

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

REBECA ABREU NASCIMENTO

**CARACTERIZAÇÃO DE ARGILOMINERAL PROVENIENTE DA  
REGIÃO SUDESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO POR DIFRAÇÃO  
DE RAIOS X: CRISTAIS ORIENTADOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA  
2018

REBECA ABREU NASCIMENTO

**CARACTERIZAÇÃO DE ARGILOMINERAL PROVENIENTE DA  
REGIÃO SUDESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO POR DIFRAÇÃO  
DE RAIOS X: CRISTAIS ORIENTADOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof. Dra. Delia do Carmo Vieira  
Coorientador: Prof. Francisco Almeida Filho

LONDRINA

2018



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

### REBECA ABREU NASCIMENTO

# CARACTERIZAÇÃO DE ARGILOMINERAL PROVENIENTE DA REGIÃO SUDESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X: CRISTAIS ORIENTADOS

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 07 de junho de 2018 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Alessandra Stevanato  
(UTFPR - Departamento Acadêmico de Química)

---

Prof. Dr. Janksyns Bertozzi  
(UTFPR - Departamento Acadêmico de Química)

---

Prof. Dra Delia do Carmo Vieira  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvia Midori Higa  
  
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)  
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

*Dedico este trabalho a Deus, que com sua infinita sabedoria e graça, sempre é o importante mentor da minha trajetória. E também quero homenagear aos meus pais, que fez de tudo para a que a graduação tornar-se um sonho possível.*

## AGREDECIMENTO

Agradeço a Deus, pelo dom da vida, por manter firmes os meus passos e ser para mim refúgio e amparo.

Aos meus pais, Jaime e Marcia, meus companheiros e grandes incentivadores na busca pelo crescimento pessoal e por novas conquistas. Embora distantes, sempre pude encontrar em vocês palavras de apoio e suporte financeiro. Aos meus irmãos, Gênesis por me ajudar a retirar o material do solo, Rode, Jhonathans e Anna Giulia pelo apoio constante. À minha família, sempre presente.

Aos meus tios, Débora e Paulo, que me acompanharam durante esse período da Universidade me apoiando ao abrir as portas de sua casa para minha estadia.

Ao meu namorado, Eduardo, pelo companheirismo, força e tantas palavras de conforto e motivação, ao auxiliar a minha vida em todos aspectos nos últimos meses com muito carinho e dedicação, ao entender todas as minhas ausências.

A minha família em Cristo, que sempre me apoiou através das suas constantes orações, principalmente aos amigos e irmãos em Cristo Giorgio e o Alexandre.

Em especial, à professora Delia, por sua orientação, amizade e confiança, especialmente nos momentos mais importantes deste trabalho. Sem o seu esforço e dedicação seria impossível concluir este trabalho. A ela e ao Rafael, seu filho, meus sinceros agradecimentos.

Ao Professor Francisco (Franco), pelo incentivo recebido e por sempre ser um incentivador na realização da graduação e pesquisa.

Ao amigo, Sandro Fortes, por sua dedicação e disposição em realizar a análise de fluorescência de raios X no laboratório do Grupo Maringá, juntamente com os analistas, Carlos Guchi, Eloy, Carlos e Vladimir.

Ao técnico do Laboratório do DAEMA, Filippe Bernardino. Ao técnico André do laboratório de Química. Do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM da UTFPR-Curitiba, ao Alexandre. E também ao prof. Dr. Celso Xavier da Unesp de Prudente pelas análise térmica simultânea (TGA/DSC) das amostras.

Aos Professores, Alessandra Stevanato, Marco Aurélio e Janksyns Bertozzi pelas contribuições e sugestões. E também aos professores, Francisco Rosário e Joyce Motezuki por participarem da banca examinadora. A todos os professores do

DAEMA, que de forma indireta colaboraram com o apoio e incentivo.

Em especial ao Departamento de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Londrina), por me permitir realizar o ensaio de filtração Milipore na instituição.

Ao amigo, Felipe, pela companhia e presença em momentos importantes, pelo incentivo e colaboração. Aos demais amigos, Alexandre, Vanessa, Larissa, Ellen, Jesuel, Eduardo, Bruno e Gabriel, que tão bem me receberam, pelo apoio e amizade. E a todos que colaboraram para a realização deste trabalho.

*Melhor é o fim das coisas do que o princípio delas...*

*Eclesiastes 7:8*

## RESUMO

NASCIMENTO ABREU, Rebeca. **Caracterização de argilomineral proveniente da região sudeste do estado de São Paulo por difração de Raios X: Cristais orientados**. 2018. 101p. Exame de qualificação do trabalho de conclusão de Curso – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

Os argilominerais são elementos estruturais do solo que apresentam aplicações diversificadas segundo as suas propriedades. A caracterização desse material se faz cada vez mais necessária por fatores tecnológicos, ambientais e estratégicos. Este trabalho apresenta os seguintes objetivos principais: (i) caracterização de uma argila proveniente da região sudeste do estado de São Paulo através da técnica de difração de raios X a partir de cristais orientados e (ii) implementação das metodologias para obtenção de cristais orientados pelo procedimento denominado “filtração Millipore”. A argila *in natura*, apenas por inspeção visual, apresenta algumas características físicas relevantes: textura fina, maciez, absorção tátil, plasticidade, cor branca ao tons cinzas e fácil espalhabilidade nas superfícies. Neste trabalho foram caracterizadas três amostras distintas obtidas a partir da argila *in natura*. As frações obtidas foram denominadas: amostra A1 de argila branca, amostra A2 de argila cinza, amostra A3 argila *in natura* e amostra A4 de argila cinza escuro. As amostras: argila branca e argila cinza foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), composição (FRX), análise térmica simultânea (TGA/DSC) e caracterização morfológica (MEV). A amostra argila *in natura* escuro foi caracterizada pelas análises de composição (FRX), TGA/DSC e MEV. A fração denominada cinza escuro foi caracterizada apenas por TGA/DSC e MEV. A partir dos resultados de raios X foi possível inferir a presença do argilomineral do grupo 2:1 (esmectita e illita) e um tipo de clorita também pode estar presente. A presença de minerais não argilosos (quartzo) também foi identificado e não se observou as superestruturas que são características dos argilominerais interestratificados. Contudo, outros estudo são necessários para confirmar estas inferências. A análise termogravimétrica (TGA) indicou que a forma geral das curvas TGA são mais consistentes com os argilominerais do grupo 2:1, tanto para argila branca quanto para a argila cinza, pois observou-se várias etapas de perda de massa. Em relação a argila cinca escuro observou-se que as perdas ocorreram apenas em duas etapas e isto parece indicar um tipo específico de argilomineral presente nesta fração. As imagens MEV mostraram que essas frações tem uma distribuição homogênea e distintas, com a presença de morfologias tipo placas predominantes dos argilominerais e ainda, a presença de estruturas tubulares e esféricas para argila branca e cinza. A argila cinza escuro apresenta morfologia como floco de neve com estruturas altamente desordenadas.

**Palavras-chave:** Smectites/illite. Difração de Raio X. MEV. TGA/DSC. Cristais orientados.



## ABSTRACT

NASCIMENTO ABREU, Rebeca. **Characterization of argillomineral from the southeast region of the state of São Paulo by X - ray diffraction: Oriented crystals**. 2018. 101p. Qualification examination of the course completion work - Department of Materials Engineering, Federal Technological University of Paraná, Londrina, 2018.

The clay minerals are structural elements of the soil that having several applications according to their properties. The characterization of this material is made increasingly necessary by technological, environmental, ecological and strategic factors. This work presents the following main objectives: (i) characterization of a clay from the southeast region of the state of São Paulo through the technique of X-ray diffraction from oriented crystals and (ii) implementation of the methodologies to obtain oriented crystals by procedure called "Millipore filtration". The clay *in natura*, only by visual inspection, presents some relevant physical characteristics: fine texture, softness, tactile absorption, plasticity, white color to gray tones and easy sprayability in the surface. In this work, three distinct samples were obtained from the *in natura* clay. The obtained fractions were denominated: sample A1 of white clay, sample A2 of gray clay, and sample A3 of *in natura* clay and sample A4 of dark gray clay. The samples were characterized by the following techniques: X ray diffraction (XRD), composition (FRX), simultaneous thermal analysis (TGA/DSC) and morphological characterization (SEM). The dark *in natura* clay sample was characterized by composition analyzes (FRX), TGA/DSC and SEM. The so-called dark gray fraction was characterized only by TGA/DSC and SEM. From the of X ray results, it was possible to infer the presence of clay minerals of the 2:1 group (smectites and illite) and probably, a kind of chlorite is present, as well. The presence of non-clay minerals (quartz) was also identified and the large cells (superstructures) of the interstratified clay minerals were not observed. However, further study is needed to confirm these inferences. The thermogravimetric analysis (TGA) indicated that, in general, the shape of the TGA curves is more consistent with the clay minerals of the group 2: 1 for both white clay and gray clay because were observed several stages of mass losses. In relation to dark gray clay, it was observed that the losses occurred only in two stages and this seems to indicate a specific type of clay minerals present in this fraction. The SEM results show that these fractions have a homogeneous and distinct distribution for the three fractions investigated, with the presence of predominant platy-like morphologies of the clay minerals and the presence of ribbons and spherical structures for white clay and gray clays. Dark gray clay presents a distinct morphology like "snowflake" with highly disordered structures.

**Keywords:** Smectites/illite. X-ray diffraction. SEM. TGA/DSC. Oriented crystals.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Geometria tetraédrica para cátions $\text{Si}^{4+}$ , a) representação por traços (ligações covalentes) e bolas (átomos); b) representação da figura geométrica do tetraedro.....	23
Figura 2 - a) geometria octaédrica para cátions $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ ou $\text{Mg}^{2+}$ , e b) representação da figura geométrica do octaedro.....	23
Figura 3 - Representação da: a) estrutura dioctaédrica; b) estrutura trioctaédrica...	24
Figura 4 - Representação das estruturas das camadas dos argilominerais, a) tipo 1:1 e b) tipo 2:1 .....	25
Figura 5 - Diagrama conceitual de compostos em camadas.....	27
Figura 6 – Representação da estrutura cristalina da caulinita.....	29
Figura 7 - Difratoograma da caulinita natural, solvatado em etilenoglicol e aquecimento a 400 e 550 °C .....	30
Figura 8 – Representação da estrutura cristalina da clorita .....	31
Figura 9 - Difratoograma da rapidolita natural, solvatado em etilenoglicol e aquecimento a 400 e 550 °C .....	32
Figura 10 – Representação da estrutura cristalina da esmectita.....	34
Figura 11 - Difratoograma da montmorilonita natural, solvatado em etileno glicol e aquecimento a 400 e 550 °C.....	35
Figura 12 - Difratoograma da nontronita natural, solvatado em etilenoglicol e aquecimento a 400 e 550 °C.....	36
Figura 13 - Difratoograma da saponita natural, solvatado em etilenoglicol e aquecimento a 400 °C .....	36
Figura 14 - Representação da estrutura cristalina da vermiculita, projeção do plano X, Z.....	37
Figura 15 - Difratoograma da vermiculita natural, solvatada em etilenoglicol e aquecimento a 400 e 550 °C.....	39
Figura 16 – Representação da estrutura cristalina da ilita .....	40
Figura 17 - Difratoograma da ilita natural, solvatado em etilenoglicol e aquecimento a 400 e 550 °C .....	41

Figura 18 – Representação da estrutura cristalina da sapiolita.....	42
Figura 19 - Representação da estrutura cristalina da paligorskita.....	43
Figura 20 - Difratoograma da sapiolita, natural, solvatado em etilenoglicol e aquecimento a 400 e 550 °C.....	44
Figura 21 - Difratoograma da paligorskita, natural, solvatado em etilenoglicol e aquecimento a 400 e 550 °C.....	45
Figura 22 – Representação das camadas estruturais das argilas interestratificada..	46
Figura 23 - Difratoograma da corrensita, natural, solvatado em etilenoglicol e aquecimento a 400 e 550 °C.....	47
Figura 24 - Representação esquemática de um tubo de raios X.....	48
Figura 25 - Espectro de distribuição em energia de raios X de um tubo de raios X com anodo de tungstênio.....	49
Figura 26 - Ilustração do fenômeno de difração de raios X segundo a Lei de Bragg	50
Figura 27 – Exemplo de difratograma de raios X para argila .....	51
Figura 28 - Representação dos eixos cristalográficos.....	53
Figura 29 - Representação das 14 redes de Bravais .....	54
Figura 30 - Dispositivo de alumínio para o método de placa porosa.....	61
Figura 31 - Argila in Natura em seu local de extração.....	63
Figura 32 - (a) Local de extração. (b) Argila sendo extraída. (c) A argila depositada em recipiente.....	64
Figura 33 – (a) amostra in natura após ser retirada do solo. (b) Amostra em suspensão. (c) peneiramento a úmido.....	64
Figura 34 – (a) Suspensão inicial. (b) Suspensão seca. (c) Partes de um material distinto que se deposita na superfície do material que sedimenta primeiro (A4 – Argila cinza escuro) .....	64
Figura 35 – (a) Amostra A3 - argila <i>In natura</i> . (b) Amostra A1 - argila branca. (c) Amostra A2 - argila cinza. (d) Amostra A4 – argila cinza escuro.....	66
Figura 36 - (a) Sistema de decantação. (b) Após o tempo de repouso. (c) separação das fases (0 – 5 cm; 5 – 10 cm) .....	68
Figura 37 - Estruturas de filossilicatos e suas dimensões aproximadas <001> .....	73
Figura 38 - Difratoograma da amostra A1 – argila branca, glicolada e aquecida a 400 °C e 500 °C.....	74
Figura 39 - Difratoograma da amostra A1 – argila branca, após a separação do silte por	

decantação.....	76
Figura 40 - Espectro de Difração de Raios X da amostra A2 – argila cinza, glicolada e aquecida a 400 °C e 500 °C .....	77
Figura 41 - Espectro de Difração de Raios X da amostra A2 – argila cinza, após a separação do silte por decantação.....	78
Figura 42 - Curvas de análise térmica (TGA/DSC) da amostra A1 – argila branca...	82
Figura 43 - Curvas de análise térmica (TGA/DSC) da amostra A2 – argila cinza .....	83
Figura 44 - Curvas de análise térmica (TGA/DSC) da amostra A3 – argila <i>In Natura</i> .....	84
Figura 45 - Curvas de análise térmica (TGA/DSC) da amostra A4 – argila cinza escuro .....	85
Figura 46 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra A1 – argila branca em a) 1000 vezes, b) 5000 vezes e c) 12000 vezes .....	88
Figura 47 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra A2 – argila cinza em a) 1000 vezes, b) 5000 vezes e c) 12000 vezes .....	88
Figura 48 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra A3 – Argila <i>In Natura</i> em a) aumento de 300 vezes, b) 1000 vezes, c) 5000 vezes e d) 12000 vezes .....	89
Figura 49 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra A4 - Argila cinza escuro em a) 1000 vezes, b) 5000 vezes e c) 12000 vezes .....	89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos argilominerais considerando o tipo de camada, grupo com carga da fórmula (X), subgrupo e exemplos das espécies.....	28
Tabela 2 - Índices de Miller e a representação gráfica dos planos correspondentes	55
Tabela 3 - Diferenças para o tempo de sedimentação por gravidade para partículas dispersas em água a 20 °C .....	60
Tabela 4 - Comparação para os diferentes métodos de preparação de amostra.....	62
Tabela 5 - Tempo e temperatura para a separação da fração argila de silte por decantação.....	67
Tabela 6 - Análises realizadas em cada amostra.....	72
Tabela 7 – Posições referentes aos picos principais (direção <001>) dos argilominerais em condições normais (N), após glicolagem (G), aquecimento (A) e quartzo- $\alpha$ .....	74
Tabela 8 - Distâncias interplanares características para os argilominerais .....	74
Tabela 9 – Resumo dos resultados da análise de difração de raios X.....	79
Tabela 10 - Composição química da amostras de argilas.....	80
Tabela 11 – Resumo dos dados obtidos na análises térmicas .....	86

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
1.1 OBJETIVO .....	17
1.1.1 Objetivo geral .....	17
1.1.2 Objetivos específicos .....	17
1.2 Justificativa .....	18
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>20</b>
2.1 Mineralogia das argilas .....	20
2.1.1 Definição, histórico, propriedades e aplicações das argilas.....	20
2.1.2 Estrutura cristalina dos argilominerais .....	22
2.1.3 Estrutura em camadas dos argilominerais .....	26
2.1.4 Grupo do caulim.....	28
2.1.5 Grupo da clorita .....	30
2.1.6 Grupo da esmectita.....	33
2.1.7 Grupo da vermiculita.....	37
2.1.8 Grupo da illita.....	39
2.1.9 Sapiolita e paligorskita .....	42
2.2 Argilas de camadas mistas .....	45
2.3 Produção de raios x .....	47
2.4 Espectro de raios x.....	48
2.5 Difração de raios x .....	50
2.6 Geometria dos cristais.....	52
3 Técnicas de preparação de amostras de minerais argilosos para a difração de raios x .....	56
3.1 Desagregação da rocha .....	56
3.2 Separação de mineral argiloso do não argiloso .....	56
3.3 Remoção de carbonato .....	57

3.4	Remoção de sulfato .....	57
3.5	Remoção de óxido de ferro .....	57
3.6	Remoção de matéria orgânica .....	58
3.7	Obtenção da fração argila .....	58
3.8	Preparação da argila orientada .....	60
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>63</b>
4.1	Procedimento para a identificação de argilominerais por difração de raios x.....	63
4.1.1	Procedimentos que antecederam as técnicas de caracterização .....	63
4.2	Separação da argila do silte por decantação .....	66
4.2.1	Preparação das suspensões para obtenção de cristais orientados .....	66
4.2.2	Preparação de Amostras Orientadas no Plano Basal.....	68
4.2.3	Tratamento com Etilenoglicol.....	70
4.2.4	Tratamento Térmico.....	71
4.2.5	Preparação das amostras para as análises de fluorescência de raios x, análises térmicas e microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	71
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>73</b>
5.1	Identificação dos argilominerais – difração de raios x.....	73
5.2	Análise química.....	79
5.3	Análises térmicas .....	81
5.4	Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	86
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>90</b>
<b>7</b>	<b>PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>91</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>92</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A difração de raios X (DRX) é uma das mais importantes ferramentas de análise de estruturas e caracterização de materiais utilizada tanto pela indústria e por grupos de pesquisa em todo o mundo. Trata-se de uma técnica analítica não destrutiva e amplamente empregada em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharia metalúrgica, engenharia química e de minas, além de geociências, dentre outros.

O uso da difração de raios X para o estudo da caracterização das argilas e estudo dos cristais trata-se de um grande avanço no campo da cristalografia. O conceito de argilas torna-se muito difícil devido às suas diversas propriedades, as quais variam conforme suas composições químicas e características físicas. E maior parte destas propriedades é inerente ao tamanho dos seus cristais, que de modo geral é extremamente pequeno, com partículas de diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$ .

As argilas têm sido utilizadas pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas; na medicina popular, e, mais recentemente, em diversas aplicações tecnológicas, tais como: na agricultura, na indústria de petróleo, papel, cosméticos, farmacêutica, metalúrgica, tinta, cerâmica e entre outras. Dentre os materiais naturais orgânico-inorgânicos, os argilominerais, possuem a maior participação dentro da química de materiais, podendo citar aplicações como: liberação controlada de fármacos, remoção de substâncias tóxicas do meio líquido, catalisadores e etc (TEIXEIRA et al., 2016).

Ainda, o crescente interesse científico e tecnológico no uso de argilas é devido à busca por materiais com elevado poder de adsorção que não agredem o meio ambiente quando descartados. Considera também à abundância das reservas mundiais e o seu baixo custo, como é o caso das argilas. Os principais constituintes das argilas são os argilominerais que também apresentam elevada área superficial, alta porosidade e capacidade de troca catiônica (CEC), as quais são atribuídas propriedades adsorptivas.

Neste contexto, identificar e classificar os argilominerais segundo a sua disposição estrutural (fases cristalinas) e composição química consiste em um tópico de grande relevância. Visto que, a composição e as fases cristalinas são parâmetros



fundamentais para a caracterização de solos, sedimentos e argilas.

A difração de raios X é a técnica indicada para esse propósito, porque na maior parte dos sólidos cristalinos, os átomos se ordenam em planos cristalinos, separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao compará-la com as outras técnicas de caracterização, esta apresenta vantagens, como: simplicidade e rapidez nos métodos de preparação de amostra, confiabilidade nos resultados de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e análise quantitativa destas fases.

Este trabalho apresenta uma metodologia simples e de baixo custo que permite a identificação de argilominerais presentes no solo - por difração de raios X - com ênfase na obtenção de cristais orientados através da metodologia do sistema de filtração *Millipore*. Ainda, outras caracterizações também foram realizadas: análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), composição química (XRF) e análises térmicas simultâneas (TGA/DSC).

## 1.1 OBJETIVO

### 1.1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo disponibilizar diferentes técnicas de preparação de amostra de argilominerais para obtenção de cristais orientados para análise de difração de raios X. Ainda, avaliar o método de filtração em sistema "Millipore" na obtenção de cristais orientados visando a caracterização de uma argila proveniente do estado de São Paulo pelas metodologias propostas.

### 1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Investigar e implementar uma metodologia de classificação dos diferentes tipos de argilominerais em função da estrutura cristalina a partir de

- procedimentos simples e rápidos;
2. Aplicar os procedimentos investigados em uma amostra de argila proveniente da região sudoeste do Estado de São Paulo cujo objetivo é identificar os argilominerais presentes;
  3. Disponibilizar essas metodologias para estudos posteriores de argilominerais;
  4. Visando atingir aos objetivos gerais propostos, a preparação de uma amostra para análise de difração de raios X e ensaios específicos para distinguir os diversos tipos de argilominerais estão fundamentados nas seguintes etapas:
    - a) Separação da fração fina da fração grossa (areia e pedra) por peneiramento;
    - b) Separação do silte por decantação – ensaio de sedimentação;
    - c) Remoção dos materiais não argilosos (sulfato, carbonatos, óxidos, matéria orgânica);
    - d) Preparação de amostras orientadas no plano basal para a caracterização detalhada das argilas através da técnica: difratometria de raios X (DRX) e avaliar a aplicabilidade da técnica;
    - e) Tratamento com etilenoglicol para avaliar o processo de expansão nas argilas;
    - f) Tratamentos térmicos para avaliar se ocorreram mudanças nas distâncias interplanares ou perda da estrutura cristalina, auxiliando na identificação de argilominerais.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Existe hoje uma grande preocupação na identificação e classificação dos argilominerais segundo sua disposição estrutural e composição química. Uma vez que esses materiais são os constituintes de quase todos os tipos de solos e podem também ser encontrados no estado puro em depósitos minerais. Sendo que as grandes reservas minerais de argilas que podem ser utilizadas para as mais variadas

finalidades científicas e tecnológicas encontram-se no Brasil (ALBANEZ, 2008).

Em diversas aplicações e nas mais diferentes áreas, os argilominerais vem sendo empregados na agricultura, na indústria de petróleo, papel, cosméticos, farmacêutica, metalúrgica, tinta, cerâmica, entre outras. Do ponto de vista científico são de grande importância, tendo em vista suas propriedades coloidais marcantes, como superfície específica elevada, capacidade de troca de cátions e capacidade adsorviva (GUERRA et al., 2007).

Os diferentes argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças em composição química e na estrutura cristalina. Distribuem-se nesses grupos: caulim, esmectita, vermiculita e paligorskita (SANTOS, 1989). Ainda, o amplo intervalo das suas funcionalidades tem origem na diversidade das composições das subestruturas cristalinas e da química coloidal, sendo essas propriedades que direcionam as interações entre as partículas da argila para obter suspensões, géis, vidros e cristais líquidos.

Uma técnica fundamental para identificação e compreensão estrutural de minerais e outros materiais cristalinos é a difração de raios X, pois, está presente em todas as classes de materiais, por exemplo, cerâmicas, polímeros, metais, vidros metálicos, materiais biológicos e outras. É ainda, a técnica que possibilita a compreensão das fases cristalinas nos sólidos.

Porém, a grande dificuldade na identificação dos argilominerais através dos picos *hkl* são as suas estruturas muito similares na direção X – Y, assim, a formação de cristais orientados se faz necessária, e uma forma de aumentar a reflexão basal (00 $l$ ) é a partir da implementação da metodologia de cristais orientados.

