



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**NAYARA ENEIAS SOUZA**

**PILARIZAÇÃO DA ARGILA BENTONITA COM ZIRCÔNIO**

**CAMPINA GRANDE  
2023**

NAYARA ENEIAS SOUZA

**PILARIZAÇÃO DA ARGILA BENTONITA COM ZIRCÔNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso (Artigo) apresentado a Coordenação do Curso de Licenciatura em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Licenciado em Química.

**Orientador:** Profa. Dra. Maristela Alves da Silva.

**CAMPINA GRANDE  
2023**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S729p Souza, Nayara Eneias.  
Pilarização da argila bentonita com zircônio [manuscrito] /  
Nayara Eneias Souza. - 2023.  
20 p. : il. colorido.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2024.

"Orientação : Profa. Dra. Maristela Alves da Silva, Coordenação do Curso de Licenciatura em Química - CCT. "

1. Argila. 2. Bentonita. 3. Pilarização. 4. Zircônio. I. Título

21. ed. CDD 540

NAYARA ENEIAS SOUZA

PILARIZAÇÃO DA ARGILA BENTONITA COM ZIRCÔNIO

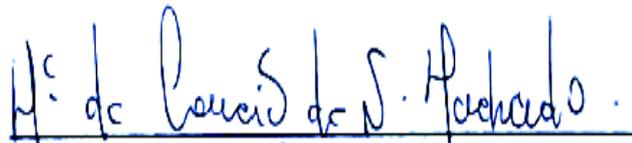
Trabalho de Conclusão de Curso (Artigo) apresentado a Coordenação do Curso de Licenciatura em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Licenciado em Química.

Aprovada em: 14/11/2023

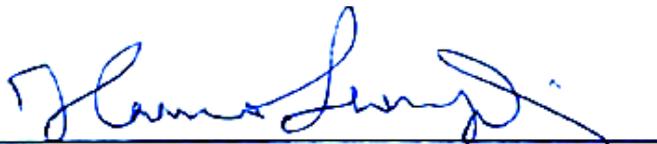
**BANCA EXAMINADORA**



Prof<sup>a</sup>. Dra. Maristela Alves da Silva (Orientador)  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Me. Maria da Conceição da Nóbrega Machado.  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. Ilauro de Souza Lima  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

A minha família, pelo apoio, dedicação, companheirismo e carinho, DEDICO.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1-</b> Representação da estrutura das argilas do tipo 1:1 e 2:1 .....	10
<b>Figura 2-</b> Estrutura da argila bentonita com lamelas. Representação da montmorilonita.....	11
<b>Figura 3-</b> Esquematização do processo de pilarização. a = processo de Interação do agente pilarizante e b = processo de calcinação e formação dos pilares de óxido.....	12
<b>Figura 4 -</b> Óxido de zircônio a) fase monoclinica, b) fase tetragonal, c) fase cúbica .....	13
<b>Figura 5-</b> Processo de Intercalação .....	14
<b>Figura 6-</b> Processo de Calcinação/Pilarização- (a) Forno Mufla; (b) Cápsula com amostra. .	15
<b>Figura 7-</b> Difratoograma de raios X a) argila bentonita natural, b) argila bentonita intercalada, c) argila bentonita pilarizada. ....	16

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Variação da distância interplanar entre as argilas calcinadas e intercaladas.....	17
--	----

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DRX	Difratograma de Raios X.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>10</b>
<b>2.1</b>	<b>Argilas.....</b>	<b>10</b>
<b>2.1.1</b>	<b><i>Argila bentonita.....</i></b>	<b>10</b>
<b>2.2</b>	<b>Modificação de argilas.....</b>	<b>11</b>
<b>2.3</b>	<b>Pilarização .....</b>	<b>12</b>
<b>2.3.1</b>	<b><i>Pilarização com zircônio .....</i></b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>13</b>
<b>3.1</b>	<b>Preparação da solução intercalante.....</b>	<b>14</b>
<b>3.2</b>	<b>Intercalação da argila.....</b>	<b>14</b>
<b>3.3</b>	<b>Pilarização.....</b>	<b>14</b>
<b>3.4</b>	<b>Caracterização.....</b>	<b>15</b>
<b>3.4.1</b>	<b><i>Difratometria de raios X (DRX).....</i></b>	<b>15</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>16</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>17</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>17</b>
	<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>20</b>

## PILARIZAÇÃO DA ARGILA BENTONITA COM ZIRCÔNIO BENTONITE CLAY PILLARIZATION WITH ZIRCONIUM

Nayara Eneias Souza\*  
Maristela Alves da Silva\*\*

### RESUMO

A argila bentonita é um argilomineral que apresenta características que possibilitam sua utilização em vários segmentos industriais além do reaproveitamento apresenta também grande resistência a elevadas temperaturas e possui condições experimentais de operações brandas. Procedimentos de modificação química de argilas (por exemplo: pilarização, acidificação, impregnação) podem ser realizados com a finalidade de melhorar suas características. A modificação química por pilarização ocorre através do processo de intercalação, onde os complexos metálicos ou polioxocátions são inseridos na estrutura cristalina do argilomineral, através da troca dos íons metálicos com os cátions interlamelares, para posterior pilarização que é obtida pelo processo de calcinação viabilizando a alteração do espaçamento basal. Nesse estudo a argila bentonita foi modificada por intercalação com a solução de nitrato de zircônio ( $Zr(NO_3)_4$ ) por 3 h e posteriormente tratada termicamente por calcinação em forno mufla na temperatura de 400 °C. O sólido obtido foi analisado pela técnica de difratometria de raio X, para verificação da obtenção da argila pilarizada. Foi possível comprovar a pilarização através observação da redução do ângulo de Bragg ( $2\theta$ ) e do aumento do espaçamento interlamelar.

