



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CENTRO CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

**RENALLY DOS SANTOS BARBOSA**

**ESTUDO DE PILARIZAÇÃO DE ARGILA VERMICULITA COM O  
POLIOXICÁTION DE ALUMÍNIO**

**CAMPINA GRANDE - PB  
2017**

**RENALLY DOS SANTOS BARBOSA**

**ESTUDO DE PILARIZAÇÃO DE ARGILA VERMICULITA COM O  
POLIOXICÁTION DE ALUMÍNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

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

**CAMPINA GRANDE  
2017**

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.

B238e Barbosa, Renally dos Santos.  
Estudo de pilarização de argila vermiculita com o polioxicâtion de alumínio [manuscrito] : / Renally dos Santos Barbosa. - 2017.  
45 p. : il. colorido.

Digitado.  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.  
"Orientação : Profa. Dra. Maristela Alves da Silva, Departamento de Química - CCT."

1. Argila. 2. Pilarização. 3. Alumínio. 4. Vermiculita.  
21. ed. CDD 660





RENALLY DOS SANTOS BARBOSA

**ESTUDO DE PILARIZAÇÃO DE ARGILA VERMICULITA COM O  
POLIOXICÁTION DE ALUMINIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Cinética Química e Catálise.

Aprovada em: 34/12/2017.  
Nota: 10,0

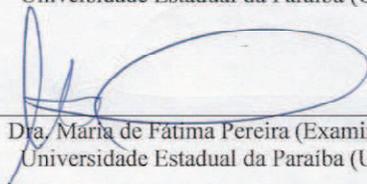
**BANCA EXAMINADORA**

*Maristela Alves da Silva*

Profª. Dra. Maristela Alves da Silva (Orientadora)  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

*Maria Roberta de Oliveira Pinto*

Profª. Dra. Maria Roberta de Oliveira Pinto (Examinadora)  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Dra. Maria de Fátima Pereira (Examinadora)  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Dedico a minha mãe, meus familiares e amigos, por  
todo apoio e incentivo.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por todo cuidado e graça em cada detalhe da minha vida e por permitir que eu chegasse até aqui.

Aos meus pais, Umbelina Marina dos Santos e Marcelo Barbosa da Silva, em especial a minha mãe, por todo esforço, dedicação e tamanha garra para me dar uma boa educação e tudo do bom e do melhor.

Aos meus avós, tias, tios e prima, por todo apoio e compreensão.

À minha tia, Celma Maria dos Santos, por todo incentivo e apoio, sempre acreditando que posso ir além.

À minha orientadora, Profa. Dra. Maristela Alves da Silva, por toda paciência, incentivo, dedicação, pelo conhecimento partilhado e pelas oportunidades, tornando possível esse trabalho.

Aos professores do Curso de Química Industrial da UEPB, em especial, Márcia Ramos Luiz, Maria Roberta de Oliveira Pinto e Hέλvia Walewska Casullo de Araújo, que contribuíram, de alguma forma, ao longo da minha caminhada acadêmica, com oportunidades de crescimento e incentivo, obrigada.

À minha turma, a melhor, diga-se de passagem, obrigada por todos os momentos compartilhados, por todas as emoções vividas. Em especial, as minhas amigas Anelise Arruda Cabral, Ana Carla Sousa Costa e Ana Carolina Alves Rocha Vale por todo companheirismo, amizade e noites em claro, a caminhada não seria a mesma sem vocês!

À minha melhor amiga, Katharina Sophia Marques de Lima, por todo apoio e compreensão, por aguentar meus nervosismos e estresses, me dizendo sempre: Vai dar certo, você consegue.

Aos meus colegas de trabalho, Nayara e Jailson, por toda ajuda, troca de conhecimento e dedicação para que esse trabalho desse certo.

Aos funcionários da UEPB, pela disponibilidade em ajudar.

A todos, o meu muito obrigada!

“A mente que abre uma nova janela, jamais volta ao seu tamanho original”.

(Albert Einstein)

## RESUMO

As argilas têm sido usadas pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos (tijolos e telhas) e, mais recentemente, em várias aplicações tecnológicas, assim como adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos, como fluidos de perfuração de poços de petróleo, bem como nas indústrias de cosméticos e fármacos. Mais recentemente estas estão sendo estudadas como catalisadores em reações de termocraqueamento. O interesse em seu uso vem ganhando força devido à busca por materiais que não agridem o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas mundiais e ao seu baixo custo. Neste trabalho, a argila Vermiculita foi utilizada para o estudo de pilarização com o íon de Keggin. A argila foi modificada quimicamente tornando-a sódica e em seguida foram preparadas soluções para o processo de intercalação seguida da pilarização através do tratamento térmico a  $T=400^{\circ}\text{C}$  (calcinação). A argila após os tratamentos químicos foram caracterizadas por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados de DRX mostraram que não houve o aumento na distância interplanar que caracteriza a formação dos óxidos e a pilarização da estrutura. No entanto, um segundo pico de alta intensidade foi observado do difratograma.

**Palavras-Chave:** Argila. Vermiculita. Pilarização. Alumínio.

## ABSTRACT

The clays have been used by humanity since antiquity for manufacturing ceramic objects (bricks and tiles) and, more recently, in various technological applications, as well as adsorbents in bleaching processes in the textile industry and food, in remediation of soils, such as drilling fluids from oil wells, as well as cosmetics and pharmaceuticals industries. More recently these are being studied as catalysts in reactions of thermocracking. The interest in your use has been gaining strength due to search for materials that do not harm the environment when discarded, the abundance of the world's reserves and to your low cost. In this work, the clay Vermiculite was used for the study of pillaring with Keggin ion,  $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ . The clay was chemically modified making it and then sodium solutions were prepared for the merge process followed by pillaring through thermal treatment  $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$  (calcination). The clay after chemical treatments were characterized by x-ray diffractometry and scanning electron microscopy. The results of XRD showed that there was no increase in distance interplanar featuring the formation of oxides and the pillarization of the structure. However, a second high-intensity peak was observed.

**Keywords:** Pillared clay. Vermiculite. Keggin ion.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Tipos de organizações estruturais presentes nos argilominerais e sua porosidade. (A) representação de uma lamela, (B) empilhamento de lamelas originando partículas, (C) arranjo de partículas gerando espaço interpartículas e (D) arranjo de agregados gerando porosidades maiores.....	17
<b>Figura 2.</b> Tipos de argilas.....	19
<b>Figura 3.</b> Estrutura cristalina de um mineral argiloso destacando constituição lamelar 2:1 e a região interlamelar contendo cátions hidratados.....	21
<b>Figura 4.</b> Estrutura cristalina da vermiculita, representando cátions hidratados e moléculas de água presentes na região interlamelar.....	22
<b>Figura 5.</b> Vermiculita in natura.....	23
<b>Figura 6.</b> Estrutura da vermiculita.....	23
<b>Figura 7.</b> Estrutura lamelar da vermiculita.....	24
<b>Figura 8.</b> Representação esquemática do processo de pilarização.....	26
<b>Figura 9.</b> Representação de uma argila pilarizada com $Al_{13}$ .....	27
<b>Figura 10.</b> Representação esquemática do processo de pilarização com polihidroxidação de alumínio. Primeiramente, ocorre a troca iônica entre os cátions interlamelares da argila e o agente pilarizante (intercalação), seguido de calcinação e formação dos pilares e da argila pilarizada, a qual é termicamente estável e apresenta porosidade (P) permanente.....	28
<b>Figura 11.</b> (A) Modelos de associação de camadas individuais de argilominerais nos casos de: (1) argilas delaminadas; (2) argilas pilarizadas (círculos brancos – Al); (B) esquema de uma argila pilarizada 2:1.....	29
<b>Figura 12.</b> Processo de pilarização da argila: a) preparo da solução pilarizante, b) adição da solução pilarizante a suspensão de argila, c) filtração da mistura, d) secagem do produto e e) calcinação.....	30
<b>Figura 13.</b> Íon de Keggin, onde círculos maiores são átomos de alumínio e os mais pequenos oxigênio.....	31
<b>Figura 14.</b> Representação do poliedro e da posição dos octaedros no íon de Keggin.....	31
<b>Figura 15.</b> Esquema representativo para formulação da Lei de Bragg.....	35
<b>Figura 16.</b> Argila in natura.....	35
<b>Figura 17.</b> Sistema utilizado para realizar o processo de intercalação da argila.....	37
<b>Figura 18.</b> Forno mufla com rampa e vermiculita após o processo de calcinação.....	38

<b>Figura 19.</b> DRX da vermiculita natural.....	39
<b>Figura 20.</b> DRX da vermiculita pilarizada com Al <sub>13</sub> .....	39
<b>Figura 21.</b> DRX da vermiculita pilarizada com Al <sub>13</sub> a 1%.....	40
<b>Figura 22.</b> DRX da vermiculita pilarizada com Al <sub>13</sub> a 5%.....	40

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1	OBJETIVOS .....	15
1.1.1	<i>Objetivo Geral .....</i>	15
1.1.2	<i>Objetivo Específico .....</i>	15
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>16</b>
2.1	ARGILAS .....	16
2.2	PROPRIEDADES GERAIS DAS ARGILAS .....	17
2.2.1	<i>Granulometria .....</i>	17
2.2.2	<i>Superfície Específica .....</i>	18
2.2.3	<i>Troca ou permuta de íons .....</i>	18
2.2.4	<i>Viscosidade .....</i>	19
2.2.5	<i>Plasticidade .....</i>	19
2.2.6	<i>Hidratação .....</i>	20
2.2.7	<i>Porosidade .....</i>	20
2.3	TIPOS DE ARGILAS.....	20
2.4	VERMICULITA .....	22
2.4.1	<i>Aplicação da vermiculita .....</i>	25
2.5	PILARIZAÇÃO .....	26
2.5.1	<i>Agentes pilarizante .....</i>	30
2.5.2	<i>Propriedades das argilas pilarizadas .....</i>	32
2.5.2.1	<i>Estabilidade térmica .....</i>	32
2.5.2.2	<i>Acidez e propriedades catalíticas .....</i>	32
2.6	TIPOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS.....	33
2.6.1	<i>Difração de Raios X .....</i>	33
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>36</b>
3.1	LOCAL DE REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO .....	36
3.2	ARGILA UTILIZADA .....	36
3.3	PILARIZAÇÃO DA ARGILA .....	36
3.3.1	<i>Argila sódica .....</i>	36
3.3.2	<i>Solução intercalante .....</i>	36
3.3.3	<i>Intercalação da argila .....</i>	37
3.3.4	<i>Calcinação .....</i>	38
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>39</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>41</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>42</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O termo argila é usado em vários sentidos: a) material natural com características plásticas; b) faixa granulométrica em que dominam partículas de diâmetro esférico equivalente a esferas 2 $\mu$ m; c) rocha sedimentar formada de partículas muito finas; d) misturas de minerais em que dominam aluminossilicatos hidratados de granulometria fina, denominados argilominerais; e) fração mais ativa de um solo. (GOMES, 1986).