Dentre as vantagens para a caracterização de fases através desta técnica, destacam-se a simplicidade e a rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 MINERALOGIA DAS ARGILAS

#### 2.1.1 DEFINIÇÃO, HISTÓRICO, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DAS ARGILAS

A importância dos argilominerais, principais constituintes da crosta terrestre, não está ligado apenas a sua abundância, mas também devido às suas diferenciadas atividades químicas. Geologicamente as argilas são rochas sedimentares formadas pela alteração dos silicatos de alumínio componentes de rochas, seja de origem magmática, metamórfica ou sedimentar (BESOAIN, 1985).

A origem da palavra argila provém do latim “argila” e do grego “argos”, que significa branco, por ser a cor do material usado em muitas confecções cerâmicas (BESOAIN, 1985; OLIVEIRA, 2004). Segundo, Souza Santos, pode-se definir argila como uma rocha natural, de granulação fina, terrosa, que geralmente quando umedecida com água adquire certa plasticidade e depois da secagem torna-se rígida e quando queimada a uma temperatura elevada, adquire elevada dureza. São essencialmente formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Os argilominerais contém outros minerais não argilosos, por exemplo, calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), quartzo, matéria orgânica e ainda, outras impurezas (SANTOS, 1989).

Ainda, apresentam a propriedade de se expandir ou sofrer intumescimento, através da introdução de mais moléculas de água ou de outros solventes na região de intercadas, nas quais podem existir água de hidratação e cátions de compensação que são passíveis de troca iônica (SANTOS, 1989).

A conceituação de argilas torna-se muito difícil devido às suas diversas propriedades, às suas composições químicas e características físicas. Grande parte destas propriedades é inerente ao tamanho dos seus cristais, que de modo geral é extremamente pequeno (BERGAYA; LAGALY, 2006).

Desde os primórdios, a argila é objeto de considerável interesse e uso pelo homem, sendo um material tradicionalmente ligado à arquitetura e a cerâmica. Grandes cidades na antiguidade foram construídas com argilas, como mostram os documentos históricos sobre as culturas mesopotâmicas, sumérias, babilônicas, assírias e, a sucessora desta última, a cultura persa. O tempo que estes objetos permanecem sem serem destruídos se deve a resistência que as argilas têm frente a decomposições químicas (BESOAIN, 1985).

Contudo, o conhecimento da natureza da mesma, e a sistematização de suas propriedades só começaram a ser investigadas no século XVIII, e apenas em meados do século XIX, com o desenvolvimento do microscópio petrográfico, foi que se processou o conhecimento dos minerais de argila. Até 50 anos atrás, se sabia muito pouco sobre a estrutura das argilas. A sua estrutura não foi considerada nos primeiros tempos, porque se supunha que argilas eram materiais amorfos (BESOAIN, 1985).

Em 1920 o conceito de argila era sinônimo de coloide ou de um “gel como a caulinita”, de acordo com alguns, ou de um complexo zeolítico, por apresentar certas analogias de comportamentos com estes últimos minerais (BESOAIN, 1985).

Em 1923 Hadding da Suécia e Rinne em 1924 da Alemanha, publicaram as primeiras análises de difração de raios X em argilas, que teve divulgação muito limitada (BESOAIN, 1985).

Assim, a partir de 1925 muitos estudos têm sido realizados sobre a composição, estrutura e as propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e solos; desde as formas de ocorrência e a gênese das várias formas de argilas, dos solos e dos depósitos de interesse industrial, e em especial a relação do argilomineral ou argilominerais presentes nas argilas com suas propriedades tecnológicas tem sido objetos de pesquisas (BESOAIN, 1985).

As argilas têm grande importância nas prospecções geológicas, na agricultura, na mecânica dos solos e em um grande número de indústrias, como por exemplo:

- ✓ Na indústria cerâmica, para a fabricação de porcelanas, louças e ladrilhos;
- ✓ Na indústria de cimento;
- ✓ Na indústria de papel (os acetinados que possuem uma camada com película de caulinita e os papéis transparentes que requerem o uso de

bentonita cálcica);

- ✓ Na indústria de azeites, por suas propriedades absorventes;
- ✓ Na agricultura, em problemas de contaminação por pesticidas ou inseticidas agrícolas, como condicionadora da fertilidade do solo, retenção de nutrientes catiônicos e aniônicos, disponibilidade de nutrientes, nos movimentos de águas no solo, fenômeno de intercâmbio iônico, salinidade e genética do solo;
- ✓ Na nutrição animal, na alimentação do gado como veículo de ajuda nos processos de transformação dos alimentos e nas aves para estimular o desenvolvimento da casca do ovo;
- ✓ Na indústria de vinho, como clarificante;
- ✓ Na eletrônica, na confecção de isolantes;
- ✓ Na indústria de petróleo, como catalisadores no processo de quebra, em oxidação catalítica;
- ✓ Na indústria farmacêutica, na confecção de “pellets”, talcos e pomadas;
- ✓ Na engenharia de solos, como fator determinante de muitas propriedades mecânicas;
- ✓ Na fabricação de certas graxas e lubrificantes; na indústria de plásticos (BESOAIN, 1985).

### 2.1.2 ESTRUTURA CRISTALINA DOS ARGILOMINERAIS

Os princípios básicos da química estrutural e da cristalochímica aplicam-se integralmente ao campo dos argilominerais. Os grupos fundamentais com os quais são construídos todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais são grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions, principalmente  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , ocasionalmente  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , 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).

Os grupos tetraédricos e os grupos octaédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas. Essas folhas são usualmente chamadas de folhas tetraédricas e folhas octaédricas. As dimensões das folhas tetraédrica e octaédrica são tais que podem reajustar ou encaixar entre si para formar as camadas, compostas por duas ou mais folhas, numa variedade de maneiras as quais dão origem a maioria das estruturas fundamentais dos argilominerais conhecidos (SANTOS, 1989).

Sendo que a unidade tetraédrica é formada por um átomo central de silício com átomos equidistantes de oxigênio ao seu redor, como representado na Figura 1 (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006;).

Figura 1 - Geometria tetraédrica para cátions  $\text{Si}^{4+}$ , a) representação por traços (ligações covalentes) e bolas (átomos); b) representação da figura geométrica do tetraedro



Fonte: Adaptado de (ZATTA, 2010).

Para um argilomineral com uma estrutura de geometria octaédrica é formada por um átomo central de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  com oxigênios ou hidroxilas ao seu redor, representado na Figura 2 (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006).

Figura 2 - a) geometria octaédrica para cátions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ , e b) representação da figura geométrica do octaedro



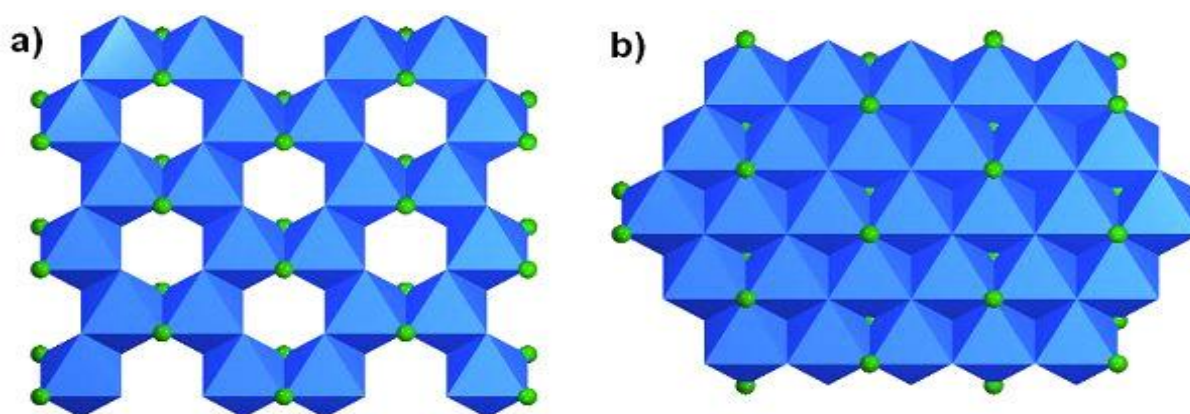
Fonte: Adaptado de (ZATTA, 2010).

A folha octaédrica pode se apresentar de duas formas distintas, a qual depende do estado de oxidação do metal. Na primeira, quando o centro metálico é

constituído pelos cátions de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , para que haja equilíbrio das cargas apenas 2/3 dos sítios octaédricos disponíveis são ocupados (Figura 3 a). Este tipo de estruturação da folha octaédrica é denominada dioctaedral (tem estrutura cristalográfica similar ao da de gibsite ( $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ) (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006; SANTOS, 1989).

Se ao contrário, as posições são preenchidas por cátions divalentes como o magnésio, todas as posições são preenchidas e forma-se a folha trioctaédrica. A folha trioctaédrica é denominada brucita, quando o cátion divalente é o magnésio ( $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ ). As estruturas encontram-se esquematizadas na (Figura 3 b) (SANTOS, 1989;).

**Figura 3 - Representação da: a) estrutura dioctaédrica; b) estrutura trioctaédrica**



**Fonte: Adaptado de (LINS, 2010).**

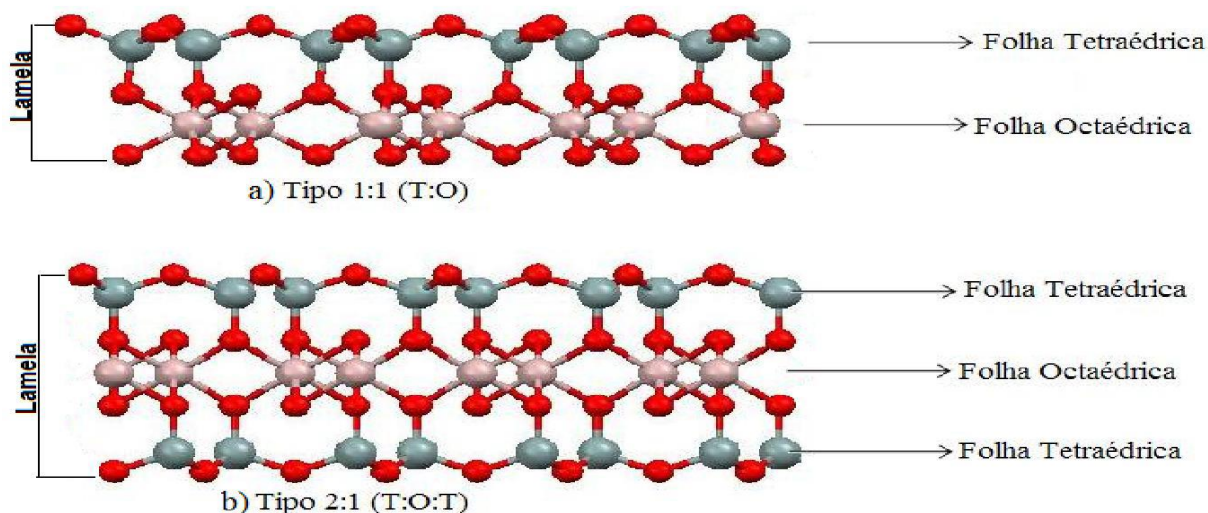
A combinação de folhas octaédricas e tetraédricas de um argilomineral é denominada de estruturas em camadas e estas podem ser separadas umas das outras por substâncias nas intercamadas tais como cátions, cátions hidratados e moléculas orgânicas.

A camada formada pelo arranjo de tetraedros e octaedros pode conter uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, denominada de camada 1:1 ou difórmica, ou pode ser formada por uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas, denominada camada 2:1 ou trifórmica, como está representada pela Figura 4 a.

Assim, a célula unitária da camada 1:1 é formada por 6 sítios octaédricos e 4 sítios tetraédricos. A célula da camada 2:1 é formada por 6 sítios octaédricos e 8 sítios tetraédricos, essa estrutura é representada pela Figura 4 b. Deve-se ressaltar, que a fórmula estrutural dos argilominerais é reportada em relação a metade da célula unitária, ou seja, em relação a 3 sítios octaédricos (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006; SANTOS, 1989).



Figura 4 - Representação das estruturas das camadas dos argilominerais, a) tipo 1:1 e b) tipo 2:1



Fonte: Adaptado de (ZATTA, 2010).

Quando as folhas tetraédricas e octaédricas se unem para formar as camadas, a estrutura obtida pode ser neutra ou negativamente carregada. Segundo Bergaya et al. 2006 a estrutura cristalina do argilomineral (em relação à metade da sua célula unitária) será neutra se:

- i. Dois dos octaedros apresentarem cátion trivalente,  $R^{3+}$  ( $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ ) e uma lacuna no terceiro octaedro [ $R_2^{3+}(OH)_6$ ];
- ii. Cátions divalentes em todos os octaedros,  $R^{2+}$  ( $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) [ $R_3^{2+}(OH)_6$ ];
- iii. E as folhas tetraédricas tiverem  $Si^{4+}$  em todos os tetraedros.

Para estrutura do argilomineral ser negativamente carregada, Bergaya et al. [2006] apresenta outras três possibilidades:

- i. Substituição de  $Al^{3+}$  por  $Si^{4+}$  em posições tetraédricas;
- ii. Substituição de  $Al^{3+}$  ou  $Mg^{3+}$  por cátions de menor valência nas posições octaédricas;
- iii. Presença de lacunas.

Esta variação de carga é uma das propriedades mais importantes das argilas pois a variação de carga induz a presença de cátions trocáveis no espaço intercamadas (BERGAYA F., THENG B. K. G., 2006)

Assim, com a utilização de técnicas como difratometria de raios X, análise

térmica, microscopia eletrônica de varredura, infravermelho, entre outras é possível estudar a estrutura dos argilominerais, identificando a classificação estes materiais quanto ao seu arranjo espacial.

A maioria deles tem estrutura em camadas, existindo então subdivisões feitas em função de propriedades estruturais, tais como: à distância interplanar basal; o grau de substituição na camada octaédrica da célula unitária; a possibilidade de expansão das camadas basais pela introdução de moléculas polares e o tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais de um mesmo grupo. Dessa forma, existem atualmente algumas principais subdivisões dentro do grupo dos argilominerais (SANTOS, 1989):

- ✓ Grupo da caulinita;
- ✓ Grupo da esmectita;
- ✓ Grupo da vermiculita;
- ✓ Grupo da illita;
- ✓ Grupo das argilas de camadas mistas – argilas interestratificadas;
- ✓ Grupo das Sapiolita e Paligorskita.

### 2.1.3 ESTRUTURA EM CAMADAS DOS ARGILOMINERAIS

A classificação dos argilominerais como compostos em camadas é consequência de suas unidades estruturais serem normalmente organizadas continuamente nos eixos cristalográficos “a” e “b” e empilhando-se ao longo da direção “c” (direção basal) (ZATTA, 2010).

O empilhamento das camadas ocorre devido à interação dos grupos aluminol (Al-OH), presentes na folha octaédrica, com a superfície possuindo ligações siloxânicas (Si-O) da folha tetraédrica de uma camada adjacente, por meio de ligações de hidrogênio (ZATTA, 2010).

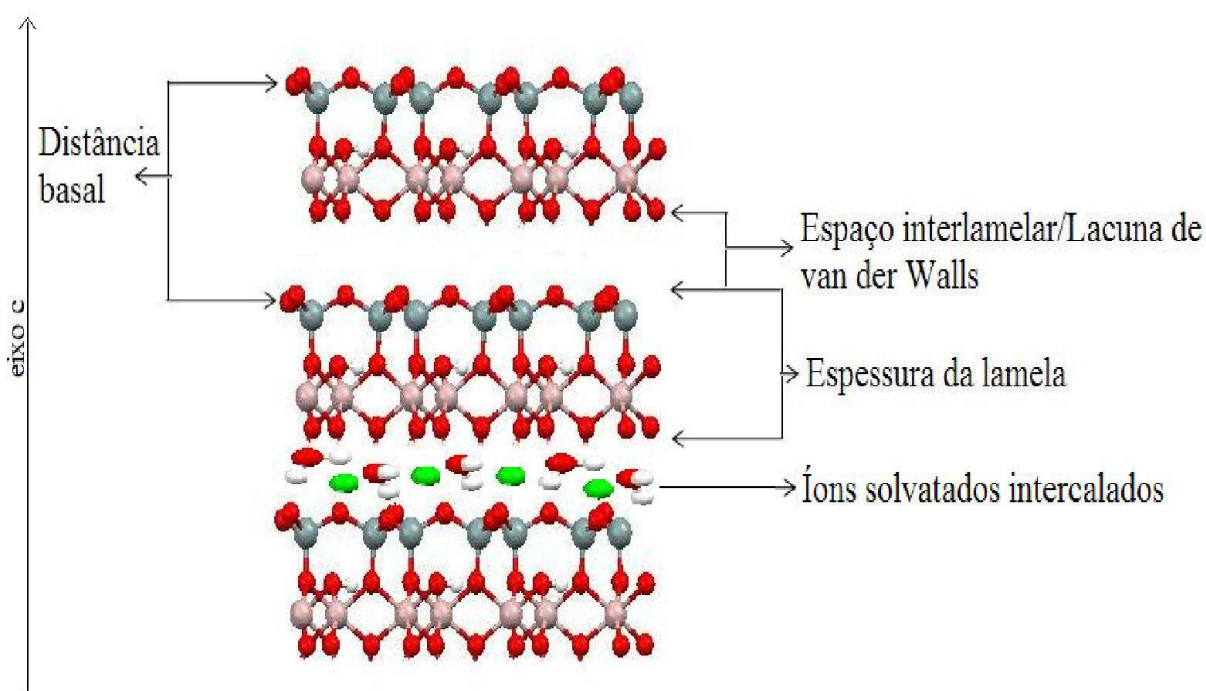
Os institutos de pesquisas como o “International Mineralogical Association” e “International Association for the Study of Clays” - IPEA, publicaram algumas regras e regulamentos oficiais referentes a nomenclaturas e definições de termos que descrevem as estruturas de minerais, das quais, ainda não estão regulamentadas no

Brasil (BAILEY, 1980; ZATTA, 2010).

Os institutos recomendam que deve-se empregar a unidade estrutural para a montagem de uma camada juntamente com o material no espaço intercamada, o que comumente são cátions circundados por moléculas de água distribuídas ao acaso, este material separa as camadas umas das outras. O sítio entre as camadas é chamado de espaço intercamada ou lacuna de van der Waals (BAILEY, 1980; ZATTA, 2010).

A distância basal é definida como a distância na direção do eixo cristalográfico “c” entre um plano de átomos de uma camada até a repetição do mesmo plano na camada adjacente (BAILEY, 1980; ZATTA, 2010). Estes termos são esquematizados no exemplo mostrado na Figura 5.

**Figura 5 - Diagrama conceitual de compostos em camadas.**



Fonte: Adaptado de (ZATTA, 2010).

Assim, as técnicas fundamentadas no fenômeno de difração de ondas eletromagnéticas, como raios X, elétrons e nêutrons tem sido o suporte para a explicação de estruturas de argilominerais. Com estes tipos de técnicas é possível determinar o grau de organização de planos atômicos, cristalinidade e principalmente a distância basal (SANTOS, 1989; ZATTA, 2010).

Um dos exemplos a ser citado são os argilominerais do tipo 1:1 que apresentam distância basal determinada pela lei de Bragg em torno de 7 Å, enquanto

que para o tipo 2:1 o valor é entre 10 Å a 14 Å , esses valores ainda dependem do grau de hidratação e da espécie do cátion intercalado (SANTOS, 1989). A Tabela 1 apresenta a classificação sistemática dos argilominerais.

**Tabela 1** - Classificação dos argilominerais considerando o tipo de camada, grupo com carga da fórmula (X), subgrupo e exemplos das espécies.

Tipo	Grupo	Subgrupo	Espécies
1:1	Serpentina-caulin	Serpentina	Crisotila, antigorita
	X ~ 0	Caulin	Caulinita, nacrita
2:1	Talco-pirofilita	Talco	Talco, willemseíta
	X ~ 0	Pirofilita	Pirofilita
	Esmectita	Saponita	Saponita, hectorita
	X ~ 0,2-0,6	Montmorilonita	Montmorilonita, beidelita
	Vermiculita	Trioctaédrica	Vermiculita trioctaédrica
	X ~ 0,2-0,6	Dioctaédrica	Vermiculita dioctaédrica
	Mica	Trioctaédrica	Biotita, lepidolita
	X ~ 1	Dioctaédrica	Muscovita, paragonita
	Mica	Trioctaédrica	Clintonita
	X ~ 2	Dioctaédrica	Margarita
2:1	Clorita	Trioctaédrica Dioctaédrica	Chamosita Donbassita Sudoita
	X ~ variável	Di, trioctaédrica	
2:1	Sepiolita-paligorskita	Sepiolita	Sepiolita
	X ~ variável	Paligorskita	Paligorskita

Fonte: Adaptado de (SCAPIN, 2003).

#### 2.1.4 GRUPO DO CAULIM

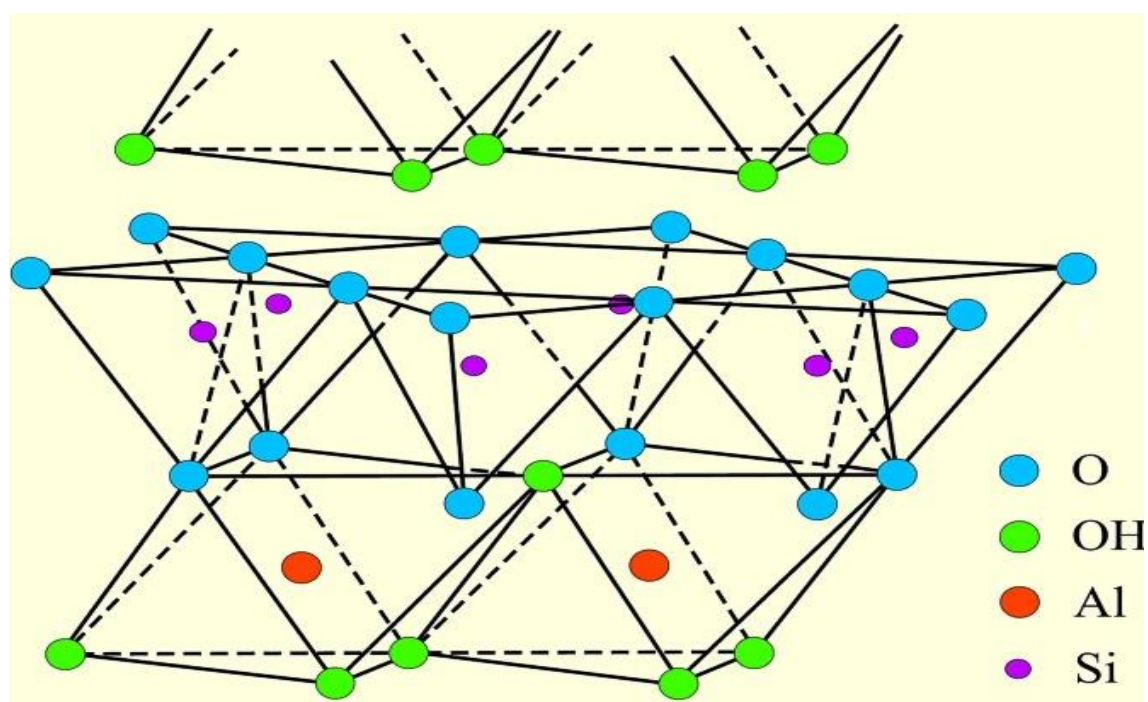
Nos argilominerais que compõem ao grupo do caulim estão os minerais dioctaédricos (caulinita, dickita, nacrita, e haloisita) e trioctaédricos, grupo da serpentina (antigorita, chamosita, chrisotila e cronstedita). A unidade estrutural primária deste grupo é composta por uma folha octaédrica condensada com uma folha tetraédrica. Nos minerais dioctaédricos, os sítios são ocupados por alumínio e nos trioctaédricos por  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  (SANTOS, 1989).

A estrutura de suas camadas é do tipo 1:1, apresentam a mesma unidade

estrutural, de fórmula mínima  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  com exceção da haloisita (10 Å ou 7 Å) que apresenta fórmula mínima  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4.n}\text{H}_2\text{O}$ . A mistura das espécies polimórficas da caulinita é chamada de caulim, estes argilominerais são formados a partir da decomposição de feldspatos por processos geológicos ou são derivados dos argilominerais do grupo 2:1 (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006; MURRAY, 2007; SANTOS, 1989).