**Palavras-Chave:** argilas; bentonita; pilarização; zircônio.

### ABSTRACT

Bentonite clay is a clay mineral that has characteristics that enable its use in various industrial segments, in addition to reuse, it also has great resistance to high temperatures and has experimental conditions for mild operations. Chemical clay replacement procedures (for example: pillarization, acidification, impregnation) can be carried out with the aim of improving its characteristics. Chemical modification by pillarization occurs through the intercalation process, where metal complexes or polyoxocations are inserted into the crystalline structure of the clay mineral, through the exchange of metal ions with interlayer cations, , for subsequent pillarization, which is obtained by the calcination process, making it possible to change the basal spacing. In this study, bentonite clay was modified by intercalation with zirconium nitrate solution ( $Zr(NO_3)_4$ ) for 3 h and subsequently heat treated by calcination in a muffle furnace at a temperature of 400 °C. The solid obtained was analyzed using the X-ray diffractometry technique, to verify that the pillarized clay was obtained. It was possible to prove the pillarization by observing the reduction in the Bragg angle ( $2\theta$ ) and the increase in the interlayer spacing.

**Keywords:** clays; bentonite; pillarization; zirconium.

---

\* Licencianda em Química pela Universidade Estadual da Paraíba -UEPB, [nayaraasouza@gmail.com](mailto:nayaraasouza@gmail.com).

\*\* Professora efetiva do departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba -UEPB, [maristela@servidor.uepb.edu.br](mailto:maristela@servidor.uepb.edu.br) .

## 1 INTRODUÇÃO

As argilas são um dos materiais mais utilizados pela humanidade, sendo que seu vasto emprego, comercialização e aplicabilidade, remontam dos primórdios da existência e civilização humana. Contendo registros de sua utilização em relatos bíblicos antes de Cristo (MELLO et al., 2011). A fácil obtenção, como também a conformação de utensílios provenientes das argilas e o alto custo benefício são responsáveis por sua significativa aplicação em diversas atividades. Outras propriedades desses materiais são: inchamento, adsorção, propriedades reológicas e coloidais e plasticidade (PAIVA, MORALES, DÍAZ, 2008).

Os argilominerais são materiais essencialmente cristalinos, com camada hidratada de silicatos da chamada família dos filossilicatos, nos quais unidades estruturais tetraédricas e octaédricas são conectadas para formar a estrutura de lâminas com espaços entre elas (YADAV, 2005). A classificação dos argilominerais é realizada de acordo com seu arranjo cristalino da sobreposição das lâminas tetraédricas (T) e octaédricas (O), conectadas por um átomo de oxigênio compartilhado, compondo 1:1 (TO) ou 2: 1 (TOT) argilas.

A argila bentonita é um argilomineral do grupo das esmectitas do tipo 2:1 (TOT), composto principalmente de montmorilonita, e que apresenta em sua composição outros minerais como quartzo, feldspato e mica, e ainda matéria orgânica e sais solúveis. Sua composição única confere-lhe propriedades notáveis como sua capacidade de adsorção, de troca catiônica e alta capacidade de expansão, tornando-a amplamente utilizada em diversas aplicações industriais (LACERDA et al, 2023).

Alguns tratamentos podem ser utilizados para melhorar as características das argilas e melhorar sua estabilidade térmica, difusibilidade e resistência, como por exemplo, através da incorporação de pilares. As modificações de argilas visam ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e destinando para outras aplicações (PAIVA, MORALES, DÍAZ, 2008). Os processos de modificação podem ser realizados por intercalação, acidificação, organofilização e pilarização. As argilas esmectíticas (montmorilonitas) são muito utilizadas na síntese de argilas pilarizadas devido a sua capacidade de expansão (CASTRO, et al. 2020).

A formação dos pilares da argila proporciona a obtenção de estruturas porosas, que são caracterizadas por grande área superficial, alto volume de poros e tamanho de poros ajustável, nas faixas de microporos e mesoporos. A obtenção da argila pilarizada é realizada pela troca de cátions presentes no espaço lamelar das argilas por complexos metálicos provenientes de soluções intercalantes, que em altas temperaturas formam óxidos metálicos resistentes e em forma de pilares, aumentando sua capacidade de atuação. Essas modificações possibilitam a utilização das argilas como potenciais adsorventes, catalisadores e/ou suportes de catalisadores (BARANOWSKI et al., 2015).

O óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) destaca-se como excelente agente pilarizante devido às suas notáveis características químicas e propriedades únicas como, resistência, alta estabilidade térmica e excelente condutividade iônica. O óxido de zircônio exibe uma estrutura cristalina que pode variar entre monoclinica, cúbica e tetragonal, dependendo das condições de síntese e temperatura de calcinação. A transição entre essas fases cristalinas, confere-lhe uma expansão marcante de volume durante o processo, tornando-o um componente crucial em aplicações diversas. Seu papel como agente pilarizante é intrinsecamente ligado a suas características, de aumento da área superficial, estabilidade, acidez e seletividade, oferecendo possibilidades notáveis para inovações tecnológicas em uma ampla gama de aplicações industriais e científicas, principalmente como catalisadores (GUERRA et al., 2008).

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi de realizar a modificação química em argila bentonita pelo método de pilarização com a inserção de óxido de zircônio. E caracterizar por meio de análise de difratometria de raios X.

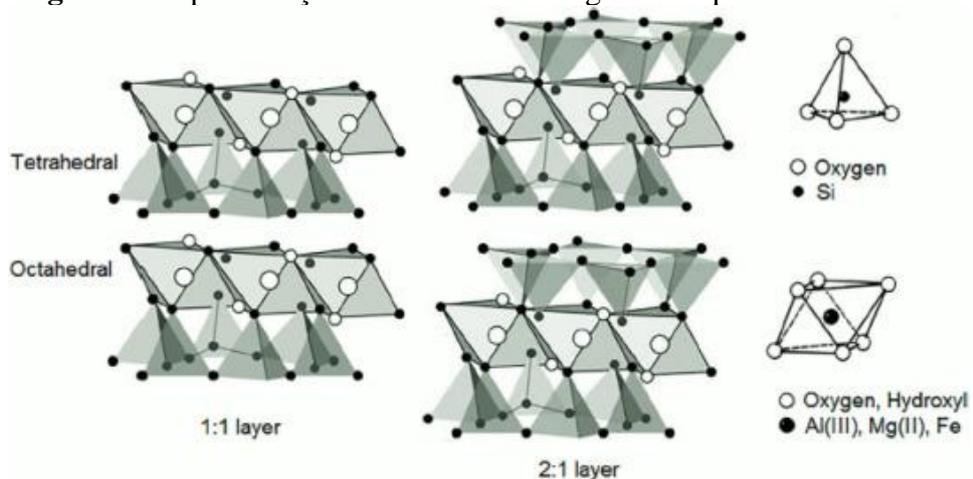
## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Argilas

As argilas são estruturas minerais que apresentam na sua composição partículas bem pequenas de silicatos de alumínio hidratados. A organização estrutural das argilas apresenta arranjos de tetraédricos (T) e octaédricos (O) formando folhas. As folhas desses arranjos estão dispostas linearmente, podendo variar sua localização conferindo uma classificação ao tipo de argila formada. A estrutura dos tetraedros é composta por vários tetraedros ligados por átomos de oxigênio. As folhas octaédricas são formadas por cadeias de octaedros que contém quatro átomos de oxigênio e dois íons hidroxila (MIRZAN, et al, 2019; OHAZURUIKE; LEE, 2023).

A organização das folhas tetraédricas e octaédricas pode variar de acordo com a sua disposição em camadas sendo do tipo 1:1 (TO) - na qual apenas uma folha octaédrica está ligada a uma folha tetraédrica, como exemplo podemos destacar nesse grupo as caulinitas, diquitas, crisotila e chamosita e 2:1(TOT) - onde uma folha octaédrica está inserida entre duas folhas tetraédricas, como exemplo desse grupo temos a montmorillonita, a qual pertence o grupo das esmectitas, vermiculita e mica. Cada estrutura de cadeias ou folhas conectadas também pode ser denominada de lâmina e o espaçamento entre elas é chamado de espaços interlamelar ou espaçamento basal (quando observamos o início da estrutura de camada ao final do espaço interlamelar), e nesses espaços encontram-se os cátions trocáveis. A Figura 1 apresenta a estrutura das lamelas das argilas (SOUZA, 2018).

**Figura 1-** Representação da estrutura das argilas do tipo 1:1 e 2:1



Fonte: (OHAZURUIKE; LEE, 2023)

Devido às suas capacidades de plasticidade, possibilidade de expansão, boa resistência mecânica, tixotropia e área específica as argilas naturais são amplamente empregadas em vários seguimentos industriais em diversas aplicações. Ganhando bastante destaque na indústria química como no processo de adsorção na indústria têxtil, na indústria de alimentos, recuperação de óleos, remoção de compostos fenólicos e ainda de corantes em efluentes, catalisadores, utilizadas também em cosméticos, fármacos e outros (PAULA et al., 2011).