Segundo Moreno (2012), a maioria das propriedades das argilas para uma determinada finalidade advém dos argilominerais presentes, os quais se apresentam com variações quanto à cristalinidade. Podem estar acompanhados de outros minerais não argilosos tais como quartzo, feldspatos, calcita, hematita, mica, etc. estes normalmente com granulometria 2 $\mu$ m. Cada tipo de argilomineral é caracterizado por uma estrutura particular em camadas e material intercamada, sendo que este pode ser trocado quando tratado adequadamente com determinadas soluções químicas.

Os diferentes argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças em composição química e na estrutura cristalina. As estruturas cristalinas são classificadas em 2 tipos: estruturas 1:1 e estruturas 2:1. Nas estruturas 1:1, estão os grupos: da caulinita; das serpentinas; dos argilominerais ferríferos. Nas estruturas 2:1 estão os grupos: do talco-pirofilita; das micas; das esmectitas; das vermiculitas; das cloritas; da paligorskita (atapulgita) – sepiolita. As quatro dezenas de argilominerais distribuem-se nesses grupos; apenas um pequeno número de argilominerais são componentes das Argilas Industriais: caulinita (caulim, “ball clay”; argila refratária; argila para construção civil); montmorilonita (bentonita, terra fuller); talco (talco); vermiculita (vermiculita) e amianto crisotila (amianto) (COELHO et al, 2007).

A vermiculita é um aluminossilicato hidratado de ferro e magnésio, pertence à família dos filossilicatos. Possui uma célula unitária do tipo 2:1, constituída por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica entre elas. Sendo duas camadas de tetraédricas de silício (tetra-coordenados) e uma camada octaédrica de alumínio (hexa-coordenado) entre elas. As moléculas de água posicionam-se entre as unidades de grupos moléculas formadas por duas camadas tetraédricas e uma octaédrica entre elas. Está água não está submetida a ligações fortes, podendo ser quase ou totalmente retirada por aquecimento moderado (UGARTE, et al. 2005).

Segundo Santos (2014), as argilas intercaladas formam uma nova classe de materiais, em que pode ser obtida uma distribuição homogênea de poros e um aumento do espaçamento

basal de 12 Å para 18 a 30 Å. O processo compreende a intercalação de complexos inorgânicos capazes de manter a separação das camadas e impedir o colapso da estrutura devido ao aumento de temperatura. Além de estabilidade térmica, esta alteração proporciona um aumento da atividade catalítica e permite a adsorção e conversão de moléculas de tamanhos variados.

Argilas pilarizadas são materiais que possuem porosidade permanente, obtida através da introdução de compostos químicos que funcionam como pilares de dimensão molecular entre as lamelas da argila, mantendo-as afastadas e dando origem aos microporos. Os compostos químicos que funcionam como suportes, ou pilares moleculares, entre as lamelas da argila são denominados agentes pilarizantes. A simples introdução do agente pilarizante por troca iônica, dá origem às argilas intercaladas. O processo de calcinação que se segue elimina a água presente entre as lamelas produzindo a microporosidade característica das argilas pilarizadas (SANTOS, 2014).

Segundo Sator e Azevedo (2014) os sólidos pilarizados devem apresentar, como requisitos, i) estabilidade térmica e distribuição de pilares ao nível molecular nas lamelas da argila, ii) ordenação das lamelas presentes no sólido que permitam gerar padrões de difração por técnicas de DRX e, conseqüentemente, determinar o espaçamento do material no plano  $d_{001}$ , e iii) apresentar porosidade no espaço interlamelar o suficiente para permitir a entrada, no mínimo, da molécula de  $N_2$ .

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a Difração de Raios-X (DRX) é a mais indicada para extrair dados de materiais cristalinos, sendo amplamente utilizado na determinação das fases mineralógicas presente em argilas. Isto é possível, pois a estrutura dos argilominerais é ordenada na forma de planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos curtos comprimentos de onda dos raios-X. Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração, ou seja, a estrutura cristalina funciona como uma rede de difração tridimensional na qual os fótons são desviados para todas as direções. A interferência no espalhamento dos raios-x pode ser destrutiva, que resulta nos mínimos de intensidade, ou construtiva, ocorrendo os máximos de intensidade (MOTTA, 2016).

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 *Objetivo geral*

Realizar a intercalação e pilarização da argila vermiculita com íon de Keggin.

### 1.1.2 *Objetivo específico*

- Realizar a troca iônica com o sódio tornando a argila homo-iônica sódica;
- Preparo da solução intercalante;
- Realizar a intercalação da argila com o íon de Keggin;
- Realizar a pilarização da argila por meio da calcinação.
- Obtenção dos resultados da caracterização da argila, in natura e pós tratamento.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 ARGILAS

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade; quimicamente, são as argilas formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. (SANTOS, 1989).

De modo geral, o termo *argilas* refere-se às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a  $2\mu\text{m}$  e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (BARBOSA *et al*, 2006).

São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles. (BARBOSA, 2006)

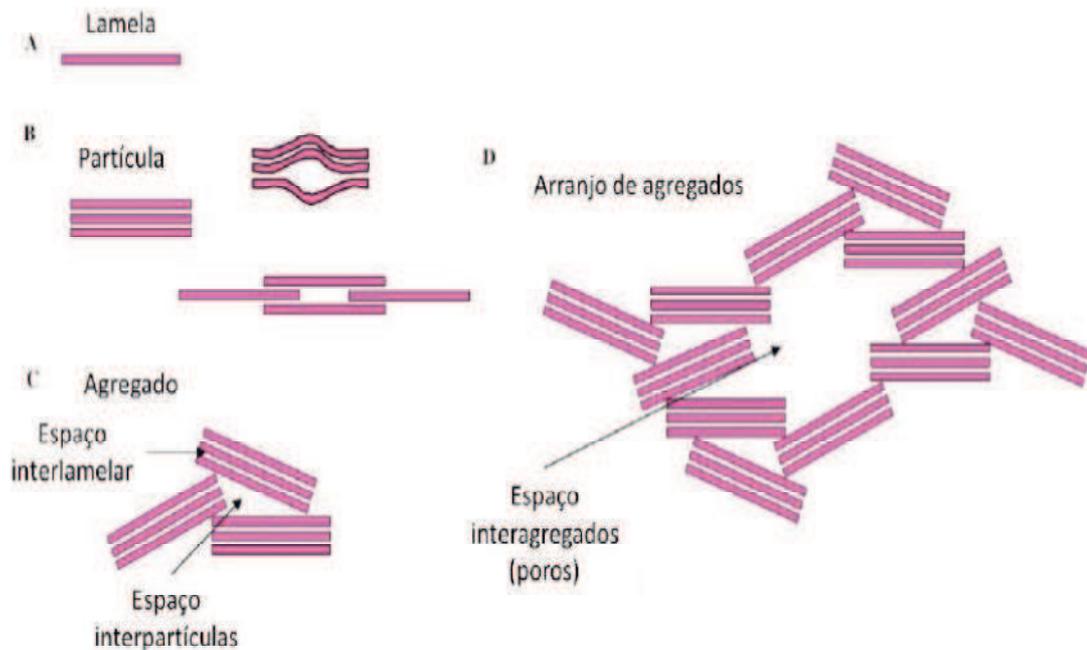
Os argilominerais são especificamente os filossilicatos, constituídos por folhas contínuas de tetraedros ( $\text{SiO}_4$ ) – ordenadas de forma hexagonal e condensadas com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes – são hidrofílicos e conferem plasticidades as argilas. Os argilominerais são subdivididos em função de suas propriedades estruturais e são essas características que fornecem o desempenho da argila para as mais diversas aplicações (SILVA, 2010).

Todas as propriedades úteis das argilas advêm dos minerais argilosos, característicos de argilas e geralmente cristalinos, que, quimicamente, são silicatos hidratados, podendo conter cátions como:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  (ALVES, 2015).

Segundo (NASCIMENTO, 2015) os argilominerais possuem uma organização que pode ser dividida em três níveis bem distintos, a figura 1 apresenta as organizações possíveis desses componentes, pelo qual podemos resumir em, da escala macroscópica para molecular, agregados, partículas e lamelas. Na escala macroscópica os argilominerais são compostos por agregados milimétricos, os quais são formados por um conjunto de partículas. Já na escala molecular, verifica-se a existência de partículas que são formadas com lamelas que se alternam com o espaço interlamelar. Esse empilhamento das lamelas em uma partícula é a responsável pela periodicidade cristalográfica dos argilominerais, mesmo quando encontram-se lamelas empilhadas em diferentes orientações. As partículas podem ser compostas desde pouquíssimas lamelas empilhadas (2 à 5) até valores elevados, dependendo das condições impostas ao

argilomineral. Mas essas quantidades de lamelas por partículas não influenciam só em seu tamanho, mas também nas suas propriedades (BERGAYA et al, 2011).

**Figura 1:** Tipos de organizações estruturais presentes nos argilominerais e sua porosidade. (A) representação de uma lamela, (B) empilhamento de lamelas originando partículas, (C) arranjo de partículas gerando espaço interpartículas e (D) arranjo de agregados gerando porosidades maiores.



**Fonte:** Adaptado de Lagal;  
Bergaya, 2006.

## 2.2 PROPRIEDADES GERAIS DAS ARGILAS

### 2.2.1 Granulometria

A granulometria é uma das mais importantes características dos minerais argilosos e que determina muitas das suas propriedades. Na cerâmica à base de argila, por exemplo, estão francamente dependentes da dimensão do grão, da distribuição dimensional do grão e da sua forma, propriedades tais como: plasticidade das pastas e textura, permeabilidade, resistência em verde e em seco dos corpos cerâmicos (MEIRA, 2001).