A direção e empilhamento das camadas e a localização da vacância de sítios octaédricos entre camadas sucessivas, constituem as principais diferenças entre os constituintes do grupo da caulinita. A dickita e a nacrita apresentam a mesma estrutura da caulinita e da haloisita, (Figura 6), as quais apresentam estruturas de camadas simples, entretanto, se diferenciam apenas na sequência de empilhamento das camadas (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006; SANTOS, 1989).

**Figura 6 – Representação da estrutura cristalina da caulinita**



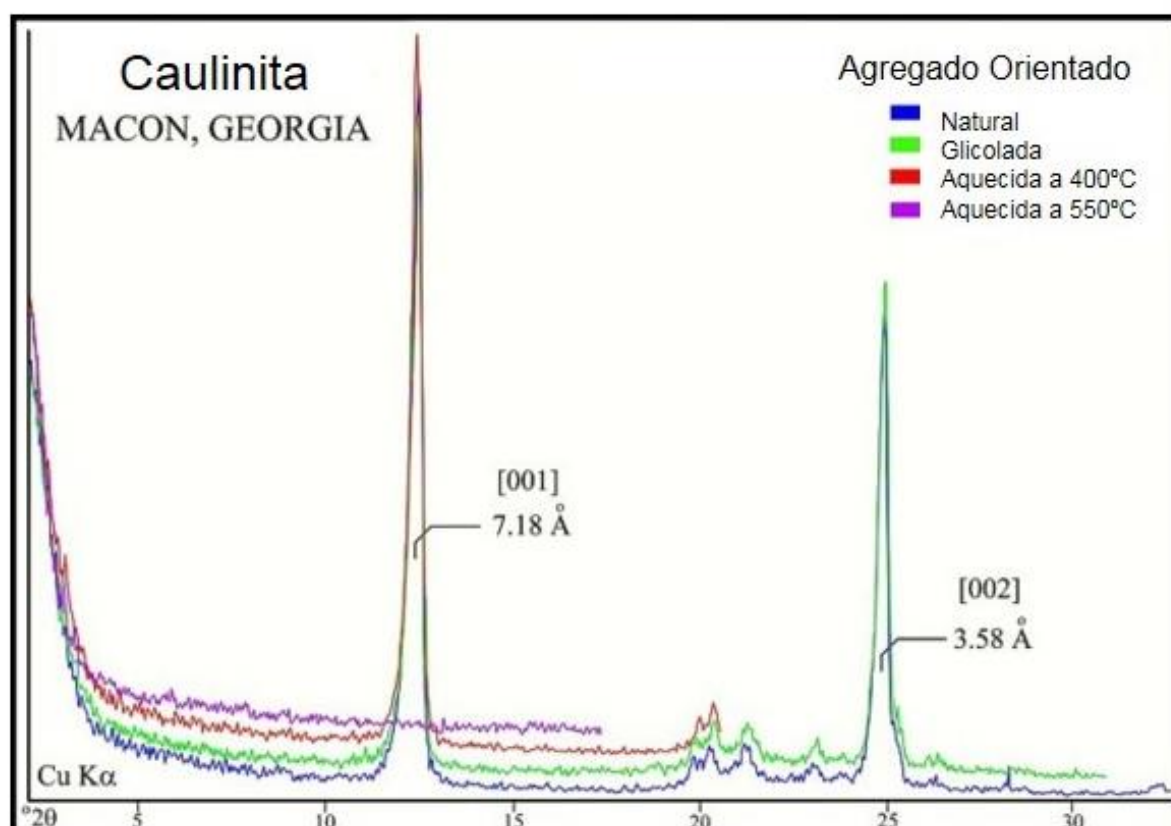
Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

Por apresentar água entre suas folhas, a haloisita ocorre principalmente na forma tubular, porém outras morfologias também podem ser atribuídas a haloisita, por exemplo na forma de placa. Já a caulinita, a dickita e a nacrita ocorrem em geral na forma de placas (BERGAYA; LAGALY, 2006). Os argilominerais nacrita e dickita são relativamente raros e são de origem hidrotermal; caulinita e haloisita também podem ter origem hidrotermal ou se formam através da ação do intemperismo sobre rochas (SANTOS, 1989).

A identificação das caulinitas dioctaédricas normalmente ocorre após o aquecimento (500 – 550 °C), visto que seus padrões de difração desaparecem, pois se tornam amorfos aos raios X (SCAPIN, 2003).

O padrão de DRX da caulinita, mostrado na Figura 7, (radiação Cu K $\alpha$ ,  $\lambda$  = 1,54 Å), em condição natural, solvatada em etilenoglicol e aquecida a 400 e 550 °C. Pode-se observar que o pico mais intenso <001> desaparece quando a amostra é aquecida a 550 °C, isto confirma a presença da caulinita (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

Figura 7 - Difrátograma da caulinita natural, solvatado em etilenoglicol e aquecimento a 400 e 550 °C



Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

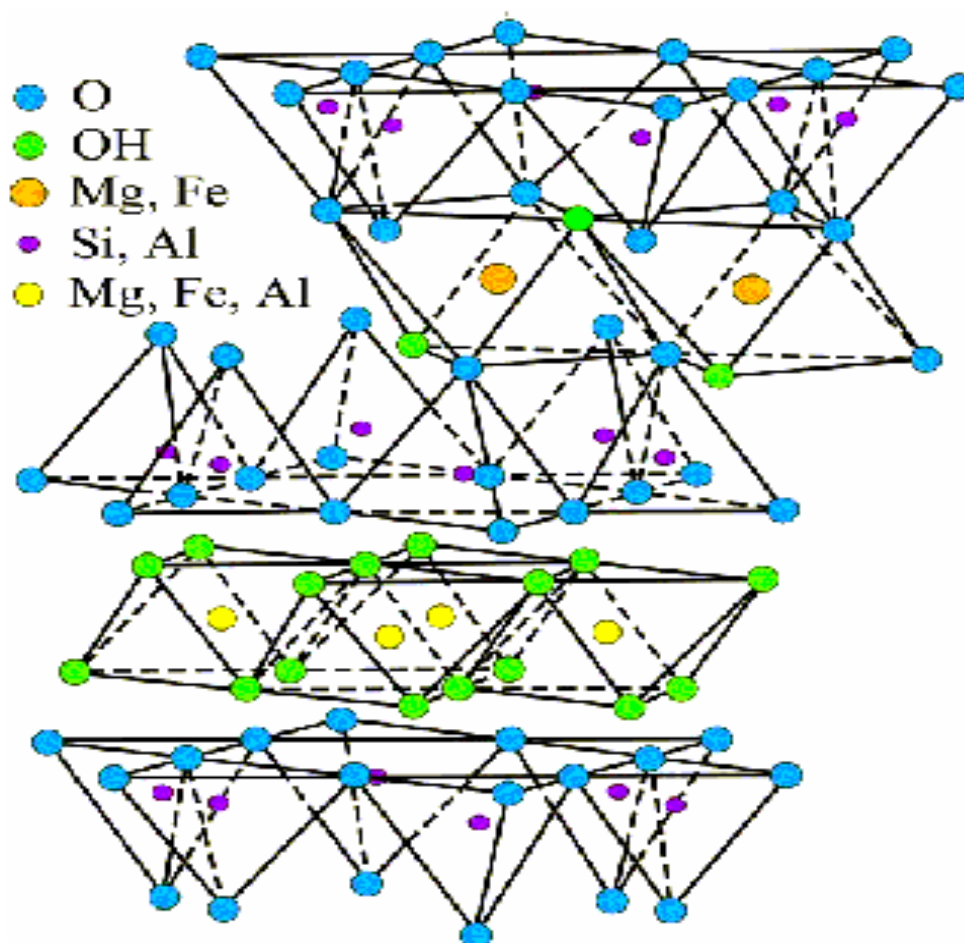
Segundo Biscaye, a comparação de picos (caulinita 3,58 Å, clorita 3,54 Å) é o que diferencia as caulinitas (BISCAYE, 1964). Portanto, apenas o aquecimento não permite diferenciar a caulinita da clorita, já que os picos de clorita <002>, <003> e <004> também desaparecem com esse tratamento. Sugerem-se a realização de tratamentos de saturação com diferentes solventes, por exemplo, desidratação da haloisita para distinguir a caulinita saturada com formolamida (SCAPIN, 2003); (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

#### 2.1.5 GRUPO DA CLORITA



A estrutura da clorita é formada por camadas (2:1), Figura 8, regulares de mica carregadas negativamente, alternadas por folhas octaédricas de brucita, carregadas positivamente (SANTOS, 1989). Neste grupo estão associados os minerais brunsvigita, chamosita, clinochlore, cookita, diabantita, nimita, pennantita, rapidolita, sheridanita e thuringita (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006).

Figura 8 – Representação da estrutura cristalina da clorita



Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

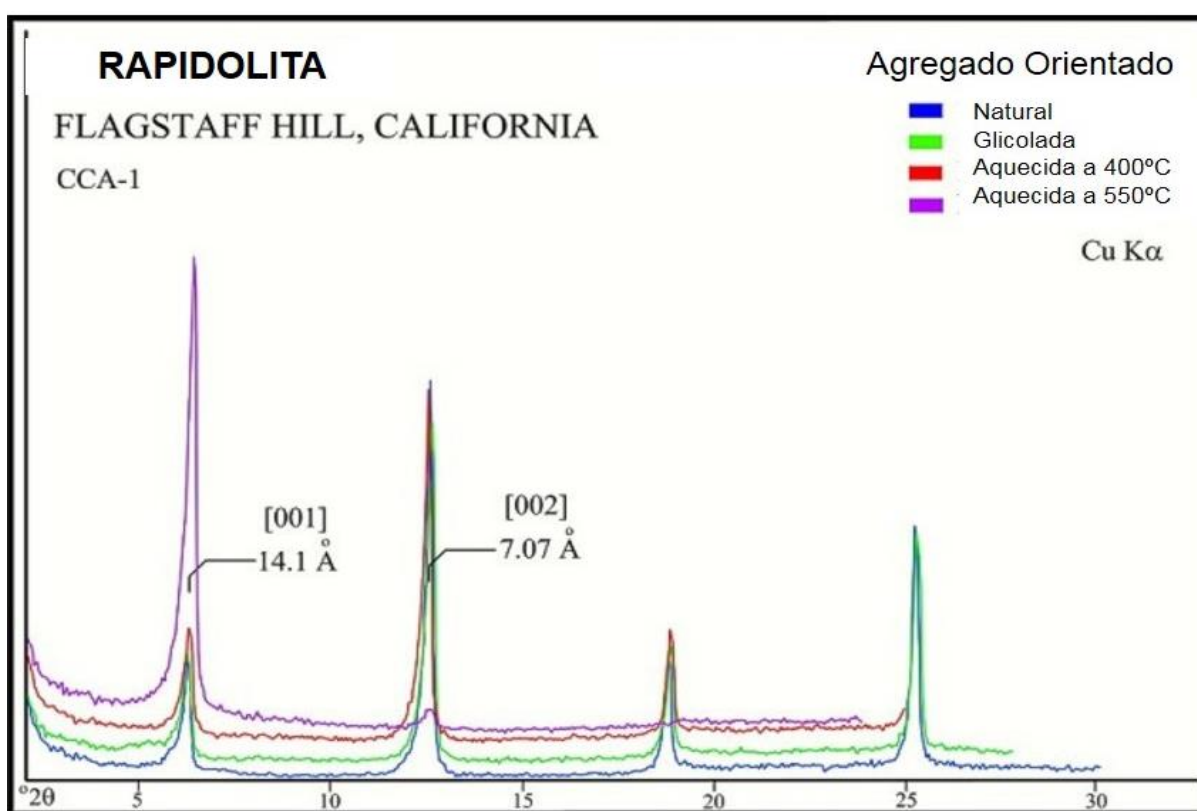
As principais diferenças entre esses minerais se dá no tipo e na quantidade de substituições que ocorrem dentro da camada de brucita e pelas posições tetraédricas e octaédricas das camadas de mica. A sua formação é a partir de rochas metamórficas e ígneas (produtos de alteração hidrotérmica de minerais ferro-mangânês) e sedimentos argilosos (SCAPIN, 2003).

Dependendo da espécie individual, as cloritas apresentam seus picos <001> entre 14 e 14,4 Å. As posições de pico não se alteram por saturação iônica, solvatação

com etilenoglicol ou aquecimento, entretanto, quando aquecidas a 500 °C, as suas intensidades de pico são alteradas (SCAPIN, 2003); (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

O difratograma DRX da rapidolita é mostrado na Figura 9 (radiação  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) natural, solvatada em etilenoglicol e aquecido a 400 e 550 °C, pode-se observar o aumento da intensidade do pico  $\langle 001 \rangle$  e a atenuação do  $\langle 002 \rangle$ , quando a amostra é aquecida a 550 °C (SCAPIN, 2003; U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

**Figura 9 - Difratograma da rapidolita natural, solvatado em etilenoglicol e aquecimento a 400 e 550 °C**



Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

Comumente o pico de clorita  $\langle 001 \rangle$  pode aumentar consideravelmente e os picos de ordens maiores ser notavelmente atenuados. Nas amostras de argilominerais, a clorita pode ser distinguida da caulinita por comparação dos picos (caulinita 3,58 Å e clorita 3,54 Å), da esmectita pela expansão (quando solvatada em etilenoglicol) e contração (quando em aquecimento a 400 °C) e da vermiculita pelo progressivo desaparecimento do pico  $\langle 001 \rangle$  durante os tratamentos de aquecimento (SCAPIN, 2003; U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).



### 2.1.6 GRUPO DA ESMECTITA

As argilas esmectitas são constituídas por um ou mais argilominerais que ditam suas propriedades físico-químicas e tecnológicas e por minerais suplementares (principalmente quartzo, feldspato e mica) que, em geral, não influenciam nas suas propriedades, atuando só como inertes ou enchimento (SANTOS, 1989).

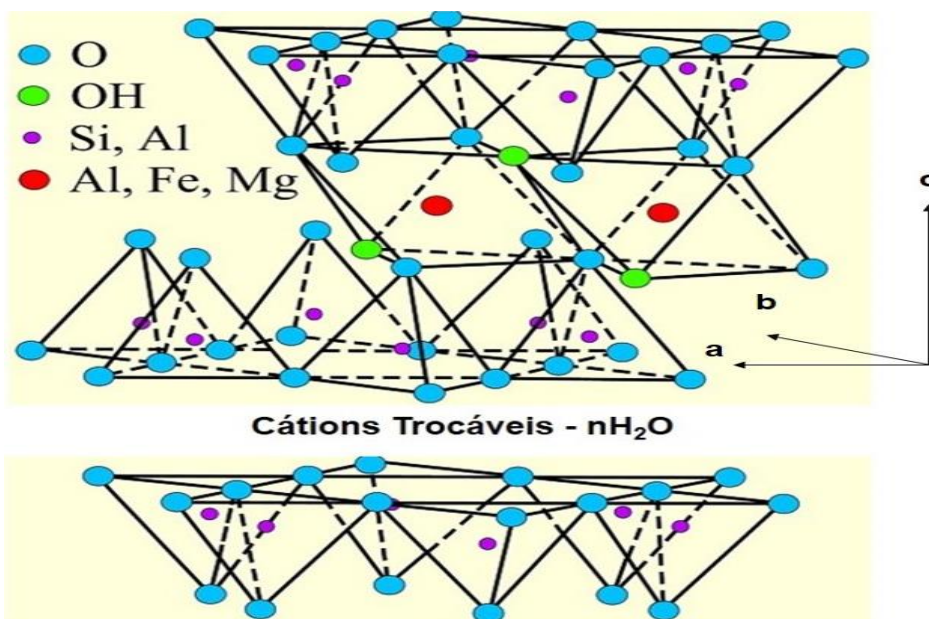
A origem desses minerais deve-se ao desgaste de rochas favorecidas por terrenos levemente alcalinos, baixo nível de escoamento (como ambiente marinho) e alto teor de silício e magnésio. Outros fatores que favorecem a sua formação são a disponibilidade de cálcio, baixa quantidade de potássio e pouca drenagem, uma vez que a água pode lixiviar íons livres (SCAPIN, 2003; U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

Estes argilominerais são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica de alumina hidratada, unidas entre si por oxigênio comum as folhas e dão origem as camadas 2:1, como está representado na Figura 10 (SANTOS, 1989).

Suas características específicas, como elevada área específica, capacidade de troca de cátions e propriedades de hidratação, conferem a esta família de argilominerais diversos interesses industriais e uma grande variedade de aplicações, dentre as quais se destacam a sua utilização em nanocompósitos, na indústria cerâmica, em formulação de cosméticos, no tratamento de rejeitos, na descontaminação de solos, na indústria como filtros, absorventes, retentores e componentes de fluídos de perfuração, entre outras (E. A. HILDEBRANDO et al., 2014).

Os minerais que pertencem a esse grupo incluem os dioctaédricos; montmorilonita, beidelita e nontronita e os minerais trioctaédricos, hectorita (rico em Li), saponita (rico em Mg) e sauconita (rico em Zn). A estrutura é formada por duas folhas tetraédricas e uma octaédrica com um alumínio central, (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006). Sua fórmula molecular é composta por  $Al_4Si_{8-7}O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$  ( $n$  = água intercamadas), podendo haver variações devido a substituições isomórficas no reticulado cristalino e nos cátions intercambiáveis (SANTOS, 1989).

Figura 10 – Representação da estrutura cristalina da esmectita



Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

Observa-se na Figura 10, que as folhas são contínuas nas direções **a** e **b**, apresentando ligações fracas e excelente grau de clivagem, o que permite a entrada de água e outras moléculas entre suas folhas, provocando a expansão na direção **c** (SANTOS, 1989).

Nesse tipo de estrutura, as folhas tetraédricas de camadas adjacentes mantêm átomos de oxigênio em posições opostas, enfraquecendo a ligação entre as camadas. Existe ainda, na superfície das camadas, devido à carga gerada pelas substituições isomórficas um potencial repulsivo. Em presença de água, a carga superficial e a hidratação dos cátions nas intercamadas contribuem para o aumento da distância entre as camadas (SANTOS, 1989).

A esmectita possui uma rede capaz de sofrer expansão, na qual as superfícies das camadas estão disponíveis para a hidratação e troca de cátions. A camada possui uma carga permanente que varia entre 0,2 e 0,6 por unidade de célula. A carga é o resultado da carga elétrica carregada por um único próton ou a carga elétrica carregada por um único elétron. Esta carga é a razão das moléculas estarem empilhadas na direção "**c**", formando a rede cristalina (SANTOS, 1989).

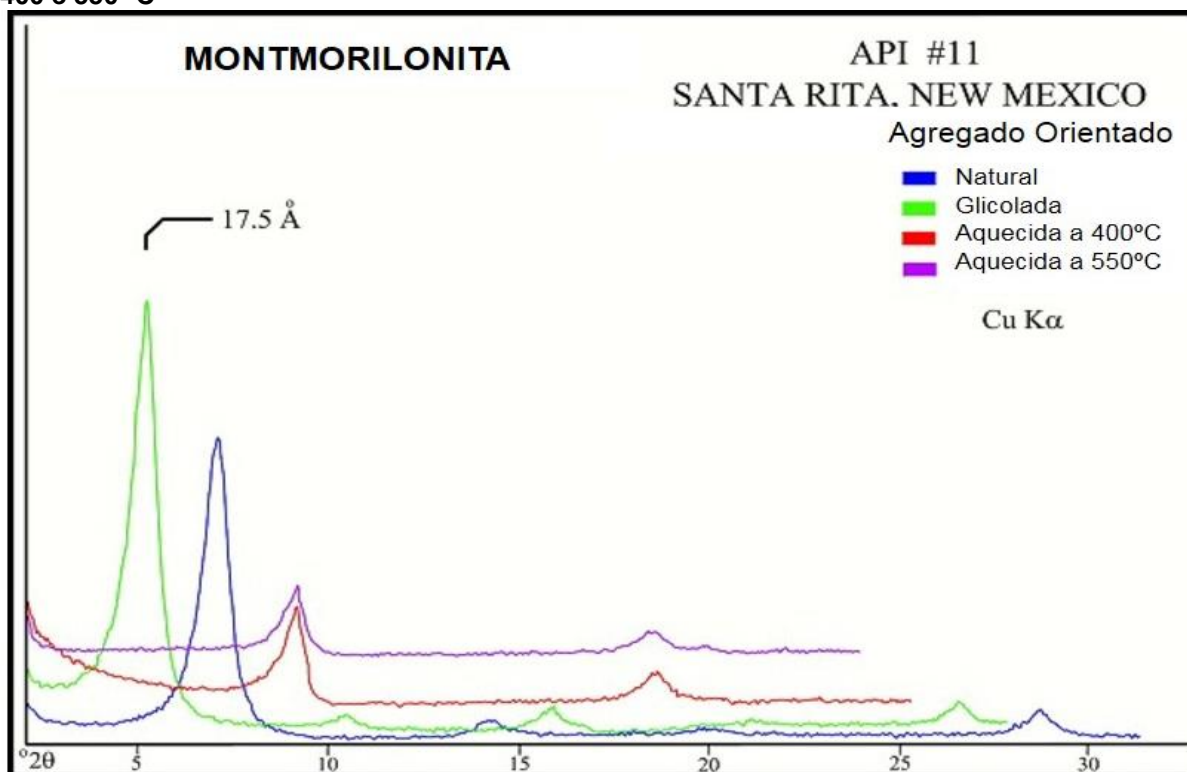
Com o crescimento da utilização desses materiais em diversas áreas tecnológicas é de extrema relevância a identificação e classificação desses minerais. A difração de raios X é a técnica mais indicada nas determinações das fases cristalinas dos minerais 2:1 segundo sua disposição estrutural (fases cristalinas), pois

baseia-se nas reflexões basais <001> a 14Å, que varia com a umidade, exposições a certas moléculas orgânicas, tratamentos por temperatura e troca de cátions (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

Segundo a literatura, quando saturadas com etilenoglicol, a reflexão <001> expande-se para ~17Å, ou aquecidas a 400 °C, a reflexão <001> se contrai para ~10 Å, com a diminuição da intensidade (a diminuição da intensidade está relacionada à quantidade de troca catiônica e do tipo da esmectita). Isto é mostrado nas Figura 11,12 e 13 para a montmorilonita, a nontronita e a saponita (radiação Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) (SCAPIN, 2003; U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

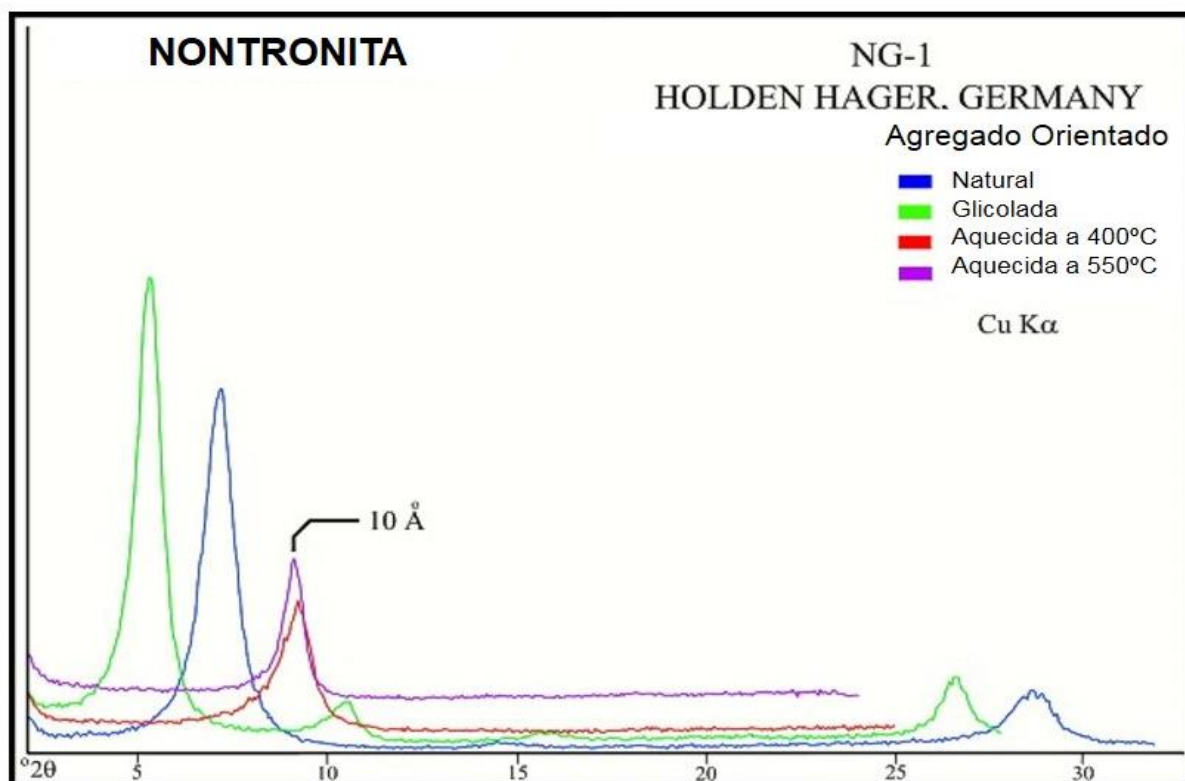
Ainda, as esmectitas isoladas podem ser diferenciadas por picos de ordem superior ou pela saturação por cátions, por exemplo, as esmectitas dioctaédricas apresentam reflexão <060> em 1,50 - 1,52Å, enquanto que as trioctaédricas em 1,53 - 1,54 Å. É importante ressaltar que a saturação por cátion de lítio pode ser usada para diferenciar montmorilonita de beidelita (SCAPIN, 2003; U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