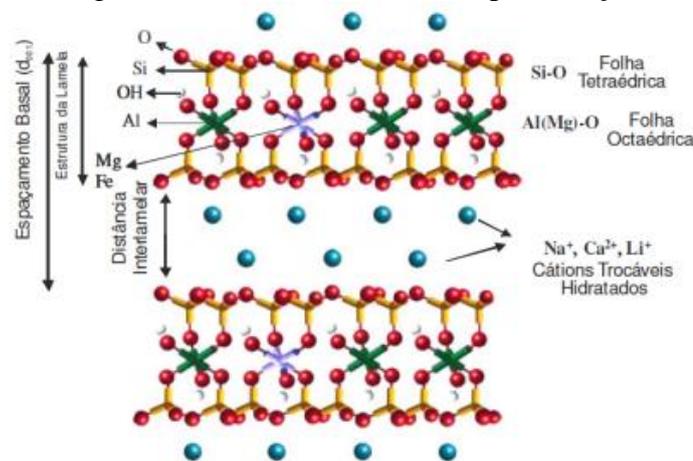
#### 2.1.1 Argila Bentonita

A bentonita é um argilomineral que faz parte do grupo das esmectitas, que é considerado um termo geral que se refere a um grupo de minerais, incluindo montmorillonita, nontro-

nita, saponita e hectorita. O principal constituinte da argila bentonita é a montmorilonita podendo apresentar até 95%, a argila apresenta uma granulação fina com tamanho de partículas variando de 0,1µm a 2 µm de diâmetro (CAETANO, 2015). É um argilomineral muito empregado devido a sua grande capacidade de intumescimento, abundância, alta capacidade de troca catiônica e grande área superficial, alta estabilidade química e hidrofiliçidade.

A montmorilonita apresentam estrutura de camadas do tipo 2:1, composta por camadas octaédrica de  $Al^{3+}$  e tetraédricas de  $Si^{4+}$ . Devido a descompensação de carga gerada pela substituição isomórfica de átomos de magnésio pelo alumínio na camada octaédrica e de alumínio por silício na tetraédrica a argila torna-se negativamente carregada, o balanceamento é realizado por pequenos cátions trocáveis como  $Na^+$  e  $Ca^{2+}$  presentes entre a folha da argila bentonita (LIN, JIANG, ZHANG, 2018; SANTOS et al, 2022). Como apresentado na Figura 2.

**Figura 2-** Estrutura da argila bentonita com lamelas. Representação da montmorilonita.



Fonte: (GARNICA et al., 2018)

As aplicações da bentonita são diversas na indústria podendo ser utilizada na produção de adsorventes, cama de gato, agentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo, suporte a indústria metalúrgica, lubrificante e para resfriar ferramentas de corte, indústria farmacêutica e cosmética, indústria química, podendo ser empregada como catalisadores na produção de diversos compostos (DOTTO et al, 2023).

## 2.2 Modificação de Argilas

O processo de modificação química de argilas pode ser realizado através de métodos de troca catiônica, onde a troca do íon presente na estrutura da argila é feita até o limite da estequiometria, mantendo o equilíbrio de carga inicial. Dos métodos utilizados de troca a acidificação, expansão e a pilarização são os que podemos destacar. Além da troca catiônica a impregnação incipiente também pode ser empregada como modificação, consiste na incorporação de óxidos metálicos na superfície da estrutura da argila. As alterações realizadas quimicamente tem a finalidade de potencializar a capacidade de aumentar o espaçamento basal, a acidez, adsorção, hidrofiliçidade e a hidrofobicidade (MATTOS, 2012; CHAUHAN, M; SAINI, V. K., SUTHAR, 2020).

Dentre os argilominerais aqueles que apresentam melhor características estruturais que as tornam interessantes para as reações de modificação são as esmectitas com estrutura 2:1, onde as moléculas exibem uma alta capacidade de troca de cátions, sem que ocorra modificação na estrutura cristalina das argilas (TEIXEIRA-NETO E TEIXEIRA-NETO, 2009).

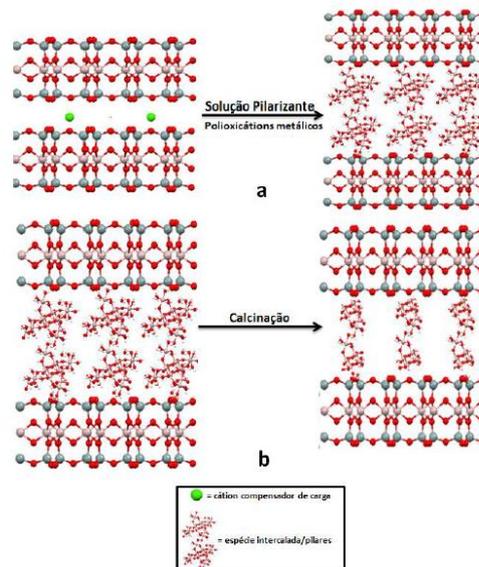
Os argilominerais apresentam a possibilidade de expansão do espaço interlamelar pelo processo de absorção de água que é acompanhado pelo aumento de volume. Esse mecanismo de pré-expansão, pode auxiliar no melhor acesso de soluções intercalantes no interior da argila. A entrada de água pelas superfícies internas dos argilominerais é influenciada pelo tipo de cátion interlamelar ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ), estrutura da montmorilonita que apresenta cátions de cálcio no espaço interlamelar tendem a absorver quantidades menores de água do que as que apresentam cátions de sódio (SOUZA, 2021).