Conforme Gomes e Petrucci, a granulometria das argilas tem íntima relação com a resistência mecânica do bloco no estado seco. É uma das características mais importantes dos minerais argilosos e interfere em muitas outras propriedades, tais como a plasticidade e a

permeabilidade, que são dependentes além da dimensão das partículas, de sua distribuição granulométrica e forma (MORAIS; SPOSTO, 2006).

### 2.2.2 *Superfície específica*

A superfície específica de uma argila é definida como a (área da superfície externa)+(a área da superfície interna das partículas constituintes), por unidade de massa, expressa em m<sup>2</sup>/g. A superfície específica exprime o teor em fração argilosa ou o teor relativo de finos, médios e grossos bem como o grau de dispersão/agregação das partículas constituintes de argila (MEIRA, 2001).

Argilas com superfície específica igual ou semelhante podem proporcionar diferenças apreciáveis de resistência mecânica nos corpos com elas elaborados.

### 2.2.3 *Troca ou permuta de íons*

Os minerais argilosos possuem a propriedade de trocar íons fixados na superfície exterior dos seus cristais, nos espaços inter-camadas estruturais ou localizados noutros espaços interiores mas acessíveis por outros íons existentes em soluções aquosas envolventes. A capacidade de troca iônica que um mineral argiloso ou argila pode adsorver e trocar é uma propriedade que resulta do desequilíbrio das suas cargas elétricas. Este desequilíbrio deve-se a substituições isomórficas, as quais influenciam fortemente determinadas propriedades físico-químicas e tecnológicas. (MEIRA, 2001)

A capacidade de troca de cátions de um argilomineral pode ser resultado do desequilíbrio de cargas resultante da substituição isomórfica na própria estrutura cristalina, das ligações químicas quebradas nas arestas (*edges*) das partículas e da substituição de hidrogênio por hidroxilas (SANTOS, 1989).

A elevada área específica dos argilominerais facilita os fenômenos de troca entre os íons dos argilominerais e o estado líquido. O segundo aspecto refere-se ao potencial de expansão das camadas basais quando colocadas em contato com as águas (exceto as de camada 1:1, que não são expansivas), que além de aumentar o volume interplanar basal, facilita as reações físico-químicas de troca iônica. Como consequência destas propriedades ocorre alterações nas propriedades de capacidade de troca catiônica e de hidratação (MELLO, et al, 2011).

**Figura 2:** Tipos de argilas.

## Tipos de Argila

Capacidade de troca catiônica (CTC) e superfície específica (SE) dos constituintes do solo.

Constituinte do solo	CTC (cmol kg <sup>-1</sup> )	SE (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Matéria orgânica	200-400	500-800
Vermiculita	100-150	600-800
Montmorilonita	80-150	600-800
Ilita	10-40	65-100
Clorita	10-40	25-40
Caulinita	3-15	7-30
Óxidos de Fe e Al	2-6	1-8

**Fonte:** SLIDESHARE, 2013.

#### 2.2.4 Viscosidade

A viscosidade de um fluido traduz a resistência que ele oferece à fluência. No sistema argila/ água, o comportamento reológico assemelha-se ao de um fluido constituído por um número infinito de moléculas lamelares que, quando em movimento, deslizam umas sobre as outras. (MEIRA, 2001)

Algumas suspensões de argila, se deixadas em repouso durante algum tempo, evidenciam um espessamento, tornando-se mais viscosas. Porém, se depois forem sujeitas a vigorosa agitação, tornam-se novamente fluídas, para voltarem ao estado inicial. Esta propriedade reversível, dependente do tempo de repouso, é denominada tixotropia. (MEIRA, 2001)

#### 2.2.5 Plasticidade

Plasticidade em argilas é essencialmente resultante das forças por atração entre partículas de argilominerais e a ação lubrificante da água entre as partículas anisométricas lamelares (SANTOS, 1989).

É a propriedade que se manifesta na mudança de forma sem rotura de uma massa feita com argila e água por aplicação duma força exterior e pela retenção da forma quando a força é removida ou reduzida abaixo dum certo valor, correspondente à chamada tensão de cedência.

Os principais factores que afectam a plasticidade são a mineralogia, granulometria, forma dos cristais, carga eléctrica dos cristais e o estado de desfloculação da argila (MEIRA, 2001).

#### 2.2.6 *Hidratação*

Na presença de água, as esmectitas incham. A água é adsorvida no espaço interlamelar e a distância entre uma camada e outra da argila aumenta. Essa propriedade de inchar em água depende, principalmente, da densidade de carga da camada e do tipo de cátion de troca presente (CARRADO, 2004). Os cátions monovalentes fazem com que a argila inche mais do que cátions di, tri e tetravalentes, sendo que, conforme aumenta a carga do cátion, diminui a capacidade de inchamento (VARMA, 2002). As esmectitas e as vermiculitas, devido às suas densidades de carga, são as argilas que mais incham em água (BERTELLA, 2014).

#### 2.2.7 *Porosidade*

A superfície específica pode ser definida como a área da superfície externa somada a área da superfície interna das partículas constituintes, por unidade de massa. Essa superfície específica é uma propriedade muito importante na catálise, adsorção, entre outras aplicações (BERTELLA, 2014).

Deve-se levar em consideração que a porosidade das argilas não se restringe somente ao espaço entre as camadas, mas também está relacionada com a organização das partículas formadas a partir das lâminas e ainda, aos poros formados pela organização destes agregados (BERTELLA, 2014).

### 2.3 TIPOS DE ARGILAS

Com base nas semelhanças de composição química e estrutura cristalina os argilominerais são divididos em grupos e, de acordo com a forma pela qual as folhas tetraédricas estão ligadas às octaédricas são divididas em famílias. Quando as camadas do argilomineral compreendem uma folha de octaedro e uma folha de tetraedro, este argilomineral é denominado 1:1. Por analogia, quando as camadas compreendem uma folha de octaedro e duas folhas de tetraedros, como um sanduíche, este é denominado 2:1 (WANDERLEY, 2010).

São diversos os tipos de argilominerais, na tabela 1, são apresentados os mais comuns da classe dos silicatos lamelares.

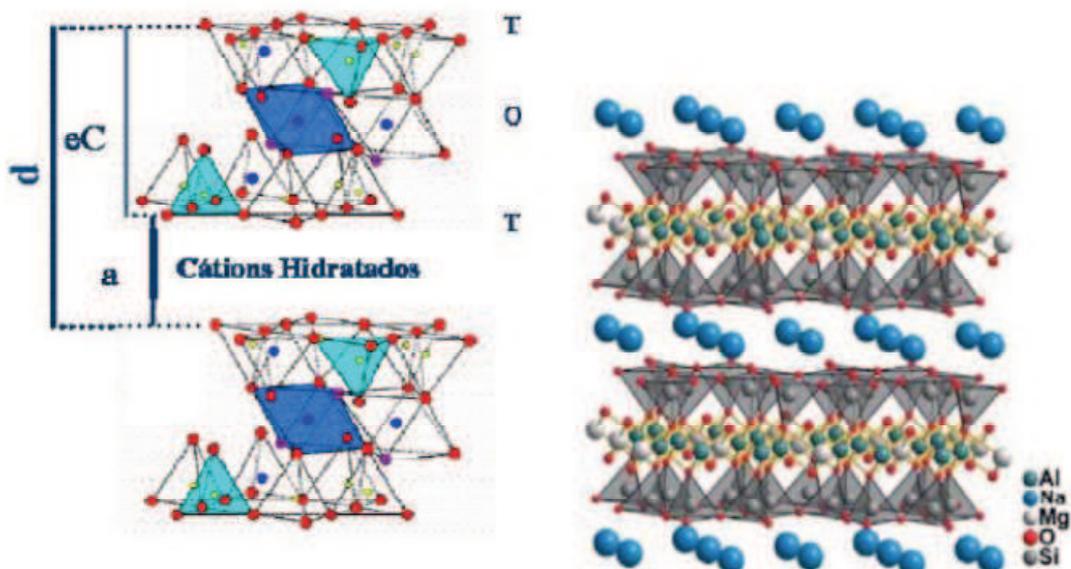
**Tabela 1.** Principais tipos de argilominerais.

Família	Grupo	Argilominerais
1:1	Caulinita	Caulinita, Haloisita, etc.
1:1	Serpentina	Amesita, Crisotila, Antigorita, etc.
2:1	Esmectita	Montmorilonita, Saponita, Hectorita, etc.
2:1	Micas hidratadas	Moscovita-ilita, Flogopita, etc.
2:1	Vermiculita	Vermiculita, etc.

Fonte: Adaptado, SANTOS, 1992.

Os grupos fundamentais com os quais são construídos todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais conhecidos são grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e íons de hidroxila, ao redor de pequenos cátions principalmente  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , ocasionalmente  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , nos grupos tetraédricos e  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , ocasionalmente  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{+}$ , nos grupos octaédricos, geralmente com um certo grau de substituição isomórfica (SANTOS, 1989).

**Figura 3:** Estrutura cristalina de um mineral argiloso destacando constituição lamelar 2:1 e a região interlamelar contendo cátions hidratados.

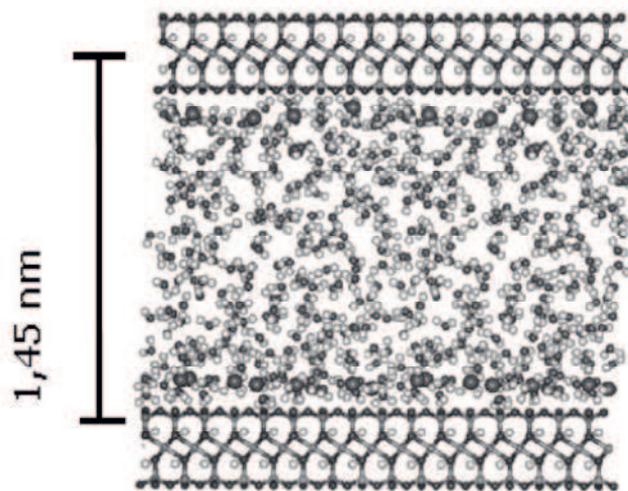


Fonte: WANDERLEY, 2009.

## 2.4 VERMICULITA

A vermiculita,  $(\text{Mg, Fe})_3 [(\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , é um alumino silicato hidratado de ferro e de magnésio, pertencente à família dos flossilicatos, que possui estrutura cristalina micácea lamelar com cátions trocáveis em posições interlamelares. Os elementos de sua composição química estão associados a uma alteração da biotita, por ação hidrotermal associada a micas, como também são encontrados no contato entre rochas básicas, ácidas ou ultrabásicas intrusivas. Nestas condições está associada ao coríndon, a apatita, a serpentina, a clorita e ao talco. A vermiculita se diferencia da biotita pelos menores índices de refração e da clorita pela maior birrefringência (UGARTE, et al, 2004).