**Figura 11 - Difratograma da montmorilonita natural, solvatado em etileno glicol e aquecimento a 400 e 550 °C**



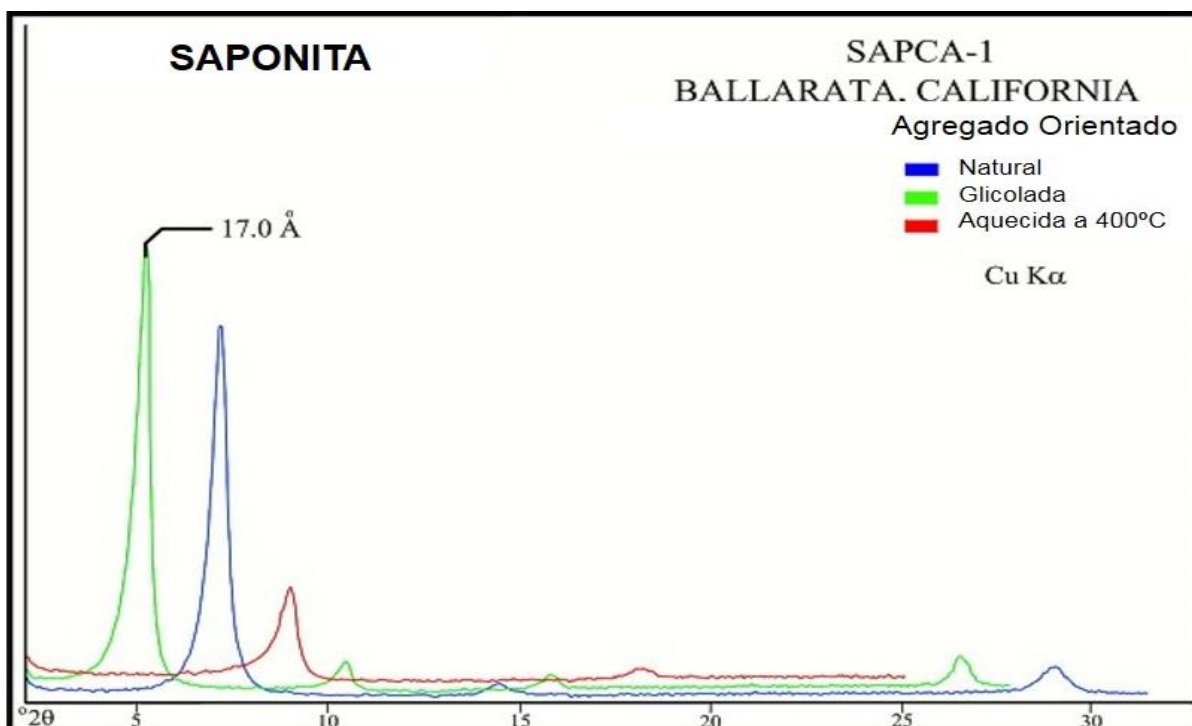
Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

Figura 12 - Difratoograma da nontronita natural, solvatado em etilenoglicol e aquecimento a 400 e 550 °C



Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

Figura 13 - Difratoograma da saponita natural, solvatado em etilenoglicol e aquecimento a 400 °C



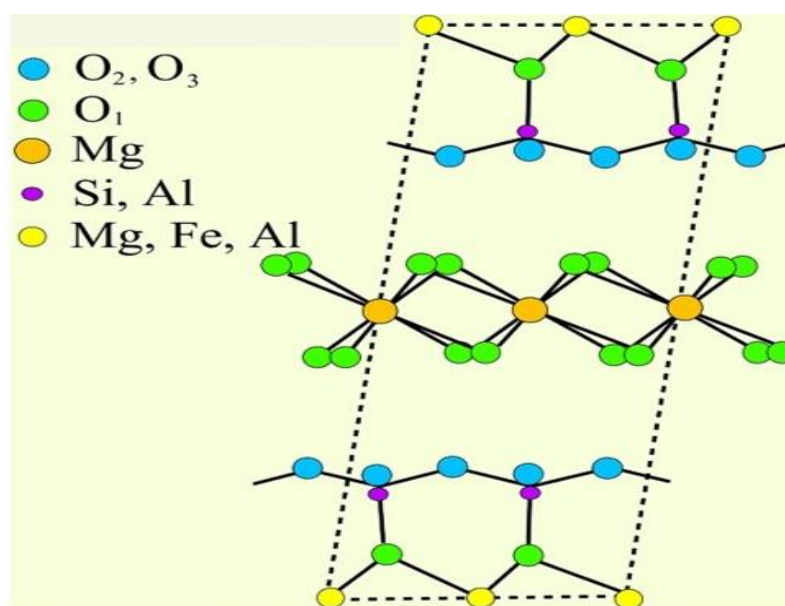
Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

## 2.1.7 GRUPO DA VERMICULITA

A vermiculita,  $(\text{Mg}, \text{Fe})_3 [(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , é um aluminossilicato hidratado de ferro e de magnésio, pertencente à família dos filossilicatos, que possui estrutura cristalina micácea em camadas, com cátions trocáveis nas posições intercamadas (FRANÇA; UGARTE; SILVA, 2008). Esses argilominerais são formados a partir de sedimentos, pela alteração dos minerais do grupo das micas (biotita e clorita para vermiculita trioctaédrica e moscovita para vermiculita dioctaédrica) (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

Constitui um membro importante do grupo dos argilominerais trifórmicos, na qual a sua célula unitária está formada por um empilhamento 2:1, isto é, duas folhas de tetraedros de silício tetracoordenados e uma folha de octaedro de alumínio hexacoordenados entre si. Os grupos tetraédricos e octaédricos estão construídos por íons oxigênio e íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions, principalmente  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  nos grupos tetraédricos e  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  nos grupos octaédricos (SANTOS, 1989). Na Figura 14 é mostrada a estrutura cristalina da vermiculita.

**Figura 14 - Representação da estrutura cristalina da vermiculita, projeção do plano X, Z**



Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

As vermiculitas trioctaédricas são encontradas na forma de grandes placas e são conhecidas como macrovermiculitas, por outro lado, as dioctaédricas ou microvermiculitas são encontradas em pequenas dimensões na ordem de micrômetros de diâmetro (SANTOS, 1989).

As três posições octaédricas não costumam estar totalmente preenchidas, e também o magnésio octaédrico pode estar parcialmente substituído por  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , a vermiculita apresenta um excesso de carga negativa vinda do grupo  $\text{AlO}_4^-$ , devido as substituições de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na folha tetraédrica numa relação Al/Si de 1:2 e 1:3 (FRANÇA; UGARTE; SILVA, 2008; SANTOS, 1989).

Os cátions intercamladas neutralizantes estão rodeados de certa quantidade de moléculas de água, que variam dependendo do estado de hidratação. Um cátion de uma vermiculita completamente hidratada pode estar rodeado de até 16 moléculas de água, os cátions que ocorrem na natureza são predominantemente  $\text{Mg}^{2+}$ , podendo ocorrer também cátions de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Esse argilomineral, apresenta uma particularidade é que quando aquecido a 800 – 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 de sua estrutura. Esse fenômeno é chamado de esfoliação e confere a vermiculita expandida, algumas propriedades como baixa densidade, com valores na faixa entre 0,15 a 0,25 g/cm<sup>3</sup>, área superficial específica elevada e carga superficial negativa, seja adsorvente/absorvente e com capacidade de troca catiônica elevada (100 a 130 meq/100g), tendo o potássio e o magnésio como principais cátions intercambiáveis (FRANÇA; UGARTE; SILVA, 2008).

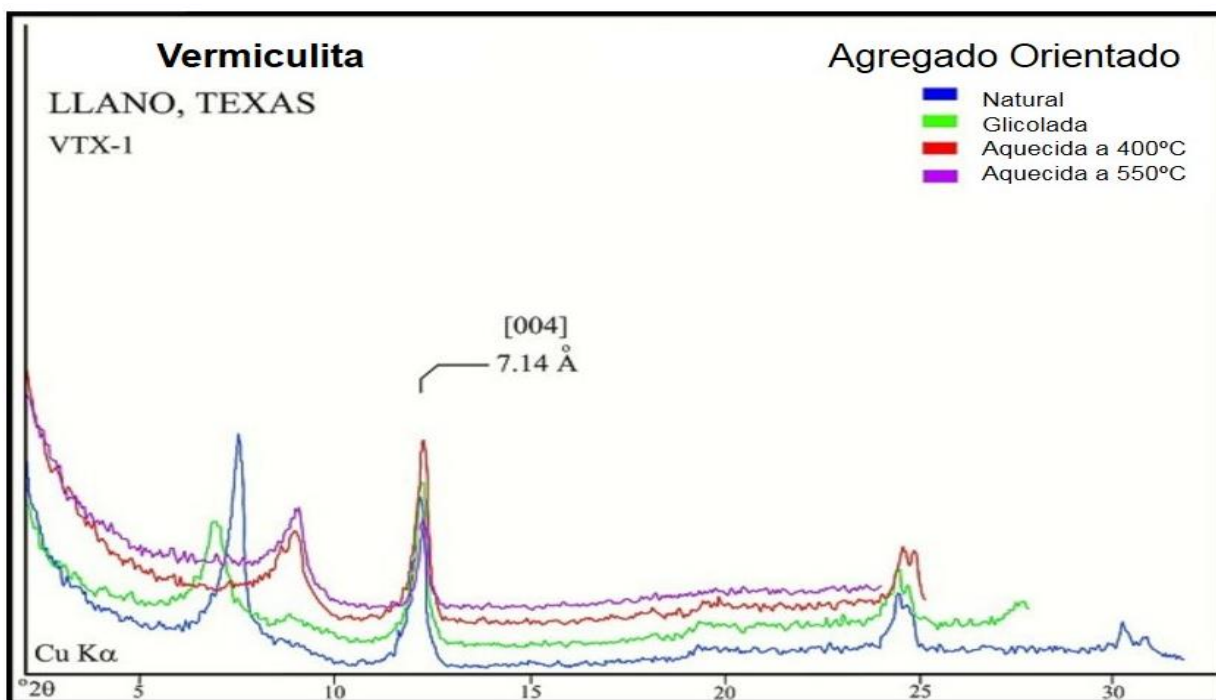
Em geral, a aplicação da vermiculita em cada uso específico depende da sua granulometria e pureza. Aquelas com granulometria mais fina são aplicadas na produção de manufaturados para a construção civil, além de utilizadas como carreadoras na produção de fertilizantes e de alimentos para animais. As de granulometria mais grossa são utilizadas para fins de horticultura, cultivo e germinação de sementes, dentre outros (FRANÇA; UGARTE; SILVA, 2008).

Contudo, a identificação da vermiculita é problemática em virtude da variação de suas características. A dioctaédrica apresenta um pico <001> a 14Å, que não se expande quando solvatada com etilenoglicol. Quando aquecida a 400 °C, ocorre uma contração para ~12Å e a 550 °C para ~11Å. Já, a trioctaédrica, aquecida a 400 °C, apresenta um pico <001> a 14Å, que se desloca para ~10Å e nenhuma mudança ocorre quando aquecida a 550 °C (SCAPIN, 2003; U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

Ainda, podem ser diferenciadas pelas reflexões (060) (1,50 Å e 1,52 – 1,54 Å), respectivamente. Na Figura 15 é possível observar no difratograma da vermiculita

(radiação Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) natural, solvatada em etilenoglicol, saturada com magnésio e potássio (aquecida a 500 °C) e o padrão obtido. É importante ressaltar que quando é aquecida a 500 °C, ocorre a diminuição de intensidade na amostra glicolada, o desaparecimento de todas as fases na amostra saturada com magnésio e a contração do pico <001> de 14,37 Å para 9,99 Å na amostra saturada com potássio (SCAPIN, 2003; U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

**Figura 15 - Difratoograma da vermiculita natural, solvatada em etilenoglicol e aquecimento a 400 e 550 °C**



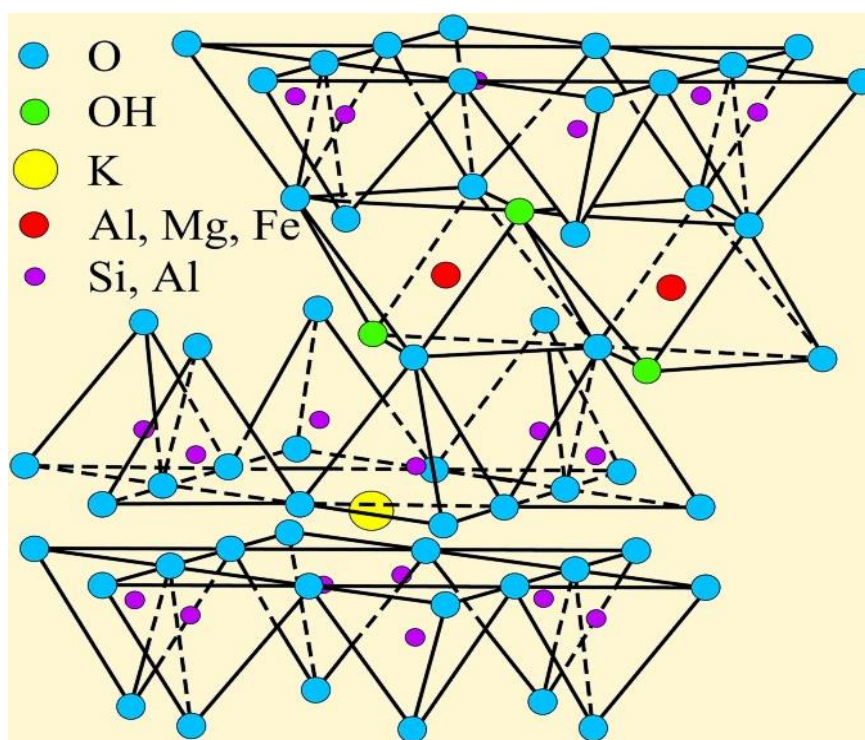
Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

### 2.1.8 GRUPO DA ILITA

As ilitas,  $\text{Al}_2 [(\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10}(\text{OH})_2]$  pertencem ao grupo das micas e apresentam uma estrutura similar a moscovita, constituída por duas folhas interna tetragonal de sílica, com uma folha central octaédrica. Ainda, possui maior teor de silício, magnésio, ferro, e água e menor de alumínio e potássio no espaço de intercadas, que a moscovita. Sua variabilidade de empilhamento está associada com as força intercadas, que é baixa, em razão da presença de alguns cátions (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006; SANTOS, 1989). Na Figura 16 é mostrada a estrutura cristalina da ilita.



Figura 16 – Representação da estrutura cristalina da illita



Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

O grupo da illita é formado pela erosão de silicatos (principalmente por feldspato), pela alteração de outros minerais argilosos e degradação da moscovita, favorecida por condições alcalina e alta concentração de alumínio e potássio (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

Devido à forte ligação iônica gerada pelos íons  $K^+$  entre as camadas estruturais, a illita, não apresenta expansibilidade intracristalina. Sendo esta, a principal diferença entre a mesma e a montmorilonita. Apesar disto, na montmorilonita  $K^+$  ocorre expansibilidade intracristalina pelo número menor de íons potássio e pela carga negativa estar localizada na folha octaédrica, e por isso, a maior distância dos íons  $K^+$ , originando forças eletrostáticas mais fracas (PEREIRA, 2004; SANTOS, 1989).

Ainda em comparação com a montmorilonita, a illita, possui maior carga elétrica negativa por unidade de superfície, e a carga negativa da illita está localizada na folha tetraédrica. Ao contrário, na montmorilonita a carga está mais concentrada na folha octaédrica (PEREIRA, 2004).

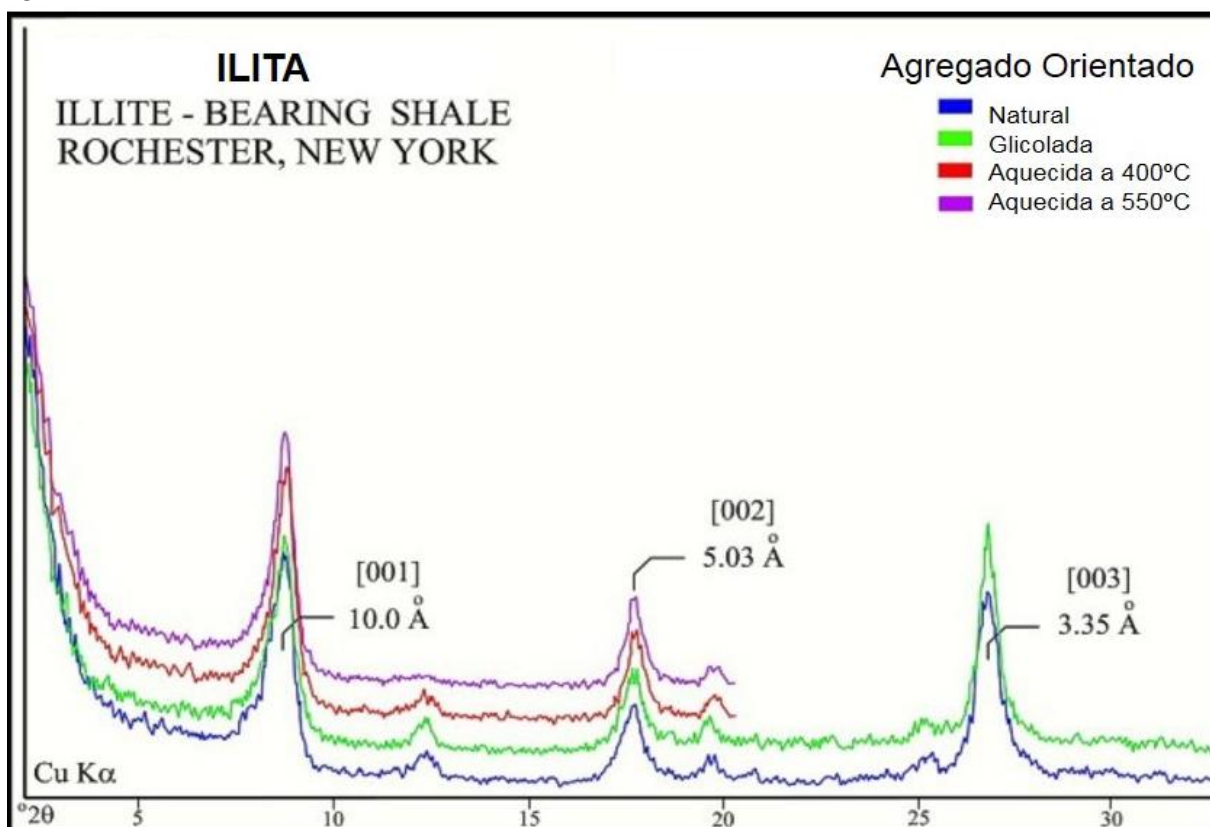
Assim, as forças estruturais intercamadas na illita são mais fortes e a água e outros líquidos polares dificilmente podem penetrar entre aquelas camadas. A illita somente manifesta sensibilidade a água em condições de extrema degradação, e esta



ocorre devido à perda de íons  $K^+$  das arestas expostas da partícula, tornando-a muito plástica. A capacidade de troca de cátions do grupo é da ordem de 10 - 40 meq/100g (PEREIRA, 2004; SANTOS, 1989).

Na Figura 17, é mostrado o difratograma da illita (radiação  $Cu K\alpha$ ,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), natural, solvatada em etileno glicol e aquecida a 400 e 550 °C. Pode-se observar que os tratamentos aplicados não alteram as reflexões  $\langle 001 \rangle$  e  $\langle 003 \rangle$  (SCAPIN, 2003; U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

Figura 17 - Difratograma da illita natural, solvatado em etilenoglicol e aquecimento a 400 e 550 °C



Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

Deste modo, a caracterização dos argilominerais são de grande relevância e a difração de raios X é a melhor maneira de identificar a composição dos mesmos. O que é importante ressaltar no grupo da illita, a partir da análise de difração de raio X, a sua caracterização advém de picos intensos  $\langle 001 \rangle$  a 10Å e  $\langle 003 \rangle$  a 3.3Å, que permanecem inalterados, pela solvatação em etilenoglicol, saturação por potássio e aquecimento a 550 °C.

### 2.1.9 SAPIOLITA E PALIGORSKITA

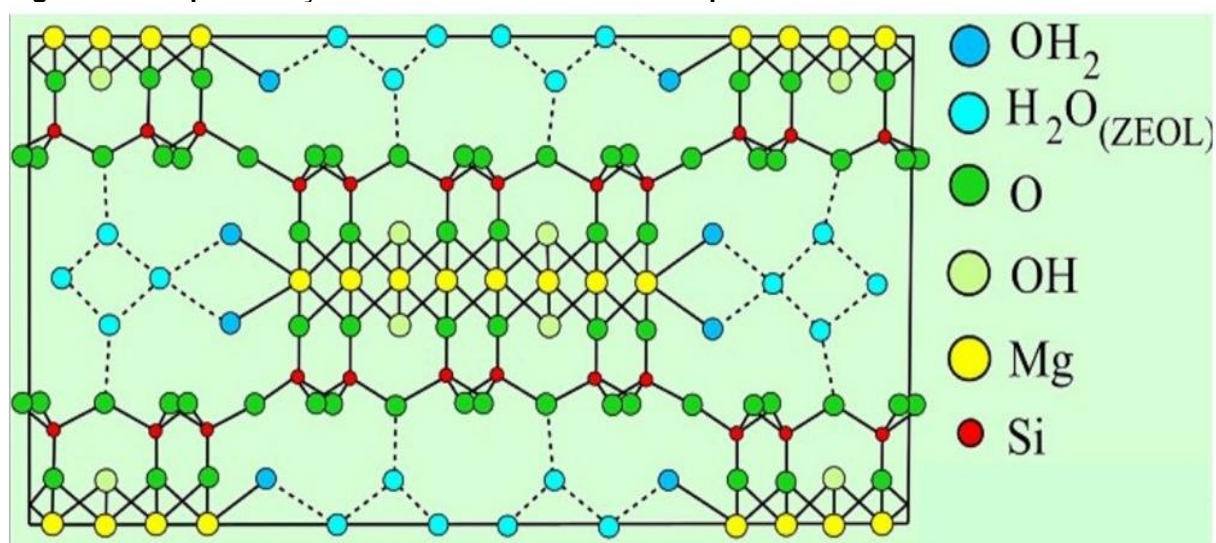
Em meio aos diferentes tipos de argilominerais existentes, alguns apresentam características especiais, como as argilas fibrosas, constituídas por paligorskita e sapiolita. Embora, paligorskita seja o termo determinado pelo Comitê Internacional de Nomenclatura como preferível para essa argila, o comércio e alguns produtores continuam a utilizar o termo Atapulgita (VIEIRA COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

A sapiolita e paligorskita apresentam a morfologia fibrosa ou lisa, constituídas de magnésio e silicatos, sendo a última com a maior diversidade em sua estrutura e com menor teor de magnésio e maior de alumínio (BERGAYA; LAGALY, 2006; SANTOS, 1989).

As estruturas desses minerais são similares, estrutura cristalina 2:1, a qual consiste de duas camadas de tetraedros de sílica periodicamente invertidos ligada por camada octaédrica. Cada camada tetraédrica apresenta inversão de 180° a cada sequência de quatro ou seis tetraedros de  $\text{SiO}_4$  (FRANÇA; UGARTE; SILVA, 2008).