No estudo realizado por Yuan et al, (2018), levando em consideração a base dos cátions trocáveis de cálcio e sódio, constataram através do processo de pilarização da montmorilonita com ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), que a intercalação da argila com sódio ( $\text{Na}^+ \text{-Mt}$ ) apresentou espaçamento d de 1,5 nm, quando comparada com a argila intercalada com cálcio ( $\text{Ca}^{2+} \text{-Mt}$ ), que apresentou espaçamento menor que 1,5 nm. Indicando que a  $\text{Na}^+ \text{-Mt}$  é mais adequada que a  $\text{Ca}^{2+} \text{-Mt}$  para ser usada como argila inicial para preparação de argilas intercaladas com Fe.

### 2.3 Pilarização

A pilarização é um processo que modifica a estrutura da argila, reorganizando as propriedades químicas e físicas e alterando o espaçamento basal constituinte. No processo de modificação ocorre a substituição de cátions internos de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ , por cátions metálicos pilarizantes. Vários óxidos metálicos como Al, Zr, Ti, Fe e Cr têm sido empregados como agentes pilarizantes no processo de pilarização da bentonita. Esses agentes pilarizantes são complexos metálicos oligoméricos ou poliméricos. A Figura 3 esquematiza o processo de pilarização (RINALDI et al., 2023).

**Figura 3-** Esquematização do processo de pilarização. a = processo de Intercação do agente pilarizante e b = processo de calcinação e formação dos pilares de óxido.



Fonte: ZATTA, 2013.

Ao final do processo de incorporação com elementos metálicos a estruturas de espaçamento basal da argila pode ser expandida e fixada pelo tratamento térmico na etapa de calcinação, formando aglomerados de óxidos metálicos estáveis, chamados de pilares. Assim as argilas pilarizadas passam a apresentar uma estrutura fixa influenciando nas suas capacidades físico-químicas e viabilizando maior rendimento nas reações catalíticas em que são emprega-

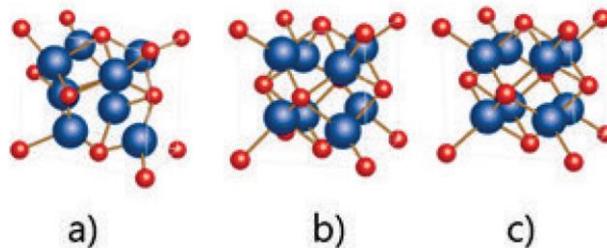
das, além de melhorar sua estabilidade térmica, superfície mais ampla e acidez (RUSLAN et al. 2020).

### 2.3.1 Pilarização com zircônio

O zircônio é um metal de transição, pertencente ao grupo 4B e período 5 da classificação periódica, apresenta configuração eletrônica  $[\text{Kr}] 5s^2 4d^2$ , com estado de oxidação  $\text{Zr}^{+4}$ . Estima-se que a abundância do Zr seja de 0,02% em peso, fazendo com que esse metal ocupe a 11ª posição dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, com distribuição de depósitos em quase todos os continentes (MONZANI, 1989). É fonte de matéria-prima na indústria nuclear, aplicado para aumentar a resistência a corrosão em tubulações, empregado em trocadores de calor e filamentos de lâmpadas (ZARPELON, 1995).

Com o processo de oxidação do metal é obtida a estrutura de dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), que pode apresentar três estruturas de cristalização: monoclinica, tetragonal e cúbica que alteram de acordo com a temperatura de trabalho. A fase monoclinica é estável, desde a temperatura ambiente até 1170 °C. Fase bastante utilizada como revestimentos abrasivos, pigmentos inorgânicos e componentes elétricos. A fase tetragonal obtida de 1170 °C a 2370 °C é utilizada como material biocompatível. A fase cúbica é estabilizada com 2650 °C, nessa fase o óxido pode ser empregado como sensor de oxigênio e adsorvente de gás em câmaras de vácuo (ANDRADE-GUEL, CABELLO-ALVARADO, ÁVILA-ORTA, 2019). A Figura 4 apresenta a estrutura das fases obtidas do óxido de zircônio.

**Figura 4** - Óxido de zircônio a) fase monoclinica, b) fase tetragonal, c) fase cúbica



**Fonte:** (ANDRADE-GUEL; CABELLO-ALVARADO; ÁVILA-ORTA, 2019)

## 3 METODOLOGIA

Os procedimentos metodológicos deste trabalho foram baseados na pesquisa quantitativa, baseada em um trabalho acadêmico desenvolvido no Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica - PIBIC de química da Universidade Estadual da Paraíba- UEPB.

As atividades experimentais do programa foram realizadas no LETEQUI- Laboratório de Tecnologia Química na Universidade Estadual da Paraíba –UEPB, campus Campina Grande. A argila bentonita na forma sódica utilizada nas análises é proveniente do município de Boa Vista-PB.

### 3.1 Preparação da solução intercalante

A solução intercalante foi preparada através da diluição de Nitrato de Zircônio ( $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ ) em água destilada, com concentração de 1 mol/L, na razão Zr/argila = 25 mmols/g de argila. Em seguida foi envelhecida e armazenada.