**Figura 4:** Estrutura cristalina da vermiculita, representando cátions hidratados e moléculas de água presentes na região interlamelar.



**Fonte:** WANDERLEY, 2009.

Vermiculita é gerada a partir da alteração das micas, mais comumente a biotita. Os minerais são: biotita, hidrobiotita, apatita, anfibólio, flogopita, diopsídio, clorita, amianto, talco e minerais argilosos. Tem sua gênese por intemperismo, em baixa temperatura de piroxenitos, peridotitos, dunitos, carbonatitos e anfibolitos (SILVA, 2015).

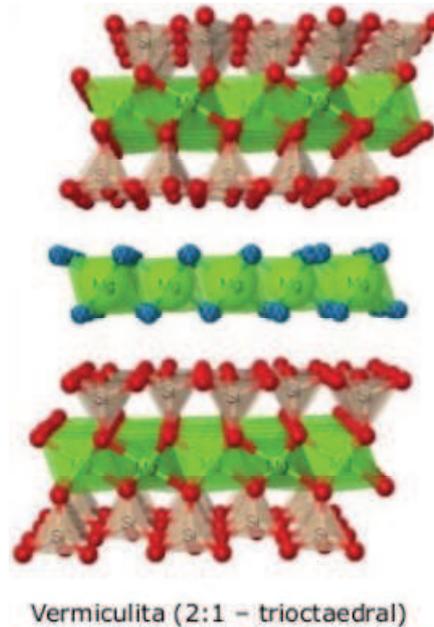
**Figura 5:** Vermiculita in natura.



**Fonte:** Adaptado de UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2008.

A estrutura cristalina lamelar é formada pela célula unitária do grupo do argilomineral 2:1, que contém duas camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e uma camada octaédrica de alumínio (hexacoordenado) entre elas (UGARTE et al, 2005).

**Figura 6:** Estrutura da vermiculita.



**Fonte:** SLIDESHARE, 2014.

A vermiculita possui como característica marcante sua capacidade de expansão, quando submetida a temperaturas elevadas, toda água de hidratação intralamelar sofre uma rápida expansão no plano perpendicular ao eixo basal, desta forma a vermiculita aumenta seu volume em mais de 30 vezes do volume inicial. Deste modo, a vermiculita passa da forma lamelar para

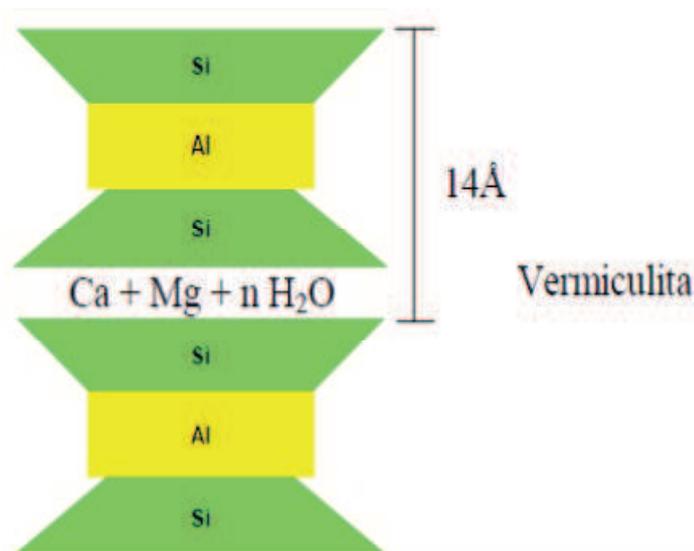
uma estrutura em flocos que aparentam vermes, daí o nome vermiculita, recebendo a denominação de vermiculita expandida (FREITAS et al, 2011).

Quando aquecida na faixa de 800 a 1000°C, expande-se abruptamente na direção axial aumentando seu volume em até 20 vezes, devido à vaporização das moléculas de água que se encontram entre as camadas. Esse fenômeno é chamado de esfoliação e faz com que a vermiculita expandida tenha baixa densidade (entre 0,15 e 0,25 g/cm<sup>3</sup>), área de superfície específica entre 6,0 e 8,0 m<sup>2</sup>/g (granulação superfina) e capacidade de troca catiônica elevadas (100 a 130 meq/100g), tendo o potássio e o magnésio como principais cátions trocadores (UGARTE; MONTE, 2005).

Devido às suas características peculiares, a vermiculita apresenta características físico-químicas especiais, que determinam suas propriedades superficiais e as interações com substâncias orgânicas. Desta forma este argilomineral se apresenta como um ótimo precursor na formação de novos materiais híbridos através de reações na superfície externa e no espaço interlamelar (WANDERLEY, 2009).

Vermiculitas foram principalmente formadas por remoção de potássio de biotita, phlogopita ou moscovita e, portanto, vermiculita química a partir dessa perspectiva está intimamente ligada à da mica. A espessura da unidade estrutural (2: 1 e camada espaço interlamelar) é de cerca de 1,4 nm, dependendo da água entre as camadas interlamelar e os cátions intercalares, e possui carga superficial de 0,6 e 0,9 p.f.u.( MOTTA, 2016).

**Figura 7:** Estrutura lamelar da vermiculita.



**Fonte:** Adaptado de PUC – RIO NGA, 2011.

### 2.4.1 Aplicação da Vermiculita

A aplicação da vermiculita está intimamente ligada às suas propriedades físicas, decorrentes de sua estrutura cristalina. Quando expandido, o produto resultante apresenta baixa densidade e alta capacidade de isolamento térmico, acústico e elétrico. Não se decompõe ou deteriora, sendo inodoro, não prejudicial à saúde e também lubrificante, bem como pode absorver normalmente até cinco vezes seu peso em água. Essas propriedades lhe dão uma extraordinária condição de uso nos campos de construção civil, agricultura, indústrias químicas, equipamentos, materiais especiais e outros (PAULA, 2014).

A principal aplicação da vermiculita na construção civil, é na elaboração de revestimento com argamassas que operam como isolante térmico e acústico. Isso se deve a baixa condutividade térmica que o material possui, e da pequena propagação sonora. Além dessas aplicações, a vermiculita nas formas natural e expandida apresentam propriedades catalíticas que quando modificada quimicamente, são utilizadas na remoção de resíduos nucleares, purificação de água, tratamento de esgotos tóxicos, etc (UGARTE et al, 2008).

A vermiculita é comercializada na forma expandida em diversas granulações e utilizada em vários setores industriais, dentre os quais, destacamos: agricultura e horticultura (retenção e carreamento de água, condicionamento de solos e componente de liberação de nutrientes); meio ambiente (remediação de solos contaminados de derivados de petróleo, adsorção de metais pesados, remoção de contaminantes orgânicos e na purificação de águas residuais contendo sais dissolvidos) (França et al., 2005; Neto e Ugarte, 2007; Santos e Masini, 2007); construção civil (blocos e placas de isolamento térmico e acústico e revestimento de paredes); e na fabricação de embalagens de produtos industrializados (FRANÇA et al, 2008).

Suas propriedades de superfície, em particular, área superficial, hidrofobicidade, porosidade e carga superficial negativa, fazem dela um material recomendado para uso como material absorvente e carreador. A vermiculita pode ainda ser aplicada na fabricação de embalagens industriais para controle da umidade, devido à sua baixa elasticidade, e altas capacidades absorptivas e adsorptiva. Além disso, sua densidade baixa, cujos valores na forma natural variam entre 800 a 1.000 kg/m<sup>3</sup> e na forma expandida ficam na faixa de 80 a 140 kg/m<sup>3</sup>, favorecem ainda mais essa utilização (UGARTE et al, 2008).

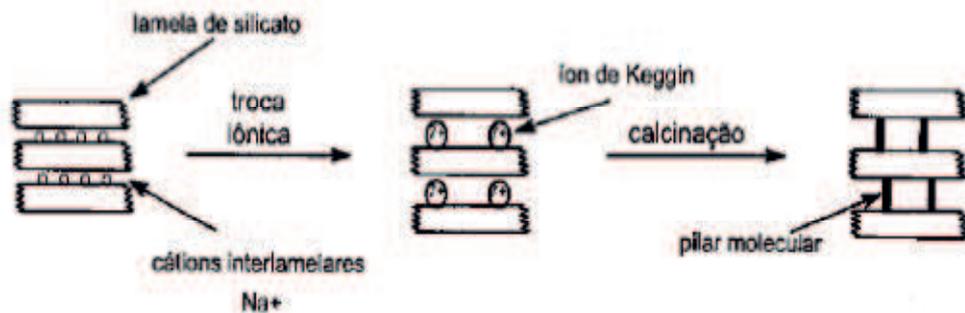
No meio ambiente, vem sendo pesquisada na remediação de solos contaminados de derivados de petróleo, na adsorção de metais pesados e remoção de contaminantes orgânicos e na purificação de águas residuais contendo sais dissolvidos (França e Luz, 2002; Oliveira e Ugarte, 2004; Santos et al., 2002; Martins, 1998). A vermiculita expandida, quando recoberta

por compostos de magnésio, pode tratar com eficiência efluentes gasosos de usinas geradoras de eletricidade (UGARTE; MONTE, 2005).

## 2.5 PILARIZAÇÃO

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

**Figura 8:** Representação esquemática do processo de pilarização.



**Fonte:** Adaptado de LUNA; SCHUCHARDT, 1998.

Define-se como pilarização o processo em que um composto lamelar é transformado em um material micro e/ou mesoporoso termicamente estável, sem destruição da estrutura lamelar durante o processo. Com base nisso, os sólidos pilarizados devem apresentar, como requisitos, i) estabilidade térmica e distribuição de pilares ao nível molecular nas lamelas da argila, ii) ordenação das lamelas presentes no sólido que permitam gerar padrões de difração por técnicas de DRX e, conseqüentemente, determinar o espaçamento do material no plano  $d_{001}$ , e iii) apresentar porosidade no espaço interlamelar o suficiente para permitir a entrada, no mínimo, da molécula de  $\text{N}_2$  (SATOR; AZEVEDO, 2014).