Essa estrutura leva a formação de canais que se estendem por toda direção longitudinal da fibra, os quais possuem os cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis, zeólita hidratada e moléculas de água, ligadas pelas extremidades das folhas (MURRAY, 2007; VIEIRA COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007). Nas Figuras 18 e 19 são mostradas as estruturas da sapiolita e paligorskita.

**Figura 18 – Representação da estrutura cristalina da sapiolita**

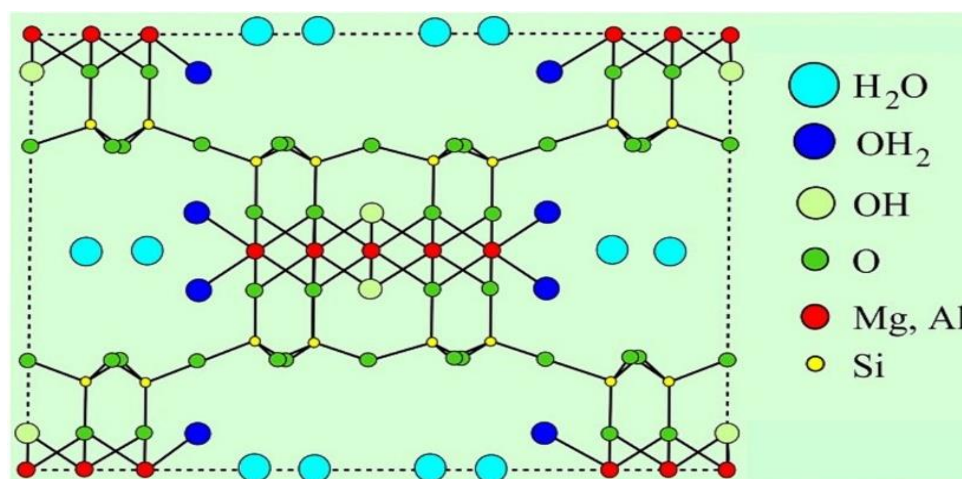


Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

Dentre as principais diferenças entre as argilas fibrosas estão: a composição

química e o comprimento dos canais das fibras. Paligorskita é um silicato de magnésio hidratado com fórmula química  $R_5Si_8O_{20}(OH_2)(OH)_4 \cdot 4H_2O$ , onde R é o cátion octaédrico (normalmente  $Mg^{2+}$  com substituição parcial por  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou  $Fe^{2+}$ ) e a seção reta de seu canal apresenta dimensões de 0,37 x 0,64 nm (FRANÇA; UGARTE; SILVA, 2008; MURRAY, 2007).

**Figura 19 - Representação da estrutura cristalina da paligorskita**



Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

Já a saponita é também um silicato de magnésio hidratado, contudo, seu cátion octaédrico é o  $Mg^{2+}$ . Sua fórmula química é  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 2H_2O$  e a seção reta de seus canais apresenta dimensões de 0,37 x 1,06 nm (FRANÇA; UGARTE; SILVA, 2008).

Em relação a percentagem de água na saponita e paligorskita depende da umidade localizada nos canais, e sua perda é reversível e não ocorre modificação na célula unitária na temperatura de 380 °C (saponita) e 350 °C (paligorskita). Acima destas temperaturas, não existe mais água estrutural e os argilominerais se transformam na forma anidra, na faixa de temperatura de 650-680 °C. As propriedades físico-químicas da paligorskita são as mesmas da saponita, embora menos pronunciadas (FRANÇA; UGARTE; SILVA, 2008).

Esses argilominerais, por serem naturais, podem não apenas ter agregados como carbonatos, quartzo, mica, esmectitas e feldspatos, mas também, impurezas nos canais estruturais. Ainda, requerem condição alcalina, altos teores de silício e magnésio para se estabilizarem e estão associadas a baixas latitudes e climas semiáridos (SCAPIN, 2003).

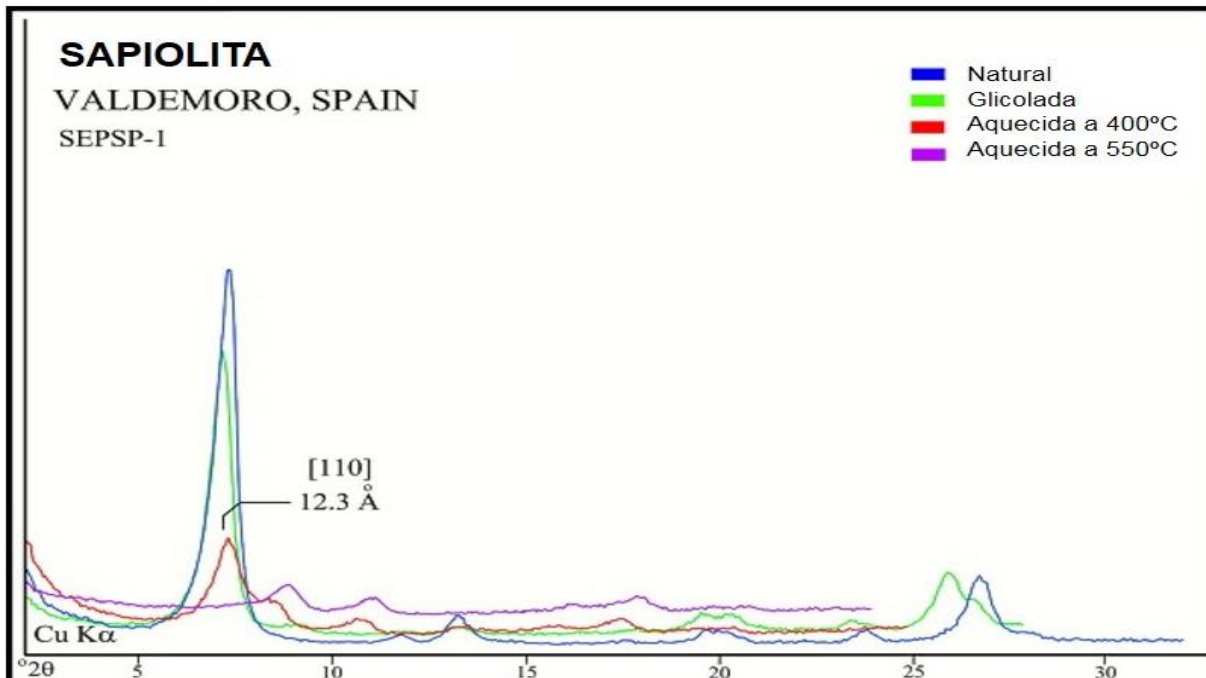
Os maiores depósitos foram formados em mares e lagos, por sedimentos

químicos, reconstituição de esmectitas, alterações hidrotérmicas de materiais vulcânicos e calcários pela cristalização direta. Em virtude de suas propriedades de absorção, a saponita e paligorskita são utilizadas comercialmente como filtros, agentes clarificantes e na reciclagem de lubrificantes (SCAPIN, 2003).

As fibras naturais da saponita e paligorskita evitam a formação de agregados orientados, o que aumenta a intensidade das reflexões  $\langle 001 \rangle$  e  $\langle 011 \rangle$ . Na Figura 20 é mostrado o difratograma da saponita (radiação Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), natural, solvatado em etilenoglicol e aquecido a 400 e 550 °C, é observado o pico  $\langle 110 \rangle$  a 12,3Å (SCAPIN, 2003; U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

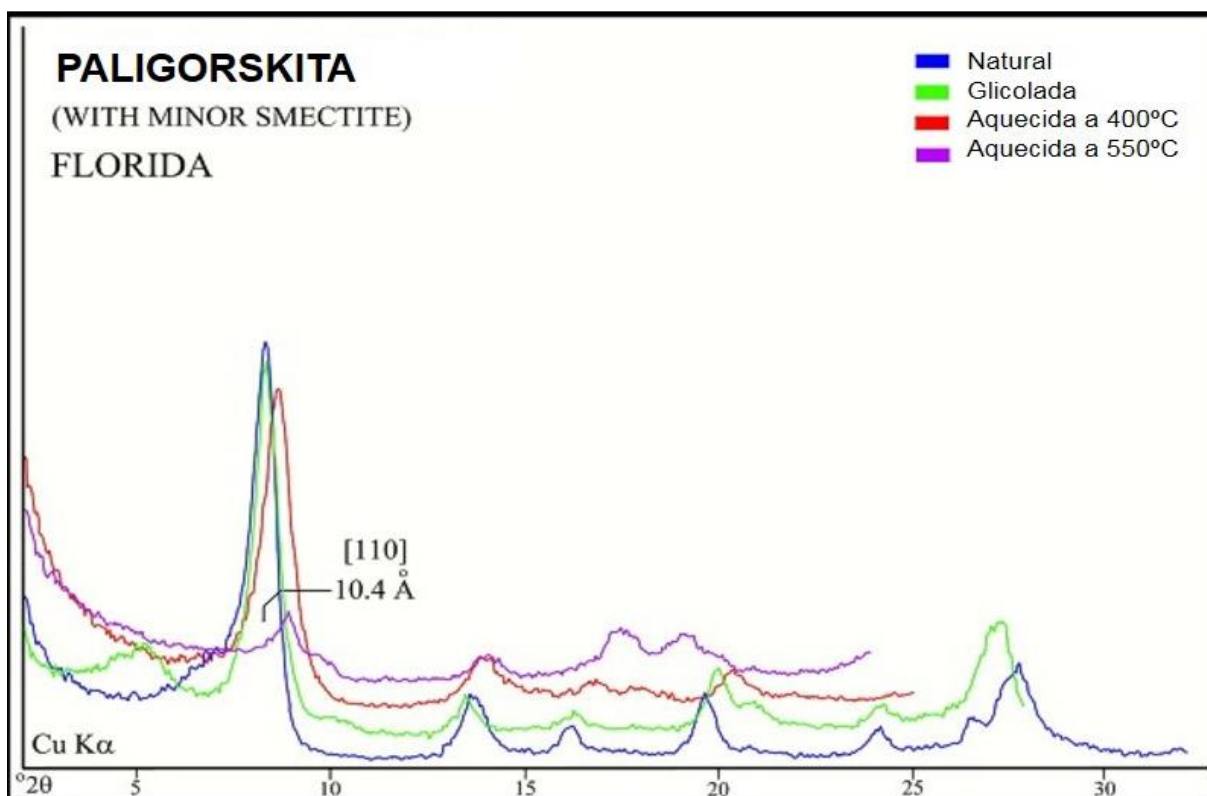
Na Figura 21 é mostrado o difratograma da paligorskita (radiação Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), natural, solvatado em etilenoglicol e aquecido a 400 e 550 °C, é observado o pico  $\langle 110 \rangle$  a 10,4 Å. Estes picos são inalterados pela solvatação em etilenoglicol, mas o aquecimento acima de 400 °C, reduz suas intensidades. O aquecimento acima de 550 °C, elimina completamente o pico  $\langle 011 \rangle$  e novos picos para a saponita surgem em 10,4 e 8,2 Å (SCAPIN, 2003; U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

**Figura 20 - Difratograma da saponita, natural, solvatado em etilenoglicol e aquecimento a 400 e 550 °C**



Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

Figura 21 - Difratoograma da paligorskita, natural, solvatado em etilenoglicol e aquecimento a 400 e 550 °C



Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

## 2.2 ARGILAS DE CAMADAS MISTAS

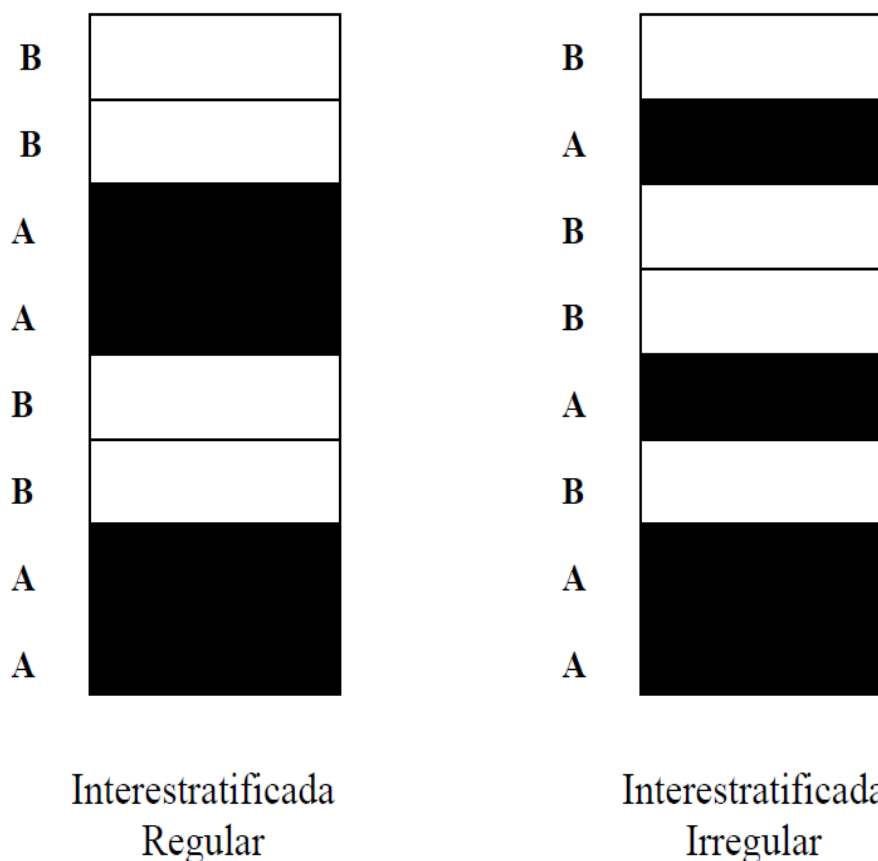
Os minerais argilosos de camadas mistas são formados através do empilhamento de diferentes tipos de argilominerais. A mistura ou interestratificação pode ser regular (ordenado ou segregado) ou ao acaso. Normalmente as argilas de camadas mistas incluem: illita-vermiculita, illita-esmectita, clorita-vermiculita (corrensite), clorita-esmectita e caulinita-esmectita.

As argilas interestratificadas são formadas pela remoção ou substituição de cátions ( $K^+$ ), provocadas por intempéries. As alterações hidrotérmicas ou a remoção de hidroxilas intercamadas representam, em alguns casos, o estágio intermediário de expansão e contração ou vice versa (SCAPIN, 2003).

Quando o empilhamento é regular a composição é facilmente determinável por difração de raios X com tratamento térmicos e químicos adequados. No caso do empilhamento aleatório, a identificação do tipo das camadas estruturais componentes

é bem mais difícil. Os interestratificados regulares e irregulares constituídos com 2 camadas estruturais do tipo básicas, designadas por A e B, são apresentados esquematicamente Figura 22.

**Figura 22 – Representação das camadas estruturais das argilas interestratificada**



**Fonte: Adaptado de (GOMES, 1986).**

A estrutura dos interestratificados regulares tem organização periódica própria das espécies minerais reais e, portanto, tais estruturas são designadas por nomes específicos, tais como: rectorita, sudoita, corrensita, etc.

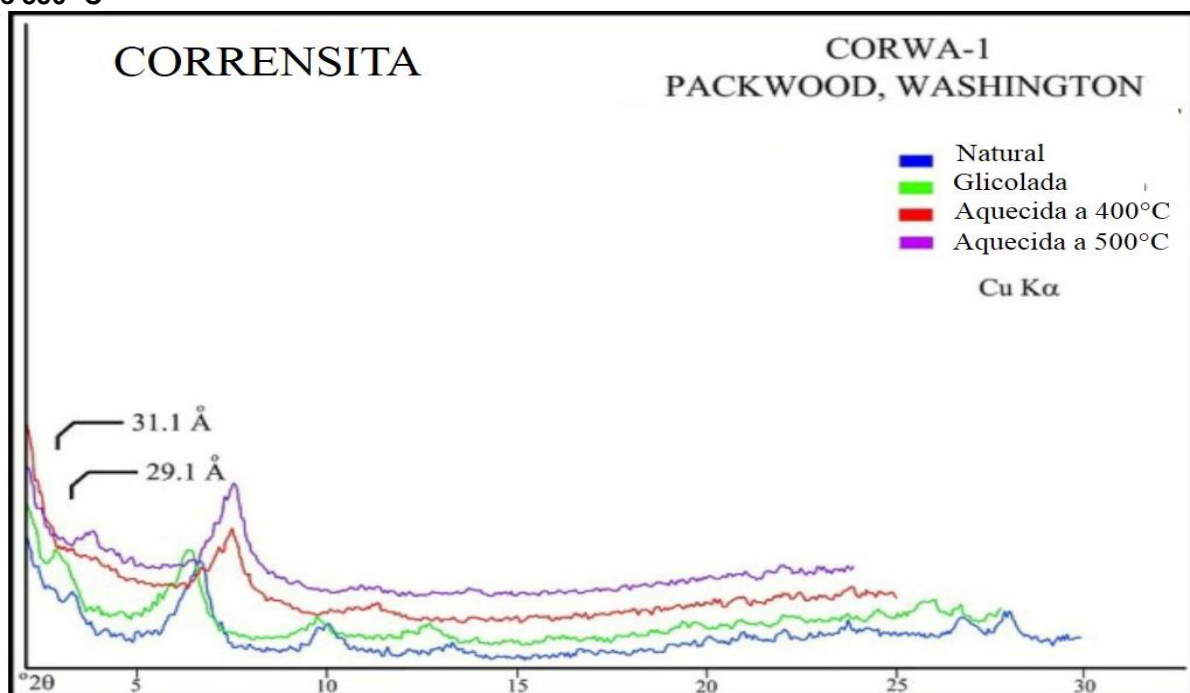
Na nomenclatura dos interestratificados irregulares intervêm os nomes ou as iniciais dos nomes das espécies minerais identificadas como intervenientes na sua organização, escrevendo-se então em primeiro lugar a mais participativa, por exemplo, a seguir no caso de duas estruturas em que participam apenas dois tipos de camadas estruturais: ilita – montmorilonita ou I – M e ilita – vermiculita ou I – V.

As estruturas interestratificadas regulares são identificadas por reflexão basal  $\langle 001 \rangle$ , com a correspondente soma das distâncias interplanares dos componentes individuais. Por exemplo: ilita-esmectita interestratificada regularmente, quando



saturada com magnésio e glicolada, pode ser identificada por um pico de difração <001> a ~27 Å, correspondendo à illita (10 Å) e esmectita (17 Å), respectivamente. As estruturas interestratificadas randômicas, por exemplo: illita-clorita, identificadas pelos picos de difração <001> entre 10 e 14 Å (SCAPIN, 2003). Na Figura 23 é mostrado o difratograma da corrensitita natural, glicolada e aquecida a 400 °C e 500 °C.

**Figura 23 - Difratograma da corrensitita, natural, solvatado em etilenoglicol e aquecimento a 400 e 550 °C**



Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

### 2.3 PRODUÇÃO DE RAIOS X

A descoberta dos raios X ocorreu no final do século XIX, a partir de experimentos com os tubos de raios catódicos. Um tubo de vidro ligado a uma bomba de vácuo foram os equipamentos utilizados no experimento, no qual era aplicada uma diferença de potencial entre dois terminais opostos gerando uma corrente elétrica dentro do tubo (CULLITY, 1956; OLIVEIRA, 2008).

O fluxo de elétrons gerado no tubo, chamado raios catódicos, foi estudado em 1894 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen e em 1895, observou a radiação que chamaria de raios X, devido a sua natureza desconhecida. Sua descoberta espalhou-se rapidamente e a sua principal aplicação, a radiografia, passou a ser

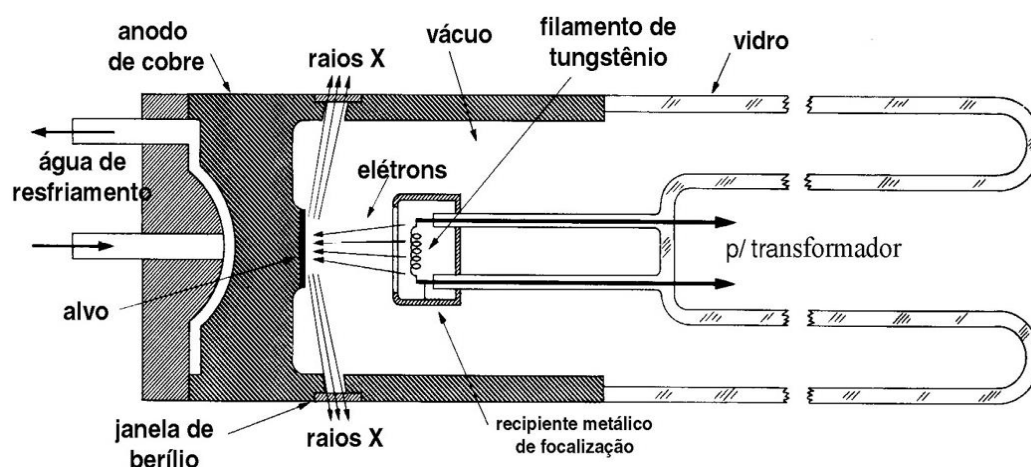
utilizada na área médica e mais tarde na indústria. Em 1901, devido a sua descoberta, Roentgen recebeu o primeiro prêmio Nobel de Física (OLIVEIRA, 2008).

Em geral, define-se raios X como a radiação eletromagnética de alta energia que tem origem na eletrosfera ou no freamento de partículas carregada no campo eletromagnético do núcleo atômico ou dos elétrons (LUIZ TAUHATA et al, 2013).

Os raios X podem ser gerados artificialmente, esses raios são originados em tubos de vidro sob vácuo. Inserido ao tubo, conforme ilustrado na Figura 24, um filamento de tungstênio (W) é utilizado como cátodo, o qual é submetido a uma diferença de potencial gerando uma corrente elétrica de feixe de elétrons acelerados em direção a um ânodo metálico (OLIVEIRA, 2008).

O aquecimento do filamento emite elétrons que são acelerados na direção do alvo (ânodo metálico). Os átomos do alvo metálico absorvem a energia dos elétrons e reemitem essa energia como raios X. Os raios X que são produzidos no alvo escapam do tubo através de uma janela, que pode ser construída de vidro ou berílio metálico (OLIVEIRA, 2008; U S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

**Figura 24 - Representação esquemática de um tubo de raios X**



Fonte: Adaptado de (CULLITY, 1956).

## 2.4 ESPECTRO DE RAIOS X

Quando há interação de partículas carregadas, principalmente elétrons, com o campo elétrico dos núcleos de número atômico elevado ou com a eletrosfera, ocorre a redução da energia cinética e mudança de direção, emitindo uma diferença de



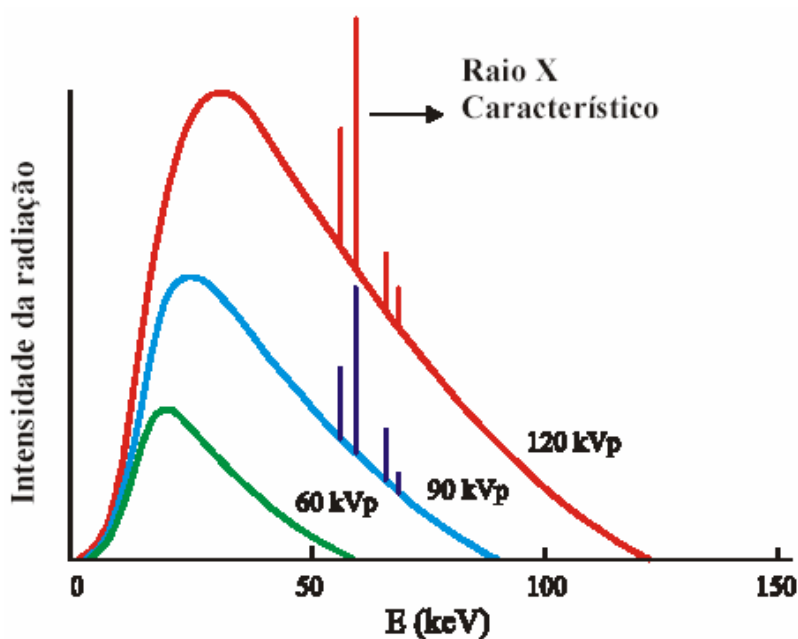
energia sob a forma de ondas eletromagnéticas, denominadas raios X de freamento (OLIVEIRA, 2008).