### 3.2 Intercalação da argila

Para a intercalação foi adicionado ao balão de fundo redondo 4 g de argila bentonita natural juntamente com 100 mL de solução intercalante sob agitação por 3 horas, em temperatura de 80 °C, com fluxo contínuo de água. Esquema apresentado na Figura 5.

**Figura 5-** Processo de Intercalação



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Após a etapa de intercalação, a estrutura da argila modificada foi centrifugada e lavada, com rotação de 1.5 RPM, variando o tempo entre 4 e 8 segundos. O sólido argiloso foi seco em estufa a 80 °C, obtendo-se a argila intercalada.

### 3.3 Pilarização

A ativação térmica da argila intercalada foi realizada no forno mufla com temperatura à 400 °C por 4 h e rampa de aquecimento de 5 °C/min. A Figura 6, apresenta a o processo de calcinação da argila intercalada.

**Figura 6-** Processo de Calcinação/Pilarização- (a) Forno Mufla; (b) Cápsula com amostra.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

### 3.4 Caracterização

#### 3.4.1 Difratometria de raios X (DRX)

A técnica analítica de difratometria de raios X pode ser aplicada na determinação da estrutura e fases dos materiais possibilitando a quantificação dessas fases, além de determinar a cristalinidade e tamanho de cristalito, é uma das técnicas mais importantes para o estudo de peneiras moleculares, pois pode fornecer as informações estruturais dos sólidos (SCHMAL, 2011).

Os valores da distância interplanar basal para difração referente ao plano  $d_{001}$  foram determinados utilizando a Lei de Bragg descrita na Equação 1.

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \cdot \text{sen } \theta \quad (1)$$

Em que:

$n$  = Número inteiro correspondente à ordem de difração.

$\lambda$  = Comprimento de onda da radiação característica incidente (1,5418)  $\text{CuK}\alpha$ .

$d$  = Distância entre o índice de planos (hkl).

(hkl) = Índice de Miller.

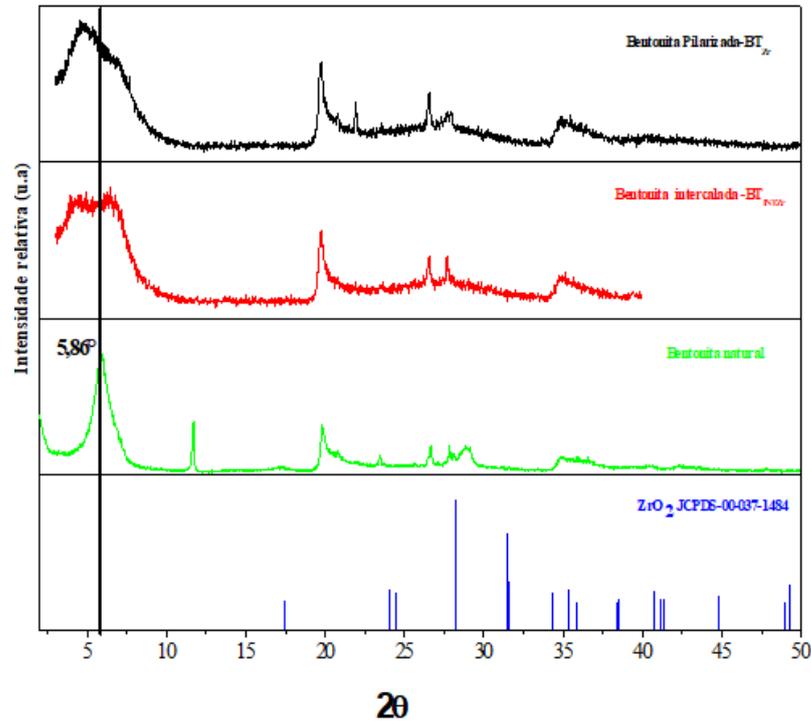
$\theta$  = índice de Bragg (ângulo de incidência da radiação).

A análise de difratometria foi realizada no laboratório LABNOV (Laboratório de Novos Materiais), localizado na Universidade Estadual da Paraíba (UFCG), campus Campina Grande. O equipamento utilizado foi o Shimadzu XRD 6000. Os detalhes operacionais da técnica foram definidos como segue: Radiação  $\text{K}\alpha$  de cobre a 40 kV/30 mA, com uma velocidade de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  e um passo de  $0,02^\circ$  na faixa de  $2\theta$  varredura de  $2^\circ$  a  $50^\circ$ .

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização dos processos de intercalação e pilarização da argila ocorreram através da análise de Difratomia de Raio X (DRX). Conforme observado na Figura 7.