O uso de polioxocátions inorgânicos hidratados como agentes pilarizante geram argilas pilarizadas termicamente estáveis com altas áreas específicas. Após a calcinação, os

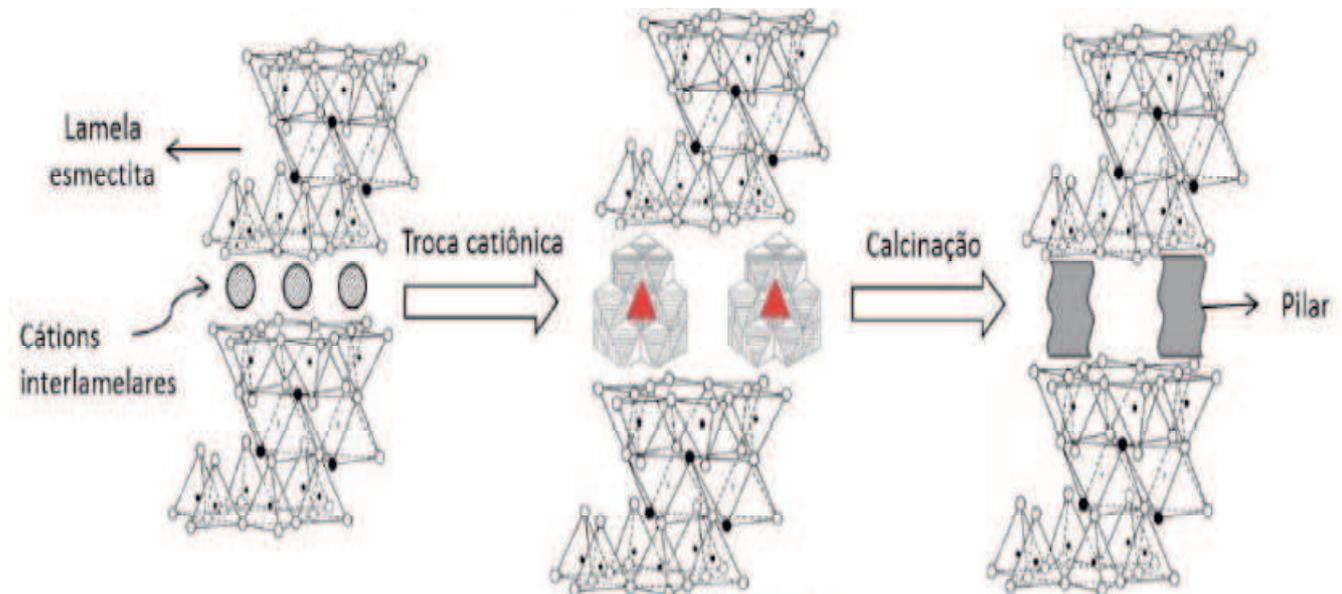
polioxcátions desidratam e desidroxilam e são gerados pilares fixos de óxidos de metais (BERTELLA, 2014).

A síntese de argilas pilarizadas é possível mediante precipitação de polihidroxicátions na entrecamada de argilas expansivas, como por ex. polihidroxicátions de Al, Ga, Zr, Ti e outros. Esses compostos químicos funcionam como suportes (Figura 1), ou pilares moleculares, entre as lamelas da argila, sendo denominados agentes pilarizantes (SCHOONHEYDT et al., 1999).

O alumínio é o principal cátion utilizado na síntese de argilas pilarizadas. Nesse caso, admite-se que a solução pilarizante é composta por polihidroxicátions de alumínio, principalmente por íons de  $Al_13O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$  ( $Al_{13}$ ), precursores dos pilares. A intercalação do polihidroxicátion na entrecamada da argila é feita mediante contato entre a solução pilarizante e a argila, ocorrendo troca iônica entre os cátions da entrecamada e os cátions da solução (SATOR; AZEVEDO, 2014).

A formação de argilas pilarizadas pode ser visualizada na Figura 9. Os cátions de compensação da estrutura podem ser facilmente substituídos por espécies policatiônicas, que são incorporadas e imobilizadas no espaço interlamelar por calcinação, resultando na formação de um material altamente poroso e estável (LUNA; SCHUCHARDT, 1999).

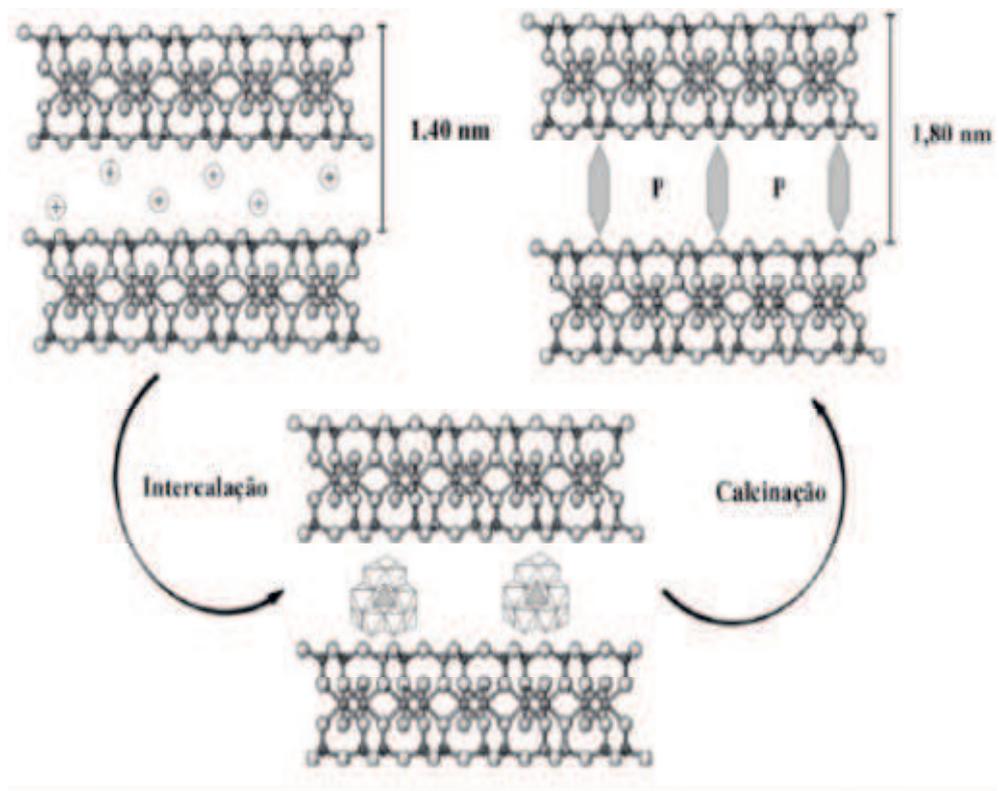
**Figura 9:** Representação de uma argila pilarizada com  $Al_{13}$ .



**Fonte:** BERTELLA, 2014.

Após o processo de intercalação de polioxocátion na argila deve ocorrer a calcinação com temperatura entre 300 e 500°C para eliminar a água presente entre as lamelas produzindo, desta forma, microporosidade com liberação de prótons. Esse processo produz uma argila pilarizada porosa e de caráter ácido com uma área específica que pode variar entre 200 e 500 m<sup>2</sup>/g e espaçamento basal de aproximadamente 14Å (COSTA, 2012).

**Figura 10:** Representação esquemática do processo de pilarização com polihidroxicátion de alumínio. Primeiramente, ocorre a troca iônica entre os cátions interlamelares da argila e o agente pilarizante (intercalação), seguido de calcinação e formação dos pilares e da argila pilarizada, a qual é termicamente estável e apresenta porosidade (P) permanente.



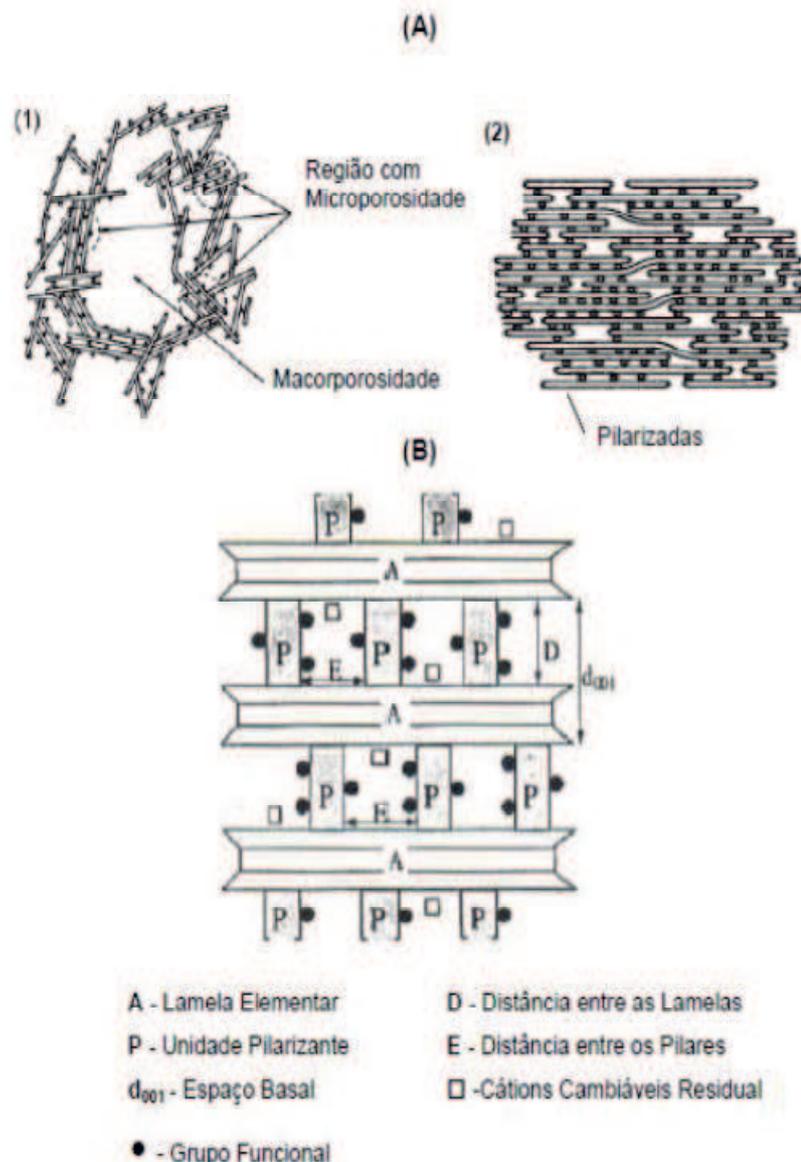
**Fonte:** Adaptado de SATOR; AZEVEDO, 2014.