Os raios X, dependem fundamentalmente da energia da partícula incidente. A energia e a intensidade de interação da partícula incidente com o núcleo e de seu ângulo de saída, influencia diretamente no processo de produção dos raios X, podendo, variar de zero a um valor máximo, sendo contínuo seu espectro em energia (OLIVEIRA, 2008).

Na produção de raios X são produzidos também raios X característicos referentes ao material com o qual a radiação está interagindo. Esses raios X recebem essa denominação, pois os fótons emitidos são monoenergéticos e revelam detalhes da estrutura eletrônica do elemento químico e assim sua energia e intensidade permitem a identificação do elemento de origem (OLIVEIRA, 2008).

Os raios X característicos são dependentes dos níveis de energia da eletrosfera e seu espectro de distribuição em energia, dessa forma, é discreto. O espectro em energia de raios X aparece com distribuições contínuas, referente aos raios X de freamento e picos destacados referentes aos raios X característicos, como pode ser visto na Figura 25 (OLIVEIRA, 2008).

**Figura 25 - Espectro de distribuição em energia de raios X de um tubo de raios X com anodo de tungstênio**



Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA, 2008).

## 2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

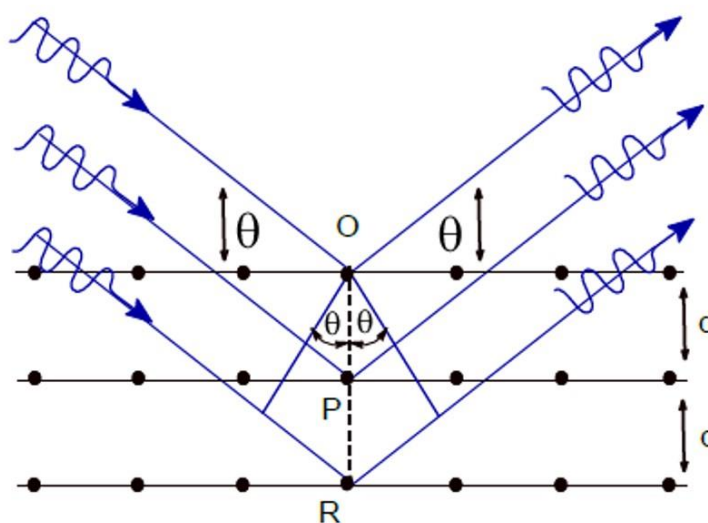
A Difractometria de raios X (DRX) é uma técnica de caracterização de estruturas cristalinas bastante difundida e largamente utilizada. Para caracterização de argilominerais é a técnica mais indicada, pois permite a identificação rápida dos minerais comumente presentes em argilas, como por exemplo, o quartzo, feldspato e outros são facilmente detectados (ALBERS et al., 2002).

A difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética e a matéria ordenada. A incidência de raios X sobre um átomo provoca o espalhamento da radiação em todas as direções. A interferência construtiva dos raios X espalhados, provenientes de vários átomos, caracteriza a difração.

Essa condição é estabelecida segundo a Lei de Bragg, a qual institui a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina). Na Figura 26 é ilustrada a equação de Bragg onde a radiação ao incidir num cristal num ângulo ( $\theta$ ), o espalhamento ocorre como um resultado da interação da radiação com átomos localizados em O, P e R (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2009). A Lei de Bragg é expressa pela Equação 1 a seguir.

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

**Figura 26 - Ilustração do fenômeno de difração de raios X segundo a Lei de Bragg**

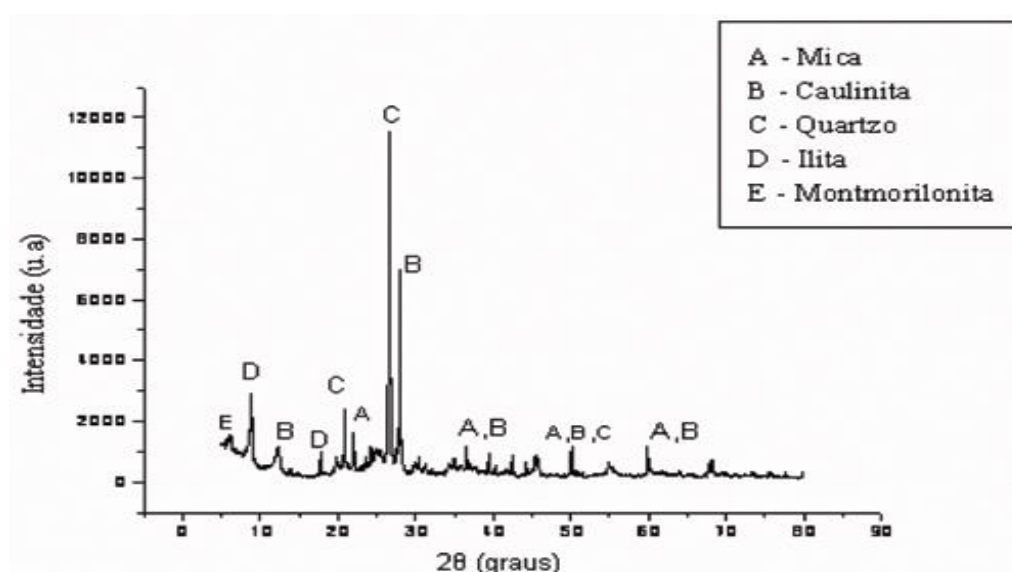


Fonte: Adaptado de (ANTONIASSI, 2010).

Em que  $d$  é o espaço basal a ser calculado,  $\theta$  é o ângulo referente à reflexão da camada do argilomineral,  $n$  é um número natural ( $n = 1, 2, 3...$ ) e  $\lambda$  é o comprimento de onda referente ao ânodo que foi utilizado na análise de difratometria de raios X, sendo os mais comuns o ânodo de cobre ( $\lambda = 1,5406$  nm) e o de cobalto ( $\lambda = 1,789$  nm). Com esses dados é possível determinar o espaçamento basal ( $d$ ) tanto da argila natural, quanto do material quimicamente modificado por quaisquer processos (PERGHER; CORMA; FORNÉS, 1999).

Quando um feixe de raios X monocromático incide em um cristal, sob diferentes ângulos, provocando espalhamento, o feixe difratado pode ser medido por um detector de raios X, posicionado adequadamente, produzindo um gráfico denominado perfil de difração ou difratograma. Este gráfico relaciona a intensidade de radiação medida pelo detector com o ângulo de espalhamento  $2\theta$ , que é o ângulo entre o feixe incidente e o feixe espalhado, como o exemplo da Figura 27.

**Figura 27 – Exemplo de difratograma de raios X para argila**



Fonte: Adaptado de (R. BATISTA, V.R.; NASCIMENTO, J.J.S.; LIMA, 2009).

O difratograma é único para cada tipo de cristal e é muitas vezes denominado como impressão digital do material e o perfil de difração de uma mistura é a soma dos perfis de difração dos seus constituintes. Por essa razão, a difratometria é bastante aplicada na identificação de minérios, ligas metálicas, fármacos, produtos de corrosão, produtos de desgaste de peças, poeiras industriais, pigmentos, etc.

Para a classificação dos argilominerais nos grupos principais é necessário o conhecimento da distância interplanar basal. A classificação é feita com base nas reflexões basais  $d_{001}$  e os argilominerais naturais podem ser divididos nos seguintes

grupos (SANTOS, 1989):

- a) Grupo de 7,0 Å;
- b) Grupo de 9,3 Å;
- c) Grupo de 10-11 Å;
- d) Grupo de 12-15 Å;
- e) Minerais de camadas mistas (misturas de grupos).

Os difratogramas fornecem informações importantes para a caracterização dos argilominerais como:

1. Identificação das fases presentes pela posição dos picos no difratograma;
2. Tamanho dos cristalitos;
3. Dimensão da cela unitária;
4. Nível de cristalinidade;
5. Presença de material amorfo;
6. Tensões na estrutura (falhas de empilhamento, deslocamentos).

Assim, sabendo a medida exata do espaçamento basal inicial da argila natural, pode-se medir a variação após modificação química ou tratamentos térmicos, sabendo o quanto o espaço basal aumentou ou diminuiu, ou mesmo se houve o colapso da estrutura de intercâmara inicial, este evidenciado pela presença de uma reflexão de pouca intensidade e com valor de espaço basal variando entre 8 e 10 Å (PERGHER; CORMA; FORNÉS, 1999).

## 2.6 GEOMETRIA DOS CRISTAIS

A geometria dos cristais, assim como, sua estrutura cristalina, sua classificação e representação são aspectos de extrema importância para compreender o processo de difração de raios X em argilominerais, pois os cristais funcionam como redes de difração para os raios X possibilitando assim, que substâncias bem cristalizadas sejam identificadas por essa radiação (AMORIM, 2007).

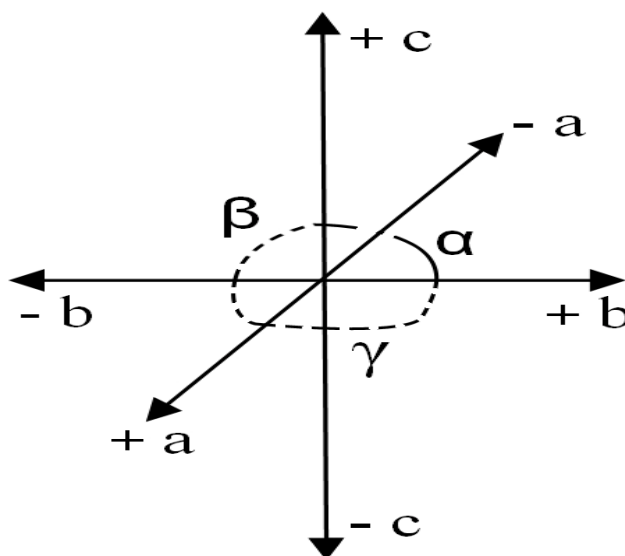
Um cristal pode ser definido como um sólido composto de átomos ou moléculas, organizados periodicamente em uma estrutura tridimensional (CULLITY, 1956). Em condições favoráveis de formação, podem ser delimitados por superfícies

planas, assumindo formas geométricas regulares. Embora grande parte dos materiais, incluindo todos os metais e muito dos materiais cerâmicos e certos polímeros, formam estruturas cristalinas, alguns não apresentam um arranjo atômico interno ordenado e por isso são considerados amorfos (CALLISTER, 2007).

A descrição formal da estrutura de um cristal se baseia fortemente nos conceitos de rede cristalina e célula unitária. Sendo que, denomina-se rede cristalina um arranjo tridimensional de pontos que coincidem com as posições dos átomos. A célula unitária é a menor estrutura que representa um cristal, ou seja, um cristal é formado por diversas células unitárias idênticas arranjadas tridimensionalmente (CALLISTER, 2007).

Ainda, é conveniente relacionar na definição da célula unitária, sua simetria interna a um conjunto de eixos imaginários denominados eixos cristalográficos (Figura 28). Com exceção daqueles pertencentes aos sistemas hexagonal e romboédrico, todos os cristais, têm suas células unitárias referenciadas a três eixos cristalográficos:  $a$ ,  $b$  e  $c$ , e aos ângulos por eles formados:  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  (CULLITY, 1956; SILVA, 2013).

**Figura 28 - Representação dos eixos cristalográficos**



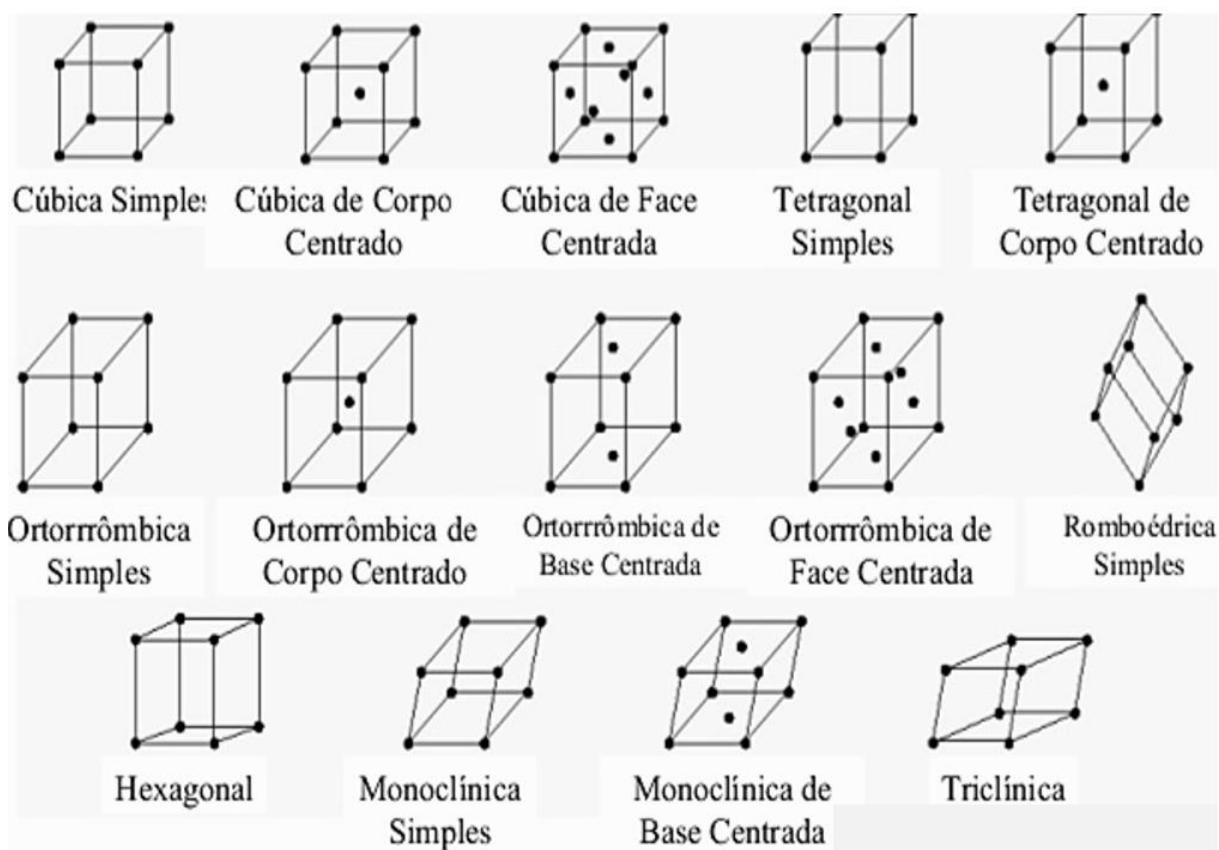
Fonte: Adaptado (KLEIN; HURLBUT, 2007).

O conjunto de eixos cristalográficos  $a$ ,  $b$  e  $c$  com os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são chamados parâmetros de rede. Os seis parâmetros de rede definem a célula unitária da seguinte forma:  $a$ ,  $b$  e  $c$  indicam o comprimento (Å) dos três eixos cristalográficos, enquanto  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são os três ângulos existentes em um vértice da célula unitária. As diversas combinações dos parâmetros de rede levam a sete tipos distintos de

simetria de células unitárias denominados sistemas cristalinos (CULLITY, 1956; SILVA, 2013).

August Bravais, em 1848, demonstrou geometricamente que num espaço tridimensional só poderiam existir 14 configurações básicas em que a disposição e a orientação dos pontos reticulares (átomos, íons ou moléculas) são idênticas a partir de qualquer ponto da rede cristalina. As 14 configurações denominadas *redes de Bravais* são apresentadas na Figura 29 (CULLITY, 1956; SILVA, 2013).

Figura 29 - Representação das 14 redes de Bravais



Fonte: Adaptado (CULLITY, 1956).

Ao descrever um plano cristalino é necessário determinar se o plano é paralelo a dois eixos e intercepta o terceiro, se é paralelo a um eixo e intercepta os outros dois, ou se intercepta os três eixos cristalográficos, pois os interceptos ao longo dos eixos cristalográficos são o que definem as faces de um cristal. Da mesma forma os planos cristalinos paralelos ou não às faces do cristal (CALLISTER, 2007; CULLITY, 1956).

Assim, para simplificar a representação dos planos cristalinos, faz uso do sistema denominado *índices de Miller*. Esses índices são um conjunto de planos descritos por três inteiros ( $h$ ,  $k$  e  $l$ ). Os índices de um plano arbitrário são obtidos a

partir das coordenadas fracionárias:  $u$ ,  $v$  e  $w$ , dos pontos em que o plano intercepta os eixos cristalográficos, tomando-se valores mútuos, Equação 2 (CALLISTER, 2007; CULLITY, 1956):

$$(h k l) = \frac{1}{u} \frac{1}{v} \frac{1}{w} \quad (2)$$

Para um plano paralelo a um eixo (em que a interseção ocorre no infinito) o índice de Miller é igual a zero; para um plano que intercepta um eixo em segmento negativo, o referido índice é representado sob um traço (CALLISTER, 2007). A tabela 2 apresenta exemplos dos Índices de Miller e a representação gráfica dos planos.

**Tabela 2 - Índices de Miller e a representação gráfica dos planos correspondentes**

COORDENADAS			ÍNDICES DE MILLER ( $hkl$ )	REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO PLANO
$u$	$v$	$w$		
1	1	1	$(1/u \ 1/v \ 1/w) = (111)$	
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$(1/u \ 1/v \ 1/w) = (222)$	
1	$\infty$	$\infty$	$(1/u \ 1/v \ 1/w) = (100)$	
$\frac{1}{2}$	$\infty$	$\infty$	$(1/u \ 1/v \ 1/w) = (200)$	

Fonte: Adaptado de (AMORIM, 2007).

### 3 TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE MINERAIS ARGILOSOS PARA A DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Segundo, Moore e Reynolds (1997), as técnicas de preparação de amostras para os ensaios por difração de raios X dependem de fatores como: materiais, equipamentos e propósitos do ensaio, isto é, qualitativo ou quantitativo, por isso, não existe um método simples de preparação de amostras. Portanto, as etapas descritas neste trabalho é uma reprodução fiel desta referência de Moore e Reynolds e U.S Geological Survey (MOORE, D. M. AND REYNOLDS, 1997; U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001). Ainda, uma tradução destas metodologias pode ser encontradas nesta referência (SCAPIN, 2003).

#### 3.1 DESAGREGAÇÃO DA ROCHA

Segundo Moore e Reynolds (1997), as amostras de rochas que requerem diferentes tratamentos podem ser classificadas como:

- a. Arenito (sílica cimentada), pedras, conchas e xisto petrificado;
- b. Calcário e dolomita;
- c. Gesso (sulfato de cálcio hidratado);
- d. Materiais não consolidados, tais como, solos e sedimentos modernos.

A redução do tamanho de grão desses materiais não deverá ser feita por trituração ou moagem, já que se tornaria impossível a separação dos minerais argilosos dos não-argilosos, visto que estariam com o mesmo tamanho de grão. As amostras devem ser desagregadas em almofariz, utilizando-se pistilo com ponta de borracha e suave pressão, para aumentar a área da superfície específica.

#### 3.2 SEPARAÇÃO DE MINERAL ARGILOSO DO NÃO ARGILOSO



Os minerais não-argilosos mais comuns são: quartzo, feldspato, calcário, gesso, pirita, zeólitas e óxidos de ferro. A separação é feita por meio de desagregação em almofariz, ultrassom e decantação, a fração fina é separada da fração grossa e extraída por drenagem.

Segundo Moore, ~10 g de amostra são adicionadas em 200 mL de água destilada, e submetida ao ultrassom por 3-5 minutos (300 W) (tempo longo de irradiação pode causar esfoliação nas estruturas cristalinas dos minerais).

### 3.3 REMOÇÃO DE CARBONATO

Para realizar a identificação dos argilominerais é necessário a remoção dos carbonatos. A remoção de carbonato é realizada tratando-se 15 a 30 g de amostra dispersada em 50 mL de água destilada, com ácido clorídrico (HCl) concentrado. O HCl é gotejado com cuidado para evitar que o meio torne-se muito ácido. A ausência de efervescência indica que todo o carbonato foi removido.

### 3.4 REMOÇÃO DE SULFATO

Para que a análise seja eficiente também é necessário a remoção de sulfatos. A qual pode ser realizada tratando 20 g de amostra (desagregada) com 600 mL de solução de EDTA (0,2 M). A mistura é então aquecida à fervura por 4 horas. O sobrenadante contendo o sulfato é separado por centrifugação e descartado. O resíduo insolúvel foi lavado por várias vezes.

### 3.5 REMOÇÃO DE ÓXIDO DE FERRO

Quando se utiliza tubo de raios X com ânodo de Cobre (Cu), a remoção de óxido de ferro é necessária, antes do procedimento de caracterização, pois, a

presença de ferro aumenta a radiação de fundo, “mascarando” os picos de alguns minerais, além disso, inibe a dispersão dos argilominerais. Então, recomenda-se o tratamento pelo método citrato/bicarbonato/ditionita (CBD). O método não é recomendado para grandes quantidades de óxido de ferro.

### 3.6 REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

A presença da matéria orgânica nos argilominerais pode alargar os picos de difração, aumentar a radiação de fundo e inibir a dispersão de outros minerais. Portanto, sua remoção torna-se necessária e ocorre tratando-se a amostra com agentes oxidantes fortes. Um dos procedimentos é tratar a amostra com 10 a 20 mL de NaOCl em pH 9,5, ajustado com HCl. E a mistura é então aquecida até ebulição por 15 minutos, centrifugada por 5 min em rotação de 800 rpm. O sobrenadante é descartado e o procedimento é repetido até a remoção total.

### 3.7 OBTENÇÃO DA FRAÇÃO ARGILA

Quando uma amostra passa por todos os tratamentos adequados obtém-se partículas como cristais simples, ideal para a análise de caracterização via difração de raios X. Ainda, para evitar-se a floculação do material (pela presença de sais remanescentes dos tratamentos) recomenda-se a dispersão da amostra em 200 mL de água destilada seguido de centrifugação. Com a repetição deste procedimento por três ou quatro vezes, o sobrenadante apresentará uma turbidez ou baixa opalescência, indicando o início da dispersão e o processo deverá ser completado com a adição de um dispersante adequado.

Os agentes dispersantes produzem um efeito “tampão” na suspensão (em pH acima do neutro), e os que possui íons fosfatos são considerados os mais eficientes, pois promove a dispersão. Uma vez que, presume-se que íons fosfatos sejam adsorvidos à extremidade dos argilominerais e ocorra a inversão da carga positiva impedindo a floculação.

O dispersante mais utilizado é o fosfato de sódio, sugere-se que sua concentração não deverá ser muito alta, pois poderá ocorrer a floculação, pelo motivo do aumento da força iônica. Visto que, aproximadamente  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  M são suficientes para 200 mL de suspensão, o que equivale a 20 - 30 mg de reagente. Após a adição do reagente a amostra é dispersa em ultrassom, repousada alguns minutos e agitada suavemente com uma espátula

Sendo que, a separação da fração argila (partículas com diâmetro esférico  $<2 \mu\text{m}$ ), está fundamentada na Lei de Stokes, a qual aplica-se as partículas esféricas. Deve ser enfatizado que muitas partículas – precisamente aquelas cujas dimensões são determinadas usando o processo de sedimentação, em geral, têm uma forma muito diferente da esférica, como é o caso das folhas dos argilominerais.

A Lei de Stokes, também se aplica as partículas de tamanho próximo de  $20 \mu\text{m}$ , presentes em um fluido, ou seja, uma expressão numérica que descreve uma partícula que sofre sedimentação por gravidade, resistente por um fluido. O balanço dessas duas forças resulta em uma velocidade final ( $V_f$ ) (não acelerada), inversamente proporcional a viscosidade do líquido ( $\nu$ ) e proporcional a força da gravidade ( $g$ ) ( $\text{cm/s}^2$ ). Também é proporcional, à diferença de densidade entre as partículas do líquido ( $d_p - d_i$ ) e do diâmetro ao quadrado da partícula ( $D^2$ ) em centímetros (isto é, o tamanho da superfície que resiste ao movimento no fluido), Equação 3.

$$V_f = (d_p - d_i) \frac{D^2}{18\nu} \quad (3)$$

Na Lei de Stokes pode-se introduzir o termo velocidade = altura do cilindro (proveta)/tempo, portanto,  $V_f = h/t$ , obtendo-se a Equação 4.

$$t = 18\nu \frac{h}{g} (d_p - d_i) D^2 \quad (4)$$

A Equação 4 permite calcular a altura ( $h$ ), a velocidade de queda da partícula (em centímetros) em um determinado intervalo de tempo ( $t$ ) (em segundos). Na Tabela 4 é apresentado a diferença de tempo de sedimentação por gravidade, para as partículas dispersas em água em função do tamanho de partícula.