**Figura 7-** Difratoograma de raios X a) argila bentonita natural, b) argila bentonita intercalada, c) argila bentonita pilarizada.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

A partir do difratograma da Figura 7 é possível verificar a presença dos picos característicos da montmorilonita nos ângulos indexados em  $2\theta = 5,9^\circ$ ;  $19,8^\circ$ ;  $26,66^\circ$  e  $34,84^\circ$  de acordo com o observado por Ruslan et al, (2020) e por Rinaldi et al, (2023). Outros picos distintos foram observados que correspondem a impurezas relativas a cristobalita e ao quartzo indexados em  $2\theta = 21,94^\circ$  e  $26,60^\circ$ . Chauhan et al. (2022), observaram resultados semelhantes relativos a impurezas nos difratogramas da montmorilonita natural utilizada no processo de pilarização com zircônio. Após o processo de intercalação e pilarização os picos característicos da estrutura da argila bentonita permaneceram estáveis indicando que o procedimento de modificação química não altera a estrutura da argila.

Os processos de intercalação e pilarização tendem a deslocar o ângulo de difração para valores mais baixos de  $d_{001}$ . É possível observar que ocorreu uma redução do ângulo de bragg entre a argila bentonita intercalada com 3 h e a calcinada pilarizada. Para determinar se foi efetiva a pilarização determina-se o tamanho dos espaçamentos basais em ângulos  $2\theta < 10^\circ$ .

Não foram observados os picos característicos do óxido de zircônio de acordo com a carta cristalográfica *International Center for Diffractional Data (JCPD)*, número 00-037-1484, na fase cristalina monoclinica, pois a inserção do óxido metálico na estrutura ocorre entre as estruturas de lamelas da argila, além da baixa concentração da solução intercalante. Nesse sentido a incidência do raio X não é efetiva. A Tabela 1 apresenta a variação da distância interplanar da argila.

**Tabela 1-** Variação da distância interplanar entre as argilas calcinadas e intercaladas.

<i>AMOSTRA</i>	<i>ÂNGULO 2<math>\theta</math></i>	<i>Distância interplanar (Å)</i>
<b>Bentonita</b>	5,86	15,08
<b>BT<sub>INTZr</sub></b>	4,63	19,08
<b>BT<sub>Zr</sub></b>	4,72	18,72

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos utilizando a equação 1. Foi possível observar que após os processos de intercalação e pilarização ocorreu um aumento da distância interplanar da argila bentonita com a presença da estrutura de zircônio, indicando a efetiva inserção do elemento no espaçamento basal da estrutura. Rinaldi e Kristiani, (2017) observaram o mesmo aumento dos espaçamentos basais das amostras de bentonita que foram intercaladas e pilarizadas com, Al/bentonita, Fe/bentonita e Cr/bentonita e Zr/bentonita. A retração do distanciamento entre planos é relativa à eliminação das moléculas de água de hidratação proveniente da solução intercalante, pela fixação dos pilares estruturais do óxido de zircônio e ainda pela decomposição de compostos com menores pontos de fusão.

## 5 CONCLUSÃO

Foi possível verificar a partir dos dados obtidos na análise por DRX que a argila bentonita apresenta boa capacidade de troca de cátions, tendo em vista o aumento da distância interlamelar, quando comparadas as argilas sódicas e a pilarizada.

Os materiais sintetizados apresentam aumento nas distâncias interplanar em função dos processos de intercalação e pilarização, da argila bentonita com o óxido de zircônio. No entanto, não foi possível notar a presença de picos característicos do dióxido de zircônio nos difratogramas, devido a baixa concentração do óxido incorporado.

Após a ativação térmica o espaçamento basal continuou elevado, indicando boa estabilidade térmica. Apontando que os materiais têm potencial para serem aplicados como catalisadores e outras finalidades industriais.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE-GUEL, M. L., C. J. CABELLO-ALVARADO, ÁVILA-ORTA, C. A. Dióxido de zirconio: alternativas de síntesis y aplicaciones biomédicas. Zirconium dioxide: synthesis alternatives and biomedical applications. **Biología y Química**. v.14, p. 18-30, 2019.

BAHRANOWSKI, K. et al. [Ti,Zr]-pillared montmorillonite – A new quality with respect to Ti- and Zr-pillared clays. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.202, p. 155-164, 2015.

CASTRO, A. et al. Pillarization in concentrated media with solid Al and Al-Zr polymers to obtain acid catalysts. **Catalysis Today**, v.356, p.284-291, 2020.

CAETANO, E. H. **Caracterização mineralógica de argilas bentoníticas**. 2015. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa. Disponível em: < <https://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/2036> > . Acesso em: 15 ago. 2023.

CHAUHAN, M; SAINI, V. K., SUTHAR, S. Enhancement in selective adsorption and removal efficiency of natural clay by intercalation of Zr-pillars into its layered nanostructure. **Journal of Cleaner Production**, v.258, p. 120686, 2020.

CHAUHAN, T. et al. Synthesis, characterization, and challenges faced during the preparation of zirconium pillared clays. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 4, 2022.

DOTTO, G. L. et al. Selective adsorption of gadolinium from real leachate using a natural bentonite clay. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, ed. 13, 2023.

GARNICA, A. I. C. et al. Efeito de surfactantes na organização de argilas bentoníticas para o uso em fluidos de perfuração de base microemulsionada. **Holos**. ano 34, v.04, p.89-105, 2018.