Os pilares são grandes cátions que foram introduzidos na argila por troca catiônica com os cátions existentes na composição da mesma. Os cátions da argila que fazem parte da composição inicial da argila e que não foram trocados neste processo localizam-se na zona interlamelar (MARCELO, 2007).

A pilarização tem como objetivo conferir microporosidade ao sistema, obtendo materiais com poros de dimensões complementares aos das zeólitas, maiores que 7 e menores que 20 Å.

Para que os sólidos sejam considerados sólidos lamelares pilarizados têm que possuir as seguintes características: as espécies interlamelares devem ser bastante resistentes de forma a promover a expansão vertical das lâminas e prevenir o colapso das mesmas durante a calcinação; os pilares devem conter um espaço considerável entre si de forma a permitir o acesso das moléculas; a rigidez das lâminas é um fator importante, para manter a separação dos pilares. Se estas forem flexíveis podem fechar os espaços entre os pilares (MARCELO, 2007).

**Figura 11:** (A) Modelos de associação de camadas individuais de argilominerais nos casos de: (1) argilas delaminadas; (2) argilas pilarizadas (círculos brancos – Al); (B) esquema de uma argila pilarizada 2:1.

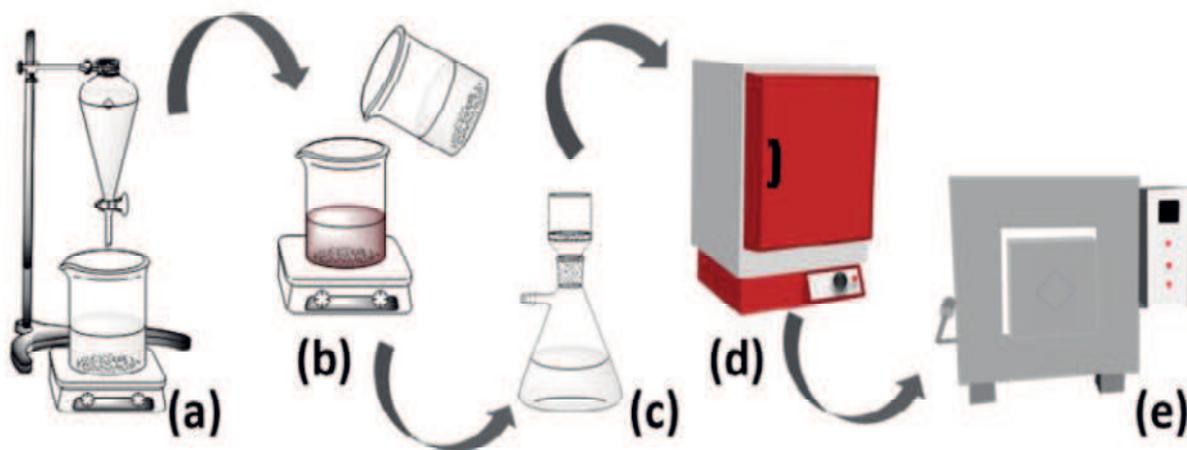


Fonte: OLIVEIRA, 2004.

O processo de pilarização depende de vários parâmetros como: propriedades da argila, tais como a sua composição e localização das cargas nas lâminas; solução oligomérica; o

processo de troca catiónica, ou seja a pilarização propriamente dita; tratamentos posteriores, como: secagem lavagem, entre outros (MARCELO, 2007).

**Figura 12:** Processo de pilarização da argila: a) preparo da solução pilarizante, b) adição da solução pilarizante a suspensão de argila, c) filtração da mistura, d) secagem do produto e e) calcinação.



Fonte: NASCIMENTO, 2015.

### 2.5.1 Agentes Pilarizantes

O processo de pilarização consta na preparação do agente pilarizante (oligomerização) e da pilarização propriamente dita, que seria a troca catiônica dos cátions naturais da argila pelos oligômeros preparados (BERTELLA, 2014).

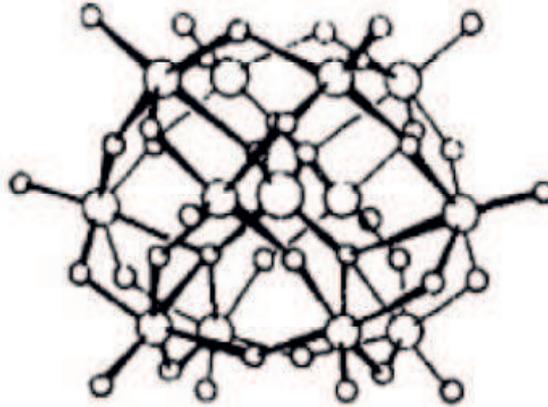
Segundo Bertella (2004), preparação do agente pilarizante pode ser realizada por síntese externa ou interna. Na síntese interna, a formação da estrutura interlamelar é gradual e pode ser considerada como um processo natural simulado. Já na síntese externa, o agente pilarizante é preparado separadamente, e em seguida, é adicionado ao argilomineral realizando uma troca dos cátions naturais da argila pelos oligômeros preparados. A reação de troca é rápida.

Ambas as sínteses, externa e interna, podem ser utilizadas para produzirem argilas pilarizadas, porém a síntese externa é a mais adequada, porque possui grande versatilidade e admite a preparação do agente pilarizante num sistema puro e sob condições controladas (BERTELLA, 2014).

Vários metais têm sido utilizados na preparação de argilas pilarizadas, dentre os quais Al, Fe, Zr, Cr, Ti e Ga (PERGHER, CORMA e FORNÉS, 1999). Essas espécies catiônicas além de serem relativamente estáveis termicamente e hidrotermicamente, também podem atuar como centros cataliticamente ativos (BERTELLA, 2014).

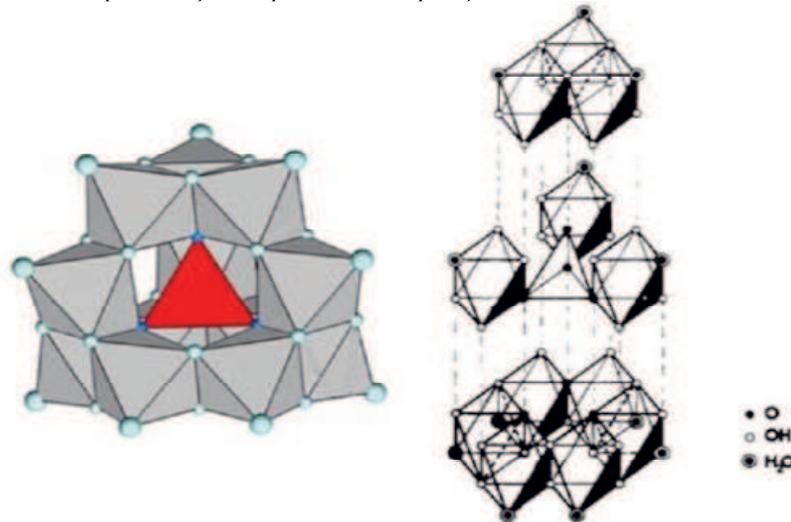
O íon de Keggin  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  é o precursor do agente pilarizante mais comum, sendo formado por um tetraedro de  $AlO_4$  envolvido por doze octaedros de hidróxido de alumínio (LUNA; SCHUCHARDT, 1998).

**Figura 13:** Íon de Keggin, onde círculos maiores são átomos de alumínio e os mais pequenos oxigênio.



**Fonte:** Adaptado de (LUNA; SCHUCHARDT, 1998).

**Figura 14:** Representação do poliedro e da posição dos octaedros no íon de Keggin.



**Fonte:** BERTELLA, 2014.

Os pioneiros na pilarização de argilas utilizaram aminas, de primárias a quaternárias, como agentes pilarizantes. No entanto, moléculas orgânicas não se mostraram resistentes às altas temperaturas necessárias nos processos catalíticos. Triquelatos de metais de transição, como  $M(o\text{-fenantrolina})$  ou  $M(2,2'\text{-bipiridina})$  ( $M$ = metal de transição) foram usados como agentes como agentes pilarizantes, mas sofrem do mesmo problema de estabilidade térmica limitada. Complexos organometálicos, *clusters* metálicos, cátions de fluorohidroxialumínio,

cloreto de zirconila e óxidos de metais também mereceram atenção. Óxidos como  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  podem ser intercalados diretamente na forma de sóis. A introdução da imogolita, um aluminossilicato tubular, deu origem a uma nova família de argilas pilarizadas. No entanto, a maior parte dos trabalhos encontrados na literatura trata da introdução de polioxocátions, principalmente de alumínio, zircônio, ferro, cromo e titânio, como agentes pilarizantes. Essas espécies catiônicas além de serem relativamente estáveis termicamente e hidrotermicamente, também podem atuar como centros cataliticamente ativos (LUNA; SCHUCHARDT, 1998).

### 2.5.2 *Propriedades das Argilas Pilarizadas*

Segundo Marcelo (2007), existem vários fatores que condicionam a eficácia das argilas pilarizadas, nomeadamente o método de preparação, o agente pilarizante usado e a argila propriamente dita (original).

#### 2.5.2.1 Estabilidade Térmica

Visto que as argilas são compostas por diferentes elementos, a estabilidade integral está dependente das estabilidades individuais dos diversos elementos que a constituem, nomeadamente: estabilidade das lâminas, estabilidade do pilar, estabilidade da união pilar-lâmina, densidade dos pilares no espaço interlaminar (MARCELLO, 2007).

#### 2.5.2.2 Acidez e Propriedades catalíticas

Geralmente, as argilas possuem acidez do tipo Brønsted e do tipo de Lewis. A acidez de Brønsted resulta da dissociação das moléculas de água adsorvidas. Esta é induzida através do campo eléctrico dos catiões trocados, com os quais as moléculas estão associadas (PERGHER, CORMA, FORNES, 1999, apud MARCELO, 2007).

A acidez de Lewis resulta do baixo rearranjo dos átomos de Mg ou Al na extremidade do cristal e da presença de catiões de troca com carácter ácido (MARCELO, 2007).

As argilas pilarizadas têm uma maior acidez que as argilas ditas originais, uma vez que o próprio processo de pilarização lhes confere um carácter ácido (MARCELO, 2007).