**Tabela 3 - Diferenças para o tempo de sedimentação por gravidade para partículas dispersas em água a 20 °C**

Diâmetro de partícula (µm)	Tempo
50	22 s
20	2,20 mim
5	37,30 mim
2	3,50 h

Densidade =2,65

Fonte: Adaptado de (MOORE, D. M. AND REYNOLDS, 1997).

### 3.8 PREPARAÇÃO DA ARGILA ORIENTADA

Muitos materiais, como os argilominerais, somente podem ser obtidos como um conjunto de pequenos cristais orientados ao acaso; nesse caso a técnica de difração de raios X é de grande importância tecnológica. Deste modo, para os ensaios de difração de raios X as amostras devem ser lisas, (não apresentar rugosidade), planas espessas e homogêneas ao longo da profundidade ou espessura. E para a preparação de amostra orientada no plano basal <001>, Moore e Reynolds (1997), recomendam os seguintes métodos:

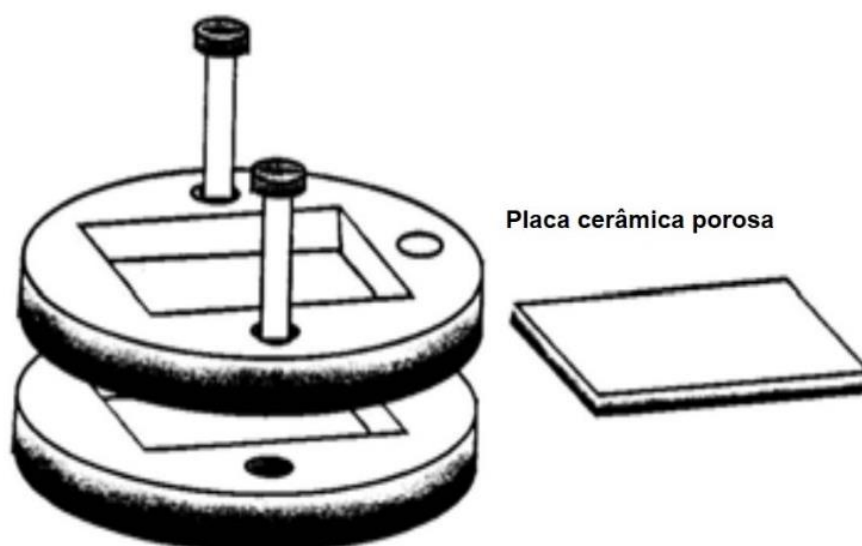
a) Método da lâmina de vidro: consiste em depositar por meio de conta gota, alíquotas da suspensão sobre a superfície de uma lâmina de vidro (utilizada em microscópio, 2,7 x 4,6 cm), com o cuidado de não deixar transbordar, em seguida e secá-la em uma estufa por 1 hora a 90 °C. Esse método é o mais utilizado em ensaios de rotina e apresenta como vantagem, a simplicidade na preparação da amostra, apresentando orientação satisfatória. Normalmente as partículas apresentam-se segregadas sobre a lâmina. O filme de argila é muito fino e para obter-se boa intensidade de difração é recomendada a leitura em ângulos moderados a altos.

b) Método do emplastro: consiste em adicionar sobre uma lamínula de vidro, uma ponta de espátula (alguns mm<sup>3</sup>) de amostra em ~10 mm de diâmetro e estendê-la completamente sobre a lamínula com o auxílio da espátula. Adicionar uma ou duas gotas de solução dispersante e misturar até obter-se uma pasta. Quando aplicado corretamente não apresentará segregação. Não é recomendado para amostras ricas em caulinita.

c) Método de filtragem em sistema “Millipore”: consiste em realizar a filtragem da suspensão e transferir o material filtrado para uma lâmina de vidro por inversão (sobrepor o papel de filtro com a face que contém a amostra sobre uma lamínula de vidro, como colar um adesivo sobre o vidro). Secar a amostra por 3 a 4 min a 50 °C e retirar lentamente o papel de filtro. O método produz algumas falhas na orientação dos cristalitos, mas a superfície de argila apresenta-se representativa. O método é recomendado para análises quantitativas.

d) Método da placa porosa centrifugada: esse método produz agregados espessos com alto grau de orientação preferencial e por essa razão apresenta excelentes padrões de difração. Para a aplicação do método é necessário um dispositivo similar ao da Figura 30. O dispositivo pode ser confeccionado em alumínio ou outro material. Uma placa porosa cerâmica retangular de ~2,5 x 4,5 cm é utilizada como substrato. A placa é fixada ao dispositivo, colocada em um tubo de centrífuga (“cubeta”) (suporte adequado para centrifugação), em seguida a suspensão de argila é transferida e centrifugada por 10 min a 2000 rpm. O sobrenadante é descartado e a placa é removida do dispositivo e seca a temperatura inferior a 100 °C. A grande vantagem desse procedimento é utilizar a mesma amostra para tratamentos posteriores, incluindo tratamentos térmicos.

**Figura 30 - Dispositivo de alumínio para o método de placa porosa**



**Fonte: Adaptado de (MOORE, D. M. AND REYNOLDS, 1997).**

Na Tabela 4 é apresentado um resumo das diferentes preparações de amostra, considerando-se as vantagens, desvantagens, o nível de dificuldade e aplicação.

**Tabela 4 - Comparação para os diferentes métodos de preparação de amostra**

<b>Método</b>	<b>Vantagem</b>	<b>Desvantagem</b>	<b>Dificuldade</b>	<b>Aplicação</b>
<b>Lâmina de vidro</b>	Rápido	Todas	Baixa	Análises qualitativas
<b>Emplastro</b>	Moderadamente homogêneo	Muitas	Moderada	Minerais argilosos e não argilosos
<b>Filtragem</b>	Agregados homogêneos	Intensidades parciais	Moderada	Análises quantitativas
<b>Placa porosa</b>	Excelentes intensidades	Agregados não homogêneos	Alta	Estudo de estruturas cristalinas

**Fonte: (MOORE, D. M. AND REYNOLDS, 1997).**

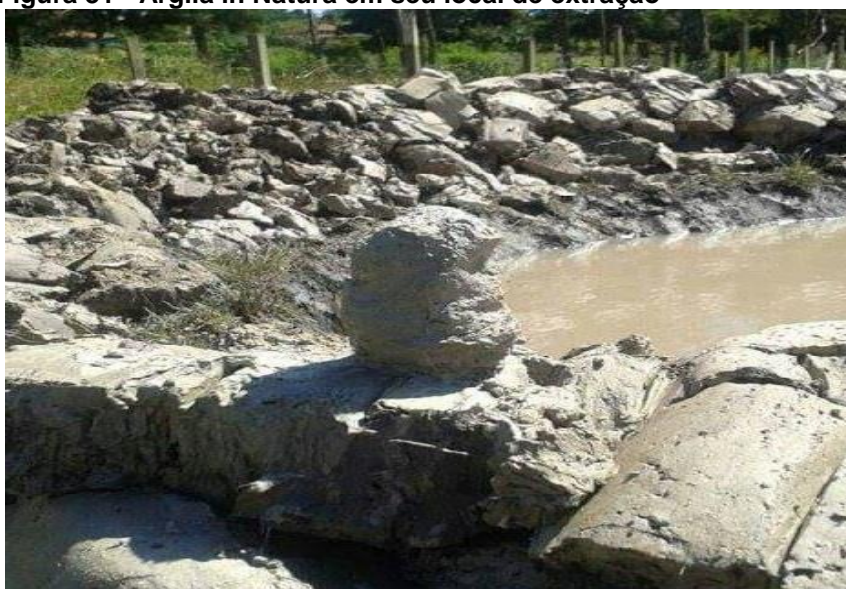
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PROCEDIMENTO PARA A IDENTIFICAÇÃO DE ARGILOMINERAIS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

#### 4.1.1 PROCEDIMENTOS QUE ANTECEDERAM AS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

O argilomineral caracterizado, apresentado na Figura 31, é proveniente da região Sudoeste do estado de São Paulo. Este material faz parte de um projeto de pesquisa & desenvolvimento: Caracterização Estrutural, Microestrutural e Comportamento Reológico de uma Argila de procedência do Estado de São Paulo para Fabricação de Compósitos Polímero-Argilas, sob a coordenação da profa. Dra. Délia do Carmo Viera com a colaboração de seus estudantes Felipe Lopes Ferreira e Rebeca Abreu Nascimento.

**Figura 31 - Argila in Natura em seu local de extração**



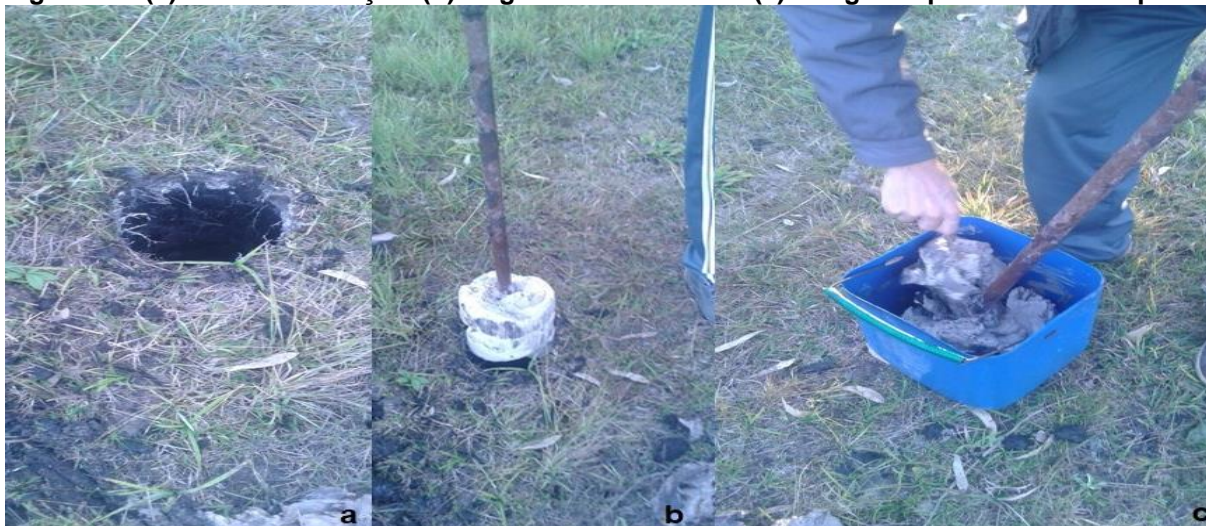
**Fonte: Autoria Própria.**

As frações da amostra da argila *in natura* apresenta algumas características físicas relevantes, tais como: textura fina, maciez e absorção por percepção tátil, plasticidade, cor branca aos tons cinzas e fácil espalhabilidade. Estas características



foram avaliadas apenas por uma inspeção visual, contudo, indicam que esta argila apresenta características físicas desejáveis dos argilominerais utilizados principalmente na indústria cosmética. O procedimento de análises se iniciou com a retirada do material do solo, conforme mostra a Figura 32.

**Figura 32 - (a) Local de extração. (b) Argila sendo extraída. (c) A argila depositada em recipiente**



Fonte: Autoria Própria.

A primeira parte do experimento, Figura 33, constituiu do procedimento de peneiramento a úmido, após esse procedimento obteve-se as suspensões as quais foram secas em estufa a 60 °C e/ou secas em temperatura ambiente. Na Figura 34 apresenta a sequência do procedimento inicial que se realizou para a preparação para obtenção das amostras para análises posteriores (DRX cristais orientados, MEV, Análises Térmicas e Fluorescência de raios X).

**Figura 33 – (a) amostra in natura após ser retirada do solo. (b) Amostra em suspensão. (c) peneiramento a úmido.**



Fonte: Autoria própria.

**Figura 34 – (a) Suspensão inicial. (b) Suspensão seca. (c) Partes de um material distinto que se deposita na superfície do material que sedimenta primeiro (A4 – Argila cinza escuro)**



Fonte: Autoria própria.



É importante ressaltar que a presença de carbonatos, óxido de ferro, matéria orgânica, sulfatos dificultam a preparação de suspensões estáveis e interferem nos resultados e dificultam a interpretação dos difratogramas. Porém, em diversos tratamentos são utilizados reagentes químicos que podem atacar a estrutura dos argilominerais, então, sempre que possível esses tratamentos químicos devem ser evitados. A amostra de minerais argilosos em estudo mostrou isenta de carbonatos. Assim, considerando as características físicas do material em estudo e a preservação das estruturas dos argilominerais, os diversos tratamentos químicos não foram realizados. Outro fator que foi ponderado é o número de amostras que seriam geradas para serem analisadas neste trabalho de conclusão de curso.

Como já definido anteriormente as argilas são materiais geológicos finamente divididos. Os argilominerais apresentam cristais de dimensões muito pequenas e a granulometria é uma das características mais importantes desses minerais que domina muitas das suas propriedades. Propriedades tais como a plasticidade das pastas, a permeabilidade e a resistência a verde e a seco são dependentes da dimensão, da distribuição e da forma do grão.

A textura do solo representa a distribuição quantitativa das partículas minerais menores que 2 mm, as quais são geralmente divididas em três frações: areia, silte e argila. Vários sistemas de classificação têm definido diferentes limites para essas frações. Na escala sugerida pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos e adotada no Brasil, a fração areia tem diâmetro compreendido entre 2,0 e 0,05 mm, o silte entre 0,05 e 0,002 mm e a argila constitui a fração menor do que 0,002 mm (GEE e BAUDER, 1986).

Para os estudos de difração de raios X utiliza em geral o processo de sedimentação para separar a fração denominada de silte e da fração dos argilominerais que corresponde à granulometria teórica com diâmetro esférico equivalente (D.E.E.)  $\leq \mu\text{m}$ , sendo que nesta fração se elimina a maior parte dos minerais não argilosos. Ao preparar a suspensão observa-se uma separação do material em dois tipos, a primeira que sedimenta rápido, denominada como A2 – argila cinza. A parte em suspensão do material, após ser seco, observa-se a presença de dois materiais distintos: a deposição de um material na superfície do outro (A4 – argila cinza escuro) e o material que se sedimentou primeiro denominado de argila branca (A1 – argila branca), como ilustra a Figura 35.

Figura 35 – (a) Amostra A3 - argila *In natura*. (b) Amostra A1 - argila branca. (c) Amostra A2 - argila cinza. (d) Amostra A4 – argila cinza escuro



Fonte: Autoria própria.

## 4.2 SEPARAÇÃO DA ARGILA DO SILTE POR DECANTAÇÃO

O procedimento de classificação do material argiloso iniciou-se com o peneiramento a úmido. Em primeiro preparou-se uma suspensão nas seguintes condições: para cada 1 Kg do material argiloso 2 litros de água. Em seguida montou-se uma coluna com as peneiras de mesh 80, 150, 200 e 270, e então passou a suspensão pela coluna de peneiras. Após alguns minutos até a primeira fração do material decantar (partículas mais densas) e separou o sobrenadante. Este foi seco em estufa a 60 °C e o material que decantado foi seco a temperatura ambiente. Repetiu-se esse procedimento duas vezes, para que as quantidades de pós fossem suficientes para as análises posteriores. No último procedimento, tanto o sobrenadante quanto a parte sedimentada foram secos em temperatura ambiente. Obtendo – se então as seguintes amostras: A1 – argila branca (material sobrenadante), A2 – argila cinza (material decantado) e A4 – Argila cinza escuro (material que forma uma fina camada sobre o sobrenadante).

### 4.2.1 PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES PARA OBTENÇÃO DE CRISTAIS ORIENTADOS

Após a separação das frações de argilas, 20 g da fração A1 – argila branca e A2 – argila cinza foram dispersa em água, obtendo-se uma suspensão. Essa

suspensão foi transferida para um frasco de vidro e a fração argila foi separada do silte por decantação (Lei de Stokes). A seguir está descrito o Procedimento e ilustração dos materiais necessários desta etapa de acordo com o procedimento proposto por U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041.

1. Frasco de vidro boca larga (1000mL); fita ou régua para medir; caneta para retroprojektor; etiquetas; dispersante (hexametáfosfato de sódio PA); espátula; pisseta com água deionizada; ultrassom; papel toalha; termômetro; cronômetro e pipetador automático.



2. As amostras foram identificadas, A1 – argila branca e A2 – argila cinza. Pesou-se 20 g de cada amostra, e preparou a suspensão. Os frascos foram marcados nos intervalos 0,0 cm, 5,0 cm e 10,0 cm.



3. Adicionou-se a suspensão ao frasco e completou-se até a linha 0cm com água deionizada. Adicionou-se pequena quantidade de dispersante com a espátula. (Observação: a quantidade de dispersante não deverá exceder 0,5% do peso da suspensão) e homogeneizou-se a suspensão.



4. Dispersou-se a amostra em ultrassom por 20 segundos.



5. Verificou-se a temperatura da suspensão e determinou-se o tempo de repouso, de acordo com a (Tabela 5).



**Tabela 5 - Tempo e temperatura para a separação da fração argila de silte por decantação**

Temperatura (°C)	Tempo
20 °C	1h 1min 30s
24 °C	55 min 30s
32 °C	47 min 0s

Fonte: Adaptado de (MOORE, D. M. AND REYNOLDS, 1997).

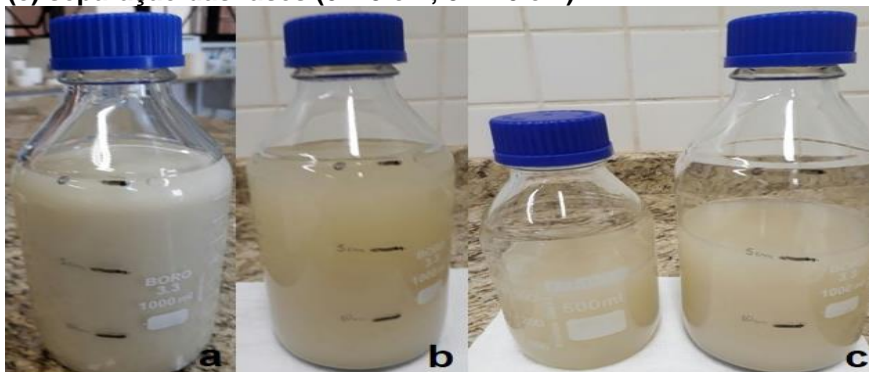
6. Após o tempo apropriado, o silte estará abaixo da marca de 5cm. Utilizando-se do pipetador drenou-se a suspensão no intervalo 0,0 cm – 5,0 cm.



Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001)

Sendo que a obtenção das duas principais amostra a ser analisadas (Figura 36) a parte da argila branca (A1) e a argila cinza (A2), constitui-se no processo posterior de sedimentação da fração maior segundo a Lei de Stokes como ilustra a Figura 36, no qual gerou as amostras A1 de 0 – 5 cm; A1 de 5 – 10 cm e A2 de 0 – 5 cm e 5 a 10 cm. Essas suspensão foram filtrada a vácuo (sistema *Milipore*) para eliminar o excesso de água, sendo depois depositada em lâminas de vidro, formando os cristais orientados, secas a temperatura ambiente e analisadas na forma que as amostras foram depositadas nas lâminas. E apenas as amostras A1 – argila branca e A2 – argila cinza foram tratadas termicamente a 400 e 500 °C e tratadas com etilenoglicol.

Figura 36 - (a) Sistema de decantação. (b) Após o tempo de repouso. (c) separação das fases (0 – 5 cm; 5 – 10 cm)



Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS ORIENTADAS NO PLANO BASAL

As amostras orientadas no plano basal foram obtidas de acordo com o procedimento proposto por U. S. Geological Survey, descrito a seguir:

1. Lâmina de vidro; papel toalha; bomba de vácuo; aparatos de filtração Millipore; membrana de filtro Millipore HA, 47mm, 0,45-  $\mu$  m; pipeta de 20ml; espátula; cilindro com 5 cm de diâmetro.



2. Ajustou-se o dispositivo de filtração e verteu-se 20 mL da suspensão para o dispositivo.



3. Após o término da filtração, removeu-se o funil de vidro e o filtro úmido do dispositivo.



4. colocou a membrana de filtro firmemente ao redor do béquer com o filme de argila e segurou-se firmemente com o dedo polegar e indicador.



5. Deslizou a lâmina de vidro sobre o filme de argila para transferir o filme de argila para o vidro. Qualquer movimento brusco durante a transferência pode causar ondulação do filme e alterar a orientação preferencial.



6. Em seguida esperou-se a secagem da amostra ao ambiente realizou-se a análise de difração de raios X.



**Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).**

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM da UTFPR-Curitiba. As análises por difração de raios X nas amostras orientadas foram realizadas no difratômetro de raios Shimadzu, equipado com um contador proporcional e analisador de altura de pulso usando radiação  $\text{CuK}_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ), produzidos sob condição 60 kV e 3 KW. Os espectros de difração foram coletados varrendo no intervalo de  $2\theta$ ,  $2^\circ - 30^\circ$ , passo 0,02, velocidade de  $0,5^\circ/\text{min}$  e fendas  $1^\circ$ ,  $1^\circ$  e  $0,3\text{mm}$ .

Para obter-se resultados de maior confiabilidade faz se necessário realizar os

tratamentos com etilenoglicol e térmicos. Pois, apenas a análise da difração de raios X em cristais orientados é insuficiente na identificação dos argilominerais,

#### 4.2.3 TRATAMENTO COM ETILENOGLICOL

Uma informação adicional que contribui para a identificação de argilominerais, é o tratamento de expansão de argilas. Este tratamento consiste em aplicar substâncias orgânicas na superfície do argilomineral. Através desse procedimento pode observar se um mineral tem a capacidade ou não de se expandir e os compostos orgânicos muito usados são o etilenoglicol e o glicerol.

Este procedimento fundamenta-se na capacidade de alguns argilominerais admitirem em suas estruturas, ligações com álcoois e estes por sua vez, com água. Desta forma, aumenta-se a distância interplanar referentes à direção  $\langle 001 \rangle$ . Um exemplo prático, tem – se o pico principal da montmorilonita em 12 Å, que se desloca para ~17 Å, possibilitando distingui-la da vermiculita, que mantêm o pico em 14 Å. O procedimento utilizado foi proposto por U. S. Geological Survey, descrito a seguir:

1. Etilenoglicol PA; bastão de vidro; papel toalha.

2. Depositou-se uma gota de etilenoglicol diretamente à superfície da amostra com o bastão de vidro.

3. As amostras estão prontas para serem analisadas assim que o líquido estiver uniformemente absorvido. O excesso de etilenoglicol foi retirado, usando um papel de filtro.



Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).



#### 4.2.4 TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico é utilizado para auxiliar na identificação de argilominerais porque propicia mudanças nas distâncias interplanares ( $d$ ) ou perda da estrutura cristalina. Nas amostras a serem estudadas, eliminará moléculas de água, resultando na redução da distância interplanar referentes à direção  $\langle 001 \rangle$ . Um exemplo prático é o desaparecimento do pico da caulinita por se tornar amorfa. O procedimento a ser realizado também está fundamentado na metodologia proposta por U. S. Geological Survey, sendo descrito a seguir:

1. Pré-aqueceu-se a mufla a 400 °C; pinça e arame.



2. Colocou-se a amostra na mufla com a pinça. Aqueceu-se por 1 hora.



3. Em seguida esperou-se o resfriamento da mufla e retirou-se a amostra.



4. O procedimento foi repetido a temperatura de 500 °C.

Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

#### 4.2.5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA AS ANÁLISES DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X, ANÁLISES TÉRMICAS E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para a amostra A3 – *argila in natura* desagregou-se a em almofariz de porcelana com um auxílio de um pistilo de porcelana e realizou-se o peneiramento a seco nas peneiras de mech 28, 270 e 400. O procedimento consistiu em passar o pó já desagregado através da peneira com o auxílio de um pincel. E então pesou-se 20 g de amostra, a qual foi enviada para análise no laboratório da empresa Grupo Maringá, em Itapeva, SP para a análise de via Fluorescência de raios X/pastilha

prensada-varredura semiquantitativa. Cada pastilha (pérola ou pó prensado) foi usada para se registrar os espectros de FRX, dos quais se extraiu a composição química por manipulação dos dados com a linha de calibração semi-quantitativa do equipamento.