GUERRA, S. R. et al. Alkylation of benzene with olefins in the presence of zirconium-pillared clays. *Catalysis Today*. p. 223–230, 2008.

LACERDA, E. H. C. et al. Spectroscopic, mineralogical and photocatalytic characterization of bentonite clay: A jointed DFT and experimental approach. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**. v. 445, n.115077, p.1010-6030, 2023.

LIN, J.; JIANG, B.; ZHAN, Y. Effect of pre-treatment of bentonite with sodium and calcium ions on phosphate adsorption onto zirconium-modified bentonite. **Journal of Environmental Management**. v. 217, p. 183-195, 2018.

MATTOS, F. C. G. de. **Desenvolvimento de argilas montmorilonitas modificadas para aplicação em catálise**. 2012. 160 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Brasília. Brasília. Disponível em: < [https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNB\\_64705ce1cbdae12af47ffb2e343ecbbe](https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNB_64705ce1cbdae12af47ffb2e343ecbbe) > . Acesso em: 18 set. 2023.

MELLO, I. S. et al. Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção- Uma pesquisa inovadora em universidades. **Revista de Ciências Agro-Ambientais**, Alta Floresta, v.9, n.1, p.141-152, 2011.

MIRZAN, M. et al. Synthesis and Characterization of Ni/ZrO<sub>2</sub>-Bentonite. **Asian Journal of Chemistry**, v. 31, n. 1, p. 229-234, 2019.

MONZANI, D. **Estudo experimental do processo de obtenção de zircônio metálico por magnesioterapia**. 1989. 99 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisa Energética e Nuclear Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/8930/browse?type=subject&value=kroll+process>> . Acesso em: 20 set. 2023.

OHAZURUIKE, L.; LEE, K. J. A comprehensive review on clay swelling and illitization of smectite in natural subsurface formations and engineered barrier systems. **Nuclear Enginee-**

**ring and Technology**, v. 55, n. 4, p. 1495–1506, 2023.

PAIVA, L. B. de, MORALES, A. R., DÍAZ F. R. V.; Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização (Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques). **Cerâmica**, v.54, p. 213-226, 2008.

PAULA, A. J. A. et al. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 91–95, 2011.

RINALDI, N. et al. Bentonite pillarization using sonication in a solid acid catalyst preparation for the oleic acid esterification reaction. **Catalysis Communications**, v. 174, n. October 2022, p. 106598, 2023.

RINALDI, N. KRISTIANI, A. Physicochemical of pillared clays prepared by several metal oxides. International Conference on Chemistry, Chemical Process and Engineering (IC3PE), 2017, **Anais**, API Publishing, 2017.

RUSLAN, et al. Characterization of Zirconia-Pillared Clay With Sulfate Acid Activation. International Conference of the Indonesian Chemical Society (ICICS), VIII, 2020, Bogor, Indonesia, **Anais**, API Publishing, 2020.

SANTOS, K. M. A. V. et al. Síntese, caracterização e estimativa da cristalinidade relativa de compósitos de bentonita e quitosana beta. **Scientia Amazonia**, v. 11, n.1, p. 18-C36, 2022.  
SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia. 358p. 2011.

SOUZA, D. S. **Inserção controlada de pilares de óxido de alumínio em argilas bentonitas**. s. 2021. 122 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021. Disponível em: <[https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/47203/1/Insercaocontroladapilares\\_Souza\\_2021.pdf](https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/47203/1/Insercaocontroladapilares_Souza_2021.pdf)>. Acesso em: 28 nov. 2023.

SOUZA, N. E. **Ativação ácida da argila bentonita para a aplicação como catalisador na transesterificação de óleo de soja**. 2018. 42 f. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Estadual da Paraíba- UEPB, Campina Grande – PB. Disponível em: <<https://dspace.bc.uepb.edu.br/jspui/bitstream/123456789/23404/1/PDF%20-%20Nayara%20Eneias%20Souza.pdf>>. Acesso em: 02 jun.2023.

TEIXEIRA-NETO, E e TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**. V. 32, N. 3, p.809-817, 2009.

YADAV, G. D. Synergism of clay and heteropoly acids as nano-catalysts for the development of green processes with potential industrial application. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 9, n. 2, p.117-137, 2008.

YUAN, P. et al. A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 324 p.142–149, 2008.

ZARPELON, L. M. C. **Contribuição ao estudo da separação zircônio/háfnio no sistema MIBK-HSCN-HCl**. 1995. 198 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear), Instituto de Pesquisa Energética e Nuclear Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/10423?show=full>>. Acesso em: 15 jun. 2023.

ZATTA, L. **Argilominerais modificados como catalisadores para reações de esterificação de ácidos graxos**. 2013. 175 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba. Disponível em : <<https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/34806?show=full>>. Acesso em: 20 ago. 2023.

### AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) pelo fomento da pesquisa e oportunidade.

À professora Maristela Alves da Silva pelas leituras sugeridas ao longo dessa orientação e pela dedicação.

Ao departamento de química e em especial a Coordenação de Licenciatura em Química pelo apoio.

Aos professores do Departamento de Química, por sua dedicação e comprometimento.