Properties of Bentonite. Chem. Solids, v. 65, p. 447, 2004.
- [26] OSCIK, J. Adsorption. John Wiley and Sons, v. 4, p.109-172, 1982.

-
- [27] FERREIRA, O. P. Desenvolvimento de Materiais Porosos Bidimensionais, à Base de Al^{3+} e M^{2+} (Zn, Mg), para Uso na Remediação de Efluentes de Indústrias Têxteis. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- [28] Barbosa, E. M. C. Materiais Mistos Nanoestruturados Baseados em Argilas Bentonita e Cobalto Coloidal. Dissertação de Mestrado, UNICENTRO, 2009.
- [29] IONASHIRO, M; G. Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos Resultados em Análise Térmica. Cerâmica n.26, v.121, p. 17-24, 1980.
- [30] SKOOG, Douglas A. et all. Princípios de Análise Instrumental. 5ª Edição. Porto Alegre, Editora Bookman, p. 366 e 489, 2002.
- [31] BELL, D.C. Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope. Garland Science, 1 edition, January 1, 2003.
- [32] DELLISANTI, F.; MINGUZZI, V.; VALDRÉ, G. Thermal and Structural Properties of Ca Rich Montmorillonite Mechanically Deformed by Compaction and Shear. Applied Clay Science, v. 31, p 123, 2005.