As análises térmicas foram realizadas nas seguintes amostras: A1 - argila branca, A2 - argila cinza, A3 – *argila in natura* e A4 – argila cinza escuro; O equipamento e condições de análise foram as seguintes: DSC – TGA simultâneo: (*Heat Flow* modelo SDT Q 600 da TA) desde a temperatura ambiente até 1200 °C, taxa de aquecimento 10 °C min<sup>-1</sup>, fluxo de N<sub>2</sub> de 100 mL min<sup>-1</sup>, massa aproximadamente 13 mg; Cadinho de alumina e cadinhos de alumina vazios no local da referência. Esta análise foi realizada na Unesp de Presidente Prudente no Departamento de Física, Química e Biologia (DFQB) em parceria com o professor Dr. Celso Xavier Cardoso.

As amostras analisadas por microscopia eletrônica de varredura foram as seguintes: A1 - argila branca, A2 - argila cinza, A3 – *argila in natura* e A4 – argila cinza escuro. As imagens MEV foram realizadas no laboratório de Microscopia Eletrônica e de Microanálise – LMEM da Universidade Estadual de Londrina (UEL) em um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200, sendo que as aquisições das medidas foram realizadas por elétrons secundários (SE); as amostras foram depositadas nos suportes (stub) o e recobertas com ouro (Sputter Coater – BAL-TEC SCD 050). Na Tabela 6, apresenta um resumo as amostras e as análises realizadas neste trabalho.

**Tabela 6 - Análises realizadas em cada amostra**

<b>Amostra</b>	<b>Análises</b>
<b>A1 - Argila branca</b>	Térmicas, Fluorescência, MEV e DRX
<b>A1 – 0 – 5 cm</b>	DRX
<b>A1 – 0 – 10 cm</b>	DRX
<b>A1 – Glicolada</b>	DRX
<b>A1 – Aquecida a 400 e 500 °C</b>	DRX
<b>A2 - Argila cinza</b>	Térmicas, Fluorescência, MEV e DRX
<b>A2 – 0 – 5 cm</b>	DRX
<b>A2 – 5 - 10 cm</b>	DRX
<b>A2 – Glicolada</b>	DRX
<b>A2 – Aquecida a 400 e 500 °C</b>	DRX
<b>A3 - Argila In natura</b>	Térmicas, Fluorescência e MEV
<b>A4 - Argila cinza escuro</b>	Térmicas e MEV

Fonte: Autoria própria.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

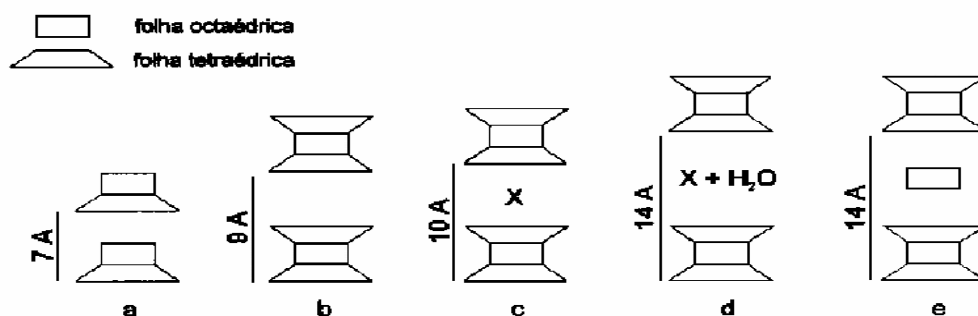
### 5.1 IDENTIFICAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A caracterização mineralógica foi realizada essencialmente mediante análises por difratometria de raios X. Outras técnicas complementares também foram realizadas para corroborar na identificação dos argilominerais presentes, sendo as seguintes: análise térmica simultânea (TGA/DSC), espectroscopia de fluorescência de raios X (análise composicional) e microscopia eletrônica de varredura (morfologia).

Para efeito de comparação com os dados obtidos e os encontrados na literatura na Tabela 7 estão apresentadas as alterações da distância interplanar dos minerais, quando submetidos aos tratamentos de glicolagem e aquecimento. Na Tabela 8 são apresentadas as distâncias interplanares (d), pico principal e secundário <001> característicos, para os minerais normalmente presentes em argilas nacionais. A Figura 37 apresenta os diferentes tipos de argilomineral com as suas distâncias interplanares (d) características:

- Tipo 1:1 caulinita-serpentina;
- Tipo 2:1 talco-pirofilita;
- Tipo 2:1 micas-ilitas (com cátion intercamadas);
- Tipo 2:1 esmectita-vermeiculita (com água + cátion intercamadas);
- Tipo 2:1:1 clorita (com folha octaédrica intercamadas).

Figura 37 - Estruturas de filossilicatos e suas dimensões aproximadas <001>



Fonte: (SANTOS, 1989).

**Tabela 7 – Posições referentes aos picos principais (direção <001>) dos argilominerais em condições normais (N), após glicolagem (G), aquecimento (A) e quartzo- $\alpha$**

	d(Å) G	d(Å) A	Argilomineral
7	7	---	Caulinita
10	10	10	Ilita
14	14	14	Clorita
14	17	14	Clorita expansível
12	17	10	Esmectita (Montmorilonita – 12 Å)
14	17	10	Esmectita (Montmorilonita – 14 Å)
14	14	10	Vermiculita
3,43	3,43	3,43	Quartzo – $\alpha$
3,22	3,22	3,22	Feldspato
3,01	3,01	3,01	Calcita

Fonte: Adaptado de (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2001).

**Tabela 8 - Distâncias Interplanares Características para os Argilominerais**

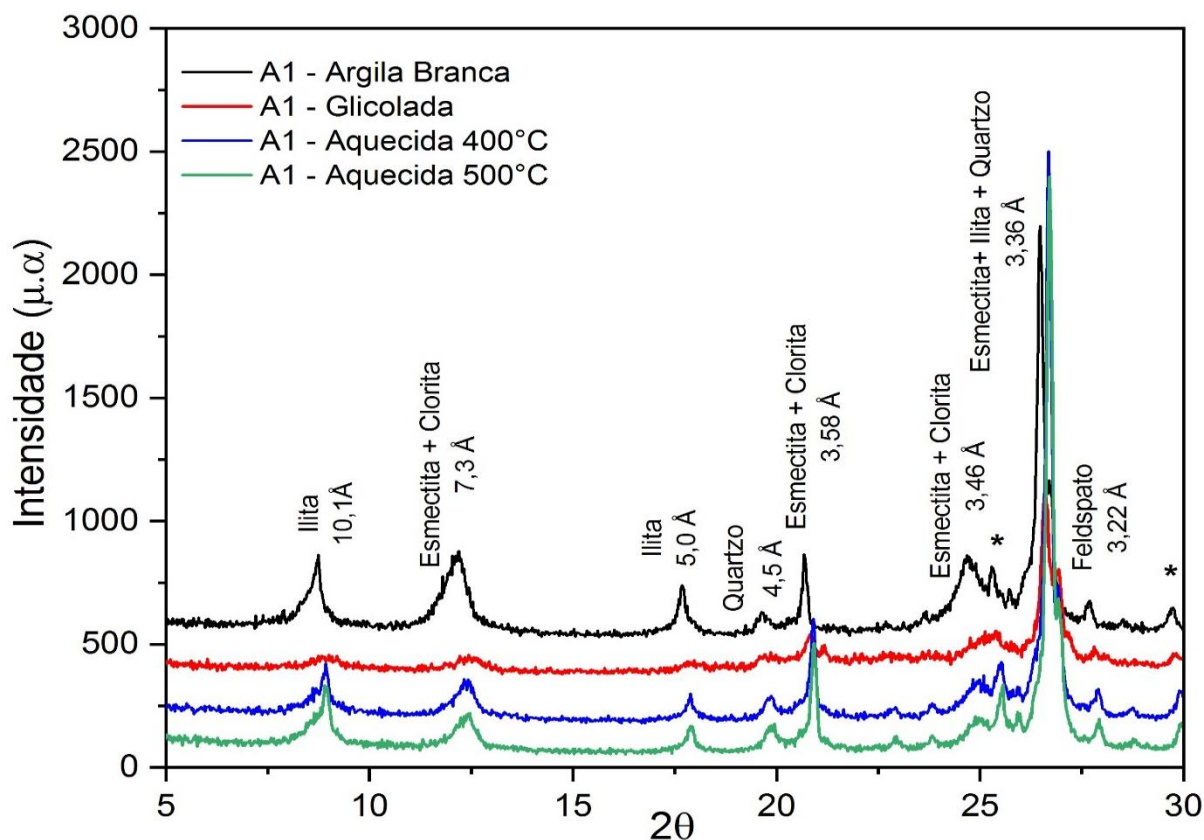
Distância Interplanar (Å) Pico principal	Distância Interplanar (Å) Pico secundário	Argilomineral (grupo)
7,0	3,58	Caulinita
10	5,0 e 3,3	Ilita
14	7,0; 4,7 e 3,5	Clorita
14	7,0; 4,7 e 3,5	Clorita expansível
12 ou 14	5,1 e 3,5	Esmectita
14		Vermiculita

Fonte: (SCAPIN, 2003).

Todas as amostras analisadas por difração de raios X apresentaram mais de uma fase mineral nas diversas frações das amostras analisadas, o que era esperado por se tratar de argilas, pois em sua definição geral é constituída de diversos argilominerais, materiais não argilosos e matéria orgânica.

A Figura 38 corresponde o difratograma da amostra da parte superior da suspensão da argila natural (A1 - argila branca), glicolada e após o tratamento térmico a 400 °C e 500 °C. As reflexões  $d_{(00l)}$  referentes aos argilominerais foram analisadas através dos espaçamentos basais.

**Figura 38 - Difratograma da amostra A1 – argila branca, glicolada e aquecida a 400 °C e 500 °C**



\* picos não identificados

Fonte: Autoria própria.

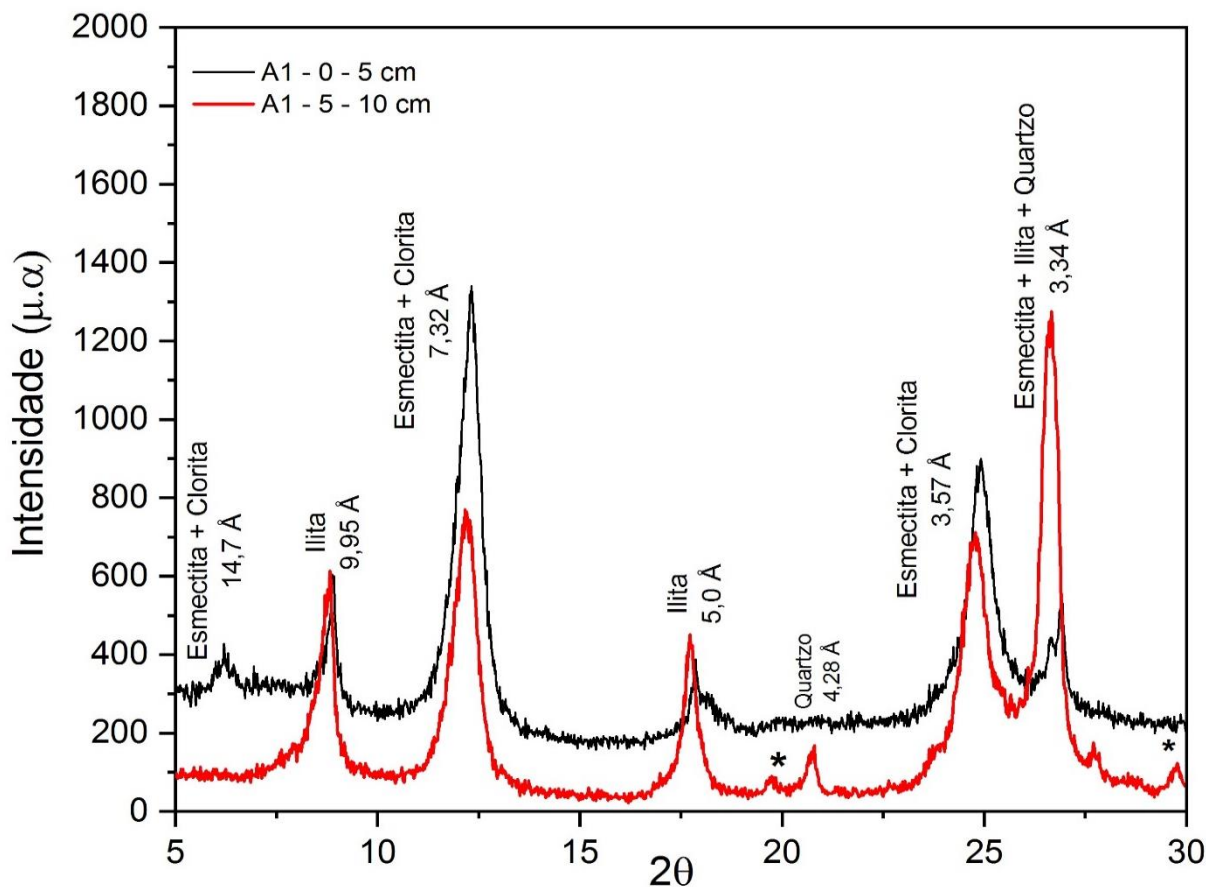
Ao analisar o difratograma desta amostra e ao comparar com as Tabelas 7 e 8, de um modo geral, podemos inferir a possível presença dos argilominerais como: a illita, devido à presença de picos em 10,1 Å, 5,0 Å, os quais não sofre alteração com solvatação com etilenoglicol e por tratamento térmico em 500 °C, como era de se esperar pois é o comportamento do argilomineral previsto na literatura.

Como se pode perceber através do difratograma da Figura 38, certos picos de algumas fases sobrepuseram-se uns aos outros; e ainda também, a presença de alguns picos nos quais não foram identificados. Assim, pode-se inferir a presença de uma mistura física de argilominerais como: clorita, esmeçtita, illita e o quartzo como mineral não argiloso, devido à comparecimento de picos em 7,3 Å, 3,58 Å, 3,46 Å e 3,36 Å. É importante ressaltar que o pico característico,  $d = 7,3 \text{ \AA}$ , não sofreu alterações mesmo após os tratamentos térmicos a 400 e 500 °C. Segundo a literatura, a caulinita se torna amorfa quando aquecida a 500 °C que permite inferir que na amostra não tem a presença desse argilomineral, que parece indicar a predominância da proporção de esmeçtita e um tipo especial de clorita que não sofre influência dos tratamentos térmicos (MOORE, D. M. AND REYNOLDS, 1997).

A Figura 39 apresenta os difratogramas da amostra A1- argila branca após a

sedimentação em diferentes alturas (Lei de Stokes).

Figura 39 - Difratograma da amostra A1 – argila branca, após a separação do silte por decantação



\* picos não identificados

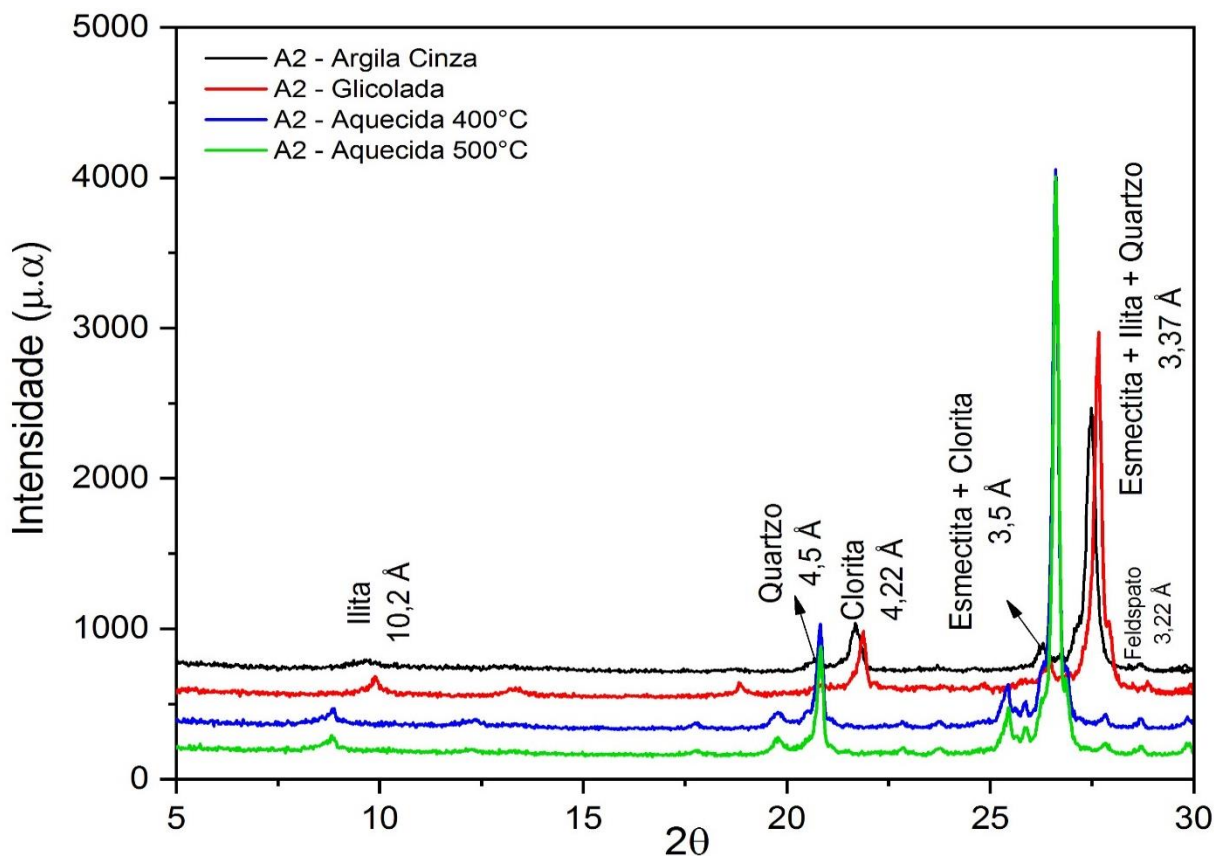
Fonte: Autoria própria.

Observa-se os picos característicos de 14, 7Å e o 9,95 Å nas duas frações filtradas (A1 altura 0 – 5 e A1 5 – 10 cm), a amostra A1 – 0 – 5 cm, o primeiro indica a provável presença de uma mistura física dos argilominerais esmectita, clorita e ilita e o segundo a presença da ilita, como já discutido no difratograma anterior. Contudo, a primeira reflexão não é observada na amostra A1 – argila branca, compreende-se então que ao realizar o processo de sedimentação para separar as duas frações da amostra (A1 – argila branca) ocorreu a concentração desses argilominerais nas determinadas frações.

Ainda, nos difratogramas acima observa a presença do feldspato em 3,22 Å e nas posições de 4,28 Å e de 4,5 Å correspondem as reflexões do quartzo. Ainda, outras espécies de minerais pela presença de picos em 4,52 Å e 3,0 Å, porém não sendo possível sua identificação como mostra as Figuras 38 e 39.

Na Figura 40 corresponde o difratograma da amostra da parte inferior da argila analisada, amostra A2- argila cinza, glicolada e aquecida a 400 °C e 500 °C.

Figura 40 - Espectro de Difração de Raios X da amostra A2 – argila cinza, glicolada e aquecida a 400 °C e 500 °C



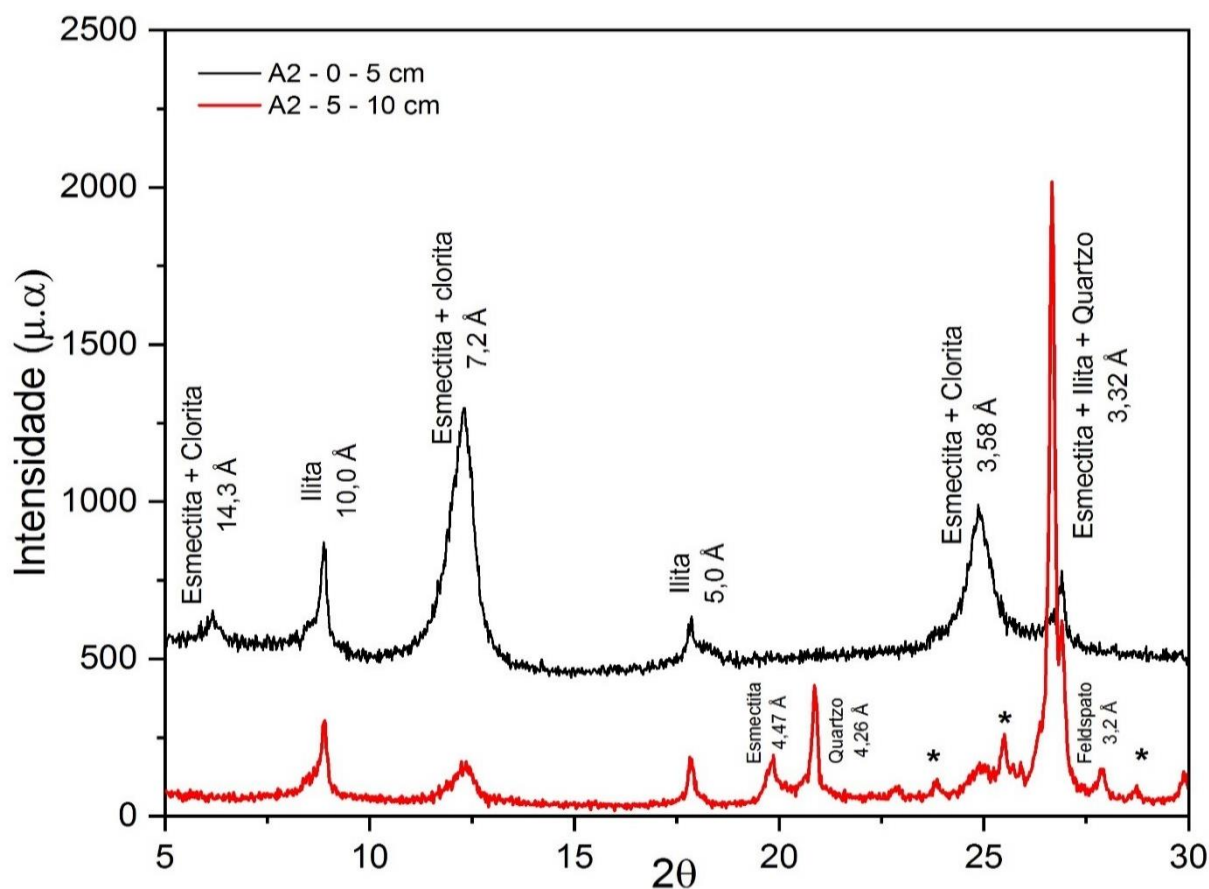
Fonte: Autoria própria.

Ao analisar o difratograma desta amostra e ao comparar com a Tabela 7, de um modo geral, podemos inferir a possível presença dos argilominerais como: a illita, devido à presença de pico em 10,2 Å (pico observado também na Figura 41), os quais não sofreram alteração com solvatação em etilenoglicol e por tratamento térmico em 500 °C, como nas amostras anteriores, indicando que na amostra de argila analisada elevada concentração do argilomineral.

Do mesmo modo pode-se inferir que a presença uma mistura física de argilominerais, também é evidente, como: clorita, esmectita, illita e quartzo, devido à presença de pico em 4,22Å, 3,5 Å, e 3,37 Å. É importante ressaltar que no difratograma da Figura 40, o pico característico,  $d = 4,22 \text{ \AA}$  desaparece após os tratamentos térmicos a 400 e 500 °C atribuído a presença da clorita.

A Figura 41 apresenta os difratogramas da amostra A2 – argila cinza após a sedimentação em diferentes alturas, pode-se observar principalmente a presença de novos picos que não apareciam no difratograma da Figura 40 e o desaparecimento do pico relacionado a clorita.

Figura 41 - Espectro de Difração de Raios X da amostra A2 – argila cinza, após a separação do silte por decantação



\* picos não identificados

Fonte: Autoria própria.

Observa-se os picos característicos de 14,3 Å e o 7,2 Å nas duas frações sedimentadas (A2 altura 0 – 5 e A2 5 – 10 cm), indica a provável presença dos argilominerais clorita e esmectita já observado na A1- argila branca. Contudo, a primeira reflexão não é visível na amostra A2 – argila cinza, assim, como na análise anterior, ao realizar o processo de sedimentação para separar as duas frações da