O potencial catalítico das argilas está relacionado com a localização e natureza dos centros ácidos das mesmas (MARCELO, 2007).

As lamelas das argilas não-pilarizadas têm um carácter ácido fraco, os centros ácidos estão localizados nos catiões que podem ser trocados nas lamelas, e também nas extremidades das lamelas ou imperfeições da estrutura cristalina (MARCELO, 2007).

Com a introdução dos agentes pilarizantes verifica-se um aumento significativo da acidez (MARCELO, 2007).

Ming-Yuan et al mostraram que a acidez das argilas é devida aos agentes pilarizantes introduzidos, existindo uma proporcionalidade direta entre a acidez e a densidade do agente pilarizante (MARCELO, 2007).

Bagshaw e Cooney mostraram que o processo de pilarização leva a um aumento significativo na acidez da argila (MARCELO, 2007).

Este aumento pode estar relacionado com dois fatores: aumento da área específica relativamente à argila original e ao aparecimento de novos centros ácidos nos pilares moleculares introduzidos e nos centros de ligação entre as lamelas e os pilares (MARCELO, 2007).

O processo de calcinação também tem influência na acidez da argila pilarizada (MARCELO, 2007).

## 2.6 TIPOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

### 2.6.1 *Difração de Raios X*

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (ALBERS, et al. 2002).

Segundo Albers, et al. (2002), ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

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

Onde:

n: número inteiro

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

$\theta$ : ângulo de difração

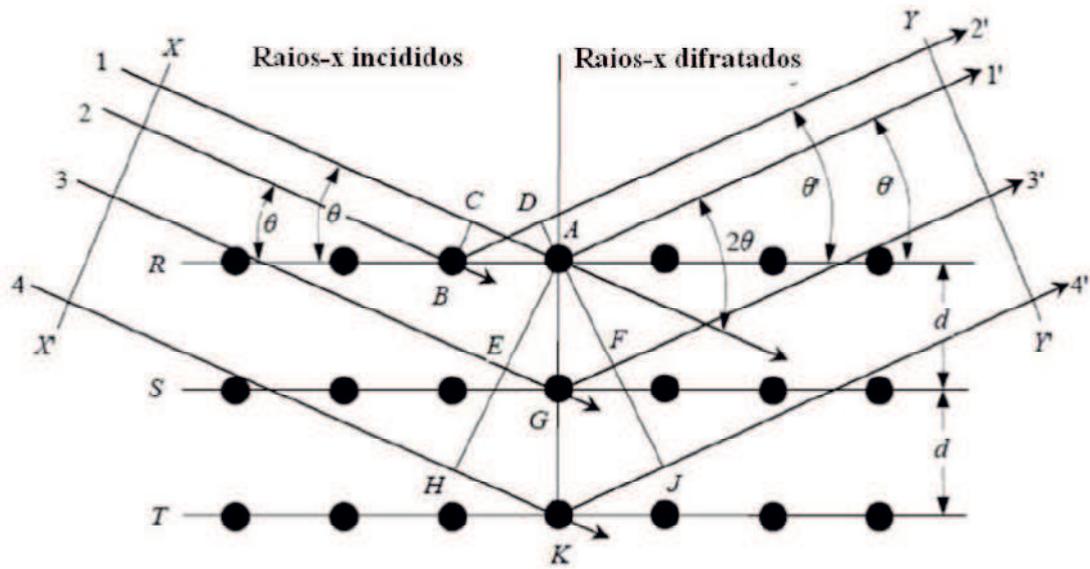
Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (ALBERS, et al. 2002).

Ao se caracterizar argilominerais, a utilização da técnica de difração de raios X torna-se ainda mais indicada, pois uma análise química reportaria os elementos químicos presentes no material, mas não a forma como eles estão ligados (ALBERS, et al. 2002).

A difratometria de raios-X fornece as informações mais básicas e importantes na caracterização de sólidos cristalinos. A questão principal que a difratometria de raios-X esclarece é se a microporosidade foi ou não criada com o processo de pilarização (ALBERS, et al. 2002).

Além disso, pode-se obter o valor de  $d$  para a difração 001, 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 (001), que são influenciadas pelo estado de hidratação e pela natureza do íon metálico encontrado no espaço interlamelar da argila; e (b) reflexões  $hk0+hkl$ , que dependem da natureza da argila. Nas argilas não-pilarizadas, há grande variação no espaço interlamelar, de acordo com o número de monocamadas de água presentes, como mostra a Tabela 2. Dessa forma, pode-se medir a variação do espaço interlamelar causado pelo processo de pilarização. Por outro lado a calcinação da argila pilarizada reduz o espaço basal entre 1 e 2 Å, devido à remoção de hidroxilas (LUNA, SCHUCHARDT, 1998.)

Figura 15: Esquema representativo para formulação da Lei de Bragg



Fonte: Adaptado de FERNANDES, 2010.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 LOCAL DE REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Ensino e Tecnologia Química - LETEQ, Campus I, da Universidade Estadual da Paraíba, na cidade de Campina Grande – PB.

#### 3.2 ARGILA UTILIZADA

A argila usada neste trabalho foi a argila vermiculita proveniente da cidade de Santa Luzia, Paraíba, peneirada em peneira mesh 80.

**Figura 16:** Argila in natura.



**Fonte:** Própria, 2017.

#### 3.3 PILARIZAÇÃO DA ARGILA

##### 3.3.1 Argila Sódica

Em um bécker colocou-se 5,0 gramas da argila vermiculita (local da argila) e acrescentou-se 300 mL da solução de NaCl de concentração 1 mol/L. O bécker foi colocado em um agitador magnético a 80°C por 3 horas. Passadas as 3 horas de agitação a mistura ficou em repouso, a fim de decantar a argila presente. Após o termino da decantação, realizou-se a troca da solução de NaCl por uma nova e repetiu-se o processo de agitação supracitado,

Este procedimento foi repetido três vezes, com a finalidade de garantir a efetividade da troca catiônica. Por fim, foi realizado o teste negativo de cloreto utilizando nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ).

##### 3.3.2 Solução Intercalante

Foram utilizadas três proporções de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para a preparação de três soluções intercalantes: 1%, 2,5% e 5%.

Para a solução com a proporção de 1%, pesou-se 3,0 gramas de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , transferiu-se para um bécker e adicionou-se 100 mL da solução de  $\text{AlCl}_3$ . Com o auxílio de uma bureta transferiu-se 200 mL da solução de  $\text{NaOH}$ , por gotejamento lento, para o bécker que foi mantido sob agitação. O gotejamento deve ser bem lento afim de que ocorra a reação e não haja formação do precipitado.

Ao término do gotejamento e homogeneização da solução, verificou-se o pH e a mesma foi mantida em repouso ao abrigo da luz durante um período de 4 dias.

O mesmo procedimento foi realizado com as proporções de 2,5% e 5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### 3.3.3 Intercalação da Argila

Para o processo da intercalação, pesou-se 1,0 gramas da argila vermiculita homo-iônica sódica e transferiu-se para um balão de fundo redondo e adicionou-se 300 mL da solução intercalante.

O balão foi colocado em banho maria feito com óleo, com agitação leve a  $80^\circ\text{C}$  e acoplado ao refluxo, por um período de 3 horas.

Em seguida a solução foi resfriada e transferida para um bécker. A argila foi lavada com água destilada e centrifugada com rotação de 1.500 por 10 minutos. O processo de lavagem da argila foi repetido 4 vezes.

Depois de lavada, a argila foi transferida para um bécker e colocada na estufa a  $60^\circ\text{C}$  por um período de 2 dias.

**Figura 17:** Sistema utilizado para realizar o processo de intercalação da argila.



Fonte: Própria, 2017.

### 3.3.4 Calcinação

Esta etapa tem por finalidade a formação dos pilares entre as camadas da argila. A argila já intercalada, lavada e seca foi colocada em uma cápsula e calcinada a 400°C por um período de 4 horas em uma mufla com rampa com crescimento de 5°C por minuto. Ao final das 4 horas, retirou-se a cápsula da mufla e colocou-a em um dessecador para resfriar. Em seguida, a argila foi armazenada em endófilos para análise posterior.

**Figura 18:** Forno mufla com rampa e vermiculita após o processo de calcinação.

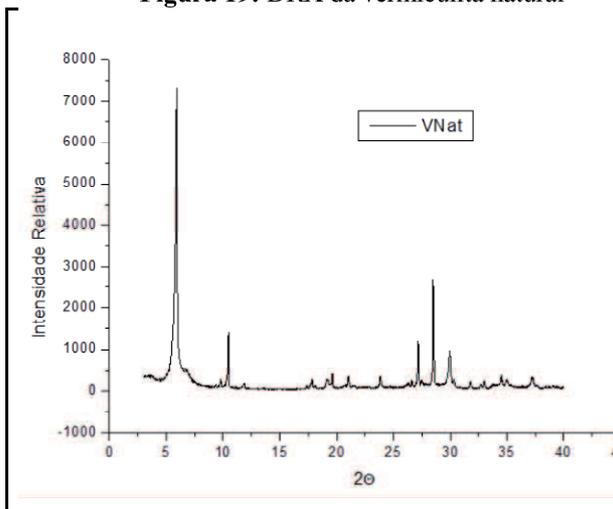


Fonte: Própria, 2017.

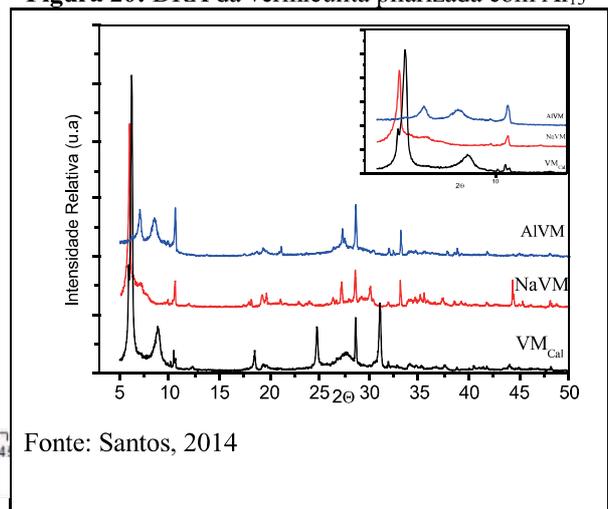
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas das amostras de vermiculita natural e após processo de intercalação e pilarização estão mostrados nas figuras 19 a 22. Observa-se na figura 19 todos os picos característicos da amostra de vermiculita da Jazida de Santa Luzia – PB. Na figura 20, onde são mostrados os difratogramas da vermiculita após o processo de troca com sódio e calcinação e também após a pilarização com alumínio. Estes resultados foram obtidos em trabalho anterior, no qual o processo de intercalação teve um demanda de tempo bastante alta, cerca de 12 horas e como resultado o que foi observado foi uma diminuição no espaçamento basal a estrutura. Neste caso, houve uma contração da estrutura ou colapso estrutural. Seguindo este resultado, optou-se por adicionar quantidades de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para evitar a formação de complexos de alumínio e facilitar a formação do polioxicátion de alumínio. A figuras 21 e 22, mostram os difratogramas de amostras após o processo de pilarização utilizando 1 e 5% em peso de cloreto de amônio. Observa-se que quando o cloreto de amônio é utilizado, em comparação com os resultados da figura 20, não se observa diminuição dos picos ou deslocamentos no sentido de fases mais densas, ou seja, ângulos mais altos. Pode-se observar um segundo pico com intensidade semelhante ao pico em  $2\theta=7,4\text{\AA}$ , nas figuras 21 e 22. Este segundo pico ainda não está esclarecido e algumas linhas de investigação estão sendo verificadas.

**Figura 19:** DRX da vermiculita natural

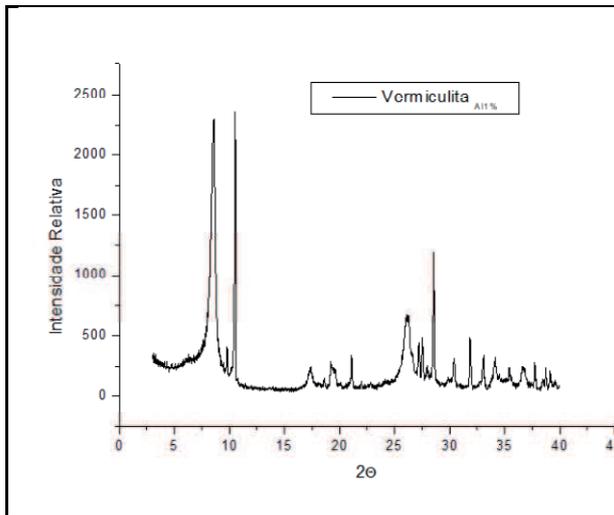


**Figura 20:** DRX da vermiculita pilarizada com  $\text{Al}_{13}$

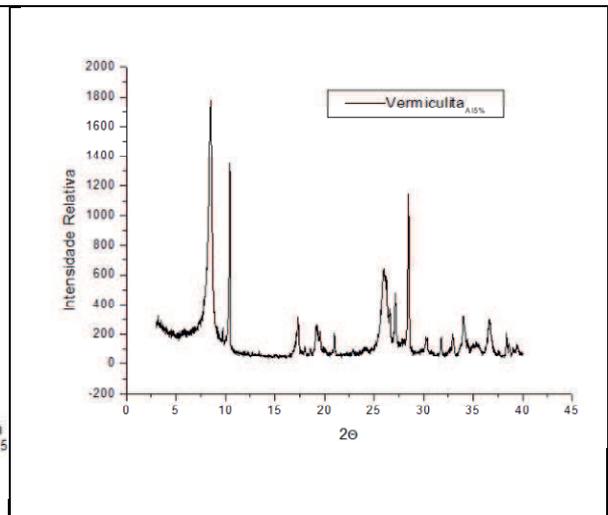


Fonte: Santos, 2014

**Figura 21:** DRX da vermiculita pilarizada com  $Al_{13}$  1%



**Figura 22:** DRX da vermiculita pilarizada com  $Al_{13}$  5%



Fonte: Própria, 2017.

## 5. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho permitiram inferir sobre algumas condições que poderiam ser mais investigadas sobre o processo de pilarização em especial na vermiculita, que difere de outras estruturas, como a bentonita, e não permitiu o aumento do espaçamento basal, almejado neste trabalho de pesquisa. Sabe-se que especificamente para a vermiculita, a energia dos contra íons, dificulta o processo de pilarização. No entanto, após esta primeira modificação, o estudo a seguir irá investigar o processo de intercalação considerando-se que houve um pequeno avanço com relação a manutenção da estrutura.

## REFERÊNCIAS

ALBERS, A.P.F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A.O. Um Método Simples de Caracterização de Argilominerais por Difração de Raio X. *Cerâmica*, v.48, p.305, Jan./Fev./Mar. 2002.

ALVES, B.T.S., Aplicação da argila bentonita modificada como adsorvente para remoção de hidrocarbonetos de petróleo, Campina Grande, 2015.

BERTELLA, F. Síntese e Caracterização de argilas pilarizadas com pilares mistos Al/Co. 2014. 129 F. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2014.

COELHO, A.C.V; SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. Argilas Especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, v.30, n.1, p.146-152, 2007.

COSTA, J.M. Desenvolvimento de Nanoestruturas Adsorventes de Argilas para Tratamento de Efluentes Contendo Compostos Orgânicos do Tipo BETX. 2012. 94f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC, Salvador. 2012.

FERNANDES, M.V.S. Influência do Lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Ceará. 2010, Fortaleza. 2010.

FRANÇA, S.C.A.; UGARTE, J.F.O.; SILVA, A.A.S. Minerais Aplicados à Tecnologia Ambiental: Minerais Verdes. CETEM, 2008, Cap. 41, 933-959.

FREITAS, W.A.; ALVES, T.S.; BARBOSA, R. Modificação Química De Argila Vermiculita Proveniente Do Estado Da Paraíba Para Aplicação em Nanocompósitos De Matriz Termofixa. In: Congresso Brasileiro De Cerâmica, 55. 2011. Porto De Galinhas. Anais...Porto De Galinhas: CBC. 2011. P. 160-169.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Argilas Pilarizadas – Uma Introdução. *Química Nova*, 22, p. 104-109, 1998.

MARCELO, A.L.L. Despolimerização do Polimetacrilato de Metilo Utilizando como Catalisadores Argilas Pilarizadas. 2007. Dissertação (Mestrado). Universidade Nova de Lisboa, Lisboa. 2007.

MEIRA, J.M.L, Argilas: o que são, suas propriedades e classificações, 2001.

MELLO, I.S.; CARVALHO, M.A.; FERREIRA, J.N.; COGO, J.M.; SILVA, R.A.R.; GUERRA, D.L. Revisão sobre Argilominerais e suas Modificações Estruturais com Ênfase em Aplicações Tecnológicas e Adsorção – Uma Pesquisa Inovadora em Universidades. Ciências Agro - Ambientais, Alta Floresta, V.9, P.141-152, 2011.

MORAIS, D.M.; SPOSTO, R.M., Propriedades tecnológicas e mineralógicas das argilas e suas influências na qualidade de blocos cerâmicos de vedação que abastecem o mercado do Distrito Federal. Brasília. P 35-38, 2006.

MORENO, M.M.T. Argilas: Composição Mineralógica, Distribuição Granulométrica e Consistência de Pastas. 2012. Tese (Livre – Docente em Argilas para Cerâmica). Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 2012.

MOTTA, R.J.B. Estudo da Estabilidade Coloidal de Argilas na Presença de Polifosfatos. 2016. 57f. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande. 2016.

NASCIMENTO, J.V.A., Preparação de argilas pilarizadas sintéticas e naturais para reações de craqueamento, Natal, 2015.

OLIVEIRA, A.L.N.F. Pilarização das Argilas Montmorilonita e Estevensita com Oligômero de Alumínio. Caracterização e Estudo de Propriedades Catalíticas em Reações de Hidroisomerização de n-Octano. 2004. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2004.

PAULA, R. F., Vermiculita. Sumário Mineral, v. 34, p. 122-123, 2014.

PUC-RIO NGA. Argilominerais propriedades e aplicações. Departamento de Engenharia Civil. 2011.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E.M; OLIVEIRA, A. D. de; MELO, T.J.A. de. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. Campina Grande, P. 264-268, 2006.

SANTOS, J.K. Estudo sobre a intercalação e pilarização da argila vermiculita com íon de Keggina para fins catalíticos. 2014. 38f. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande. 2014.

SANTOS, P.S. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2ª Edição revisada e ampliada. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda.1989. 408

SATOR, L.R.; AZEVEDO, A.C. Pilarização de Argilas e Perspectivas de Aplicação e de Pesquisa Agronômica e Ambiental. Ciência Rural, v.44, n.9, p.1541-1548, setembro. 2014.

SILVA, L. A. Desenvolvimento Do Processo De Obtenção Da Bentonita Organofílica De Moçambique: Síntese E Caracterização. 2010. 76f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

SILVA, J.C., A Influência da Adição de Fibras de Polipropileno e Vermiculita Expandida em Argamassas com Nanotitânia. 2015. 63f. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Santa Catarina. Joinville, 2015.

SLIDESHARE. Comportamento no ambiente e propriedades físico-químicas dos herbicidas. 2013. Disponível em <<https://pt.slideshare.net/ralkimista/comportamento-de-herbicidas-no-solo>>. Acessado em 20 de nov. de 2017.

SLIDESHARE. Minerais de argila: Tipos, propriedades e identificação. 2014. Disponível em <<https://pt.slideshare.net/jorgeagro6/minerais-de-argila-tipos>>. Acessado em 15 de nov. de 2017.

UGARTE, J.F.O.; MONTE, M.B.M. Estudo da Vermiculita como Adsorvente de Óleo e Metal Pesado. Rio de Janeiro. 2005.

UGARTE, J.F.O., MONTE, M.B.M, FRANÇA, S.C.A, GRACIANO, F.P.R. Comparação Estatística do Fator de Expansão de Concentrados de Vermiculita. Rio de Janeiro, 2004.

UGARTE, J.F.O.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. Vermiculita. CETEM, 2008, Cap. 38, 865-887.

UGARTE, J.F.O.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. Vermiculita. In: UGARTE, J.F.O.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações, Rio de Janeiro. 2005. P 677-698.

WANDERLEY, A.F. Vermiculita reestruturadas por tratamento ácido como suportes para silanos, amins alifáticas e aromáticas para fins adsorptivos. 140 F. Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2009.

WANDERLEY, B.L. Síntese e caracterização de nanocompositos de fenol-formaldeído reforçado com argila montmorilonita. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, SP, 2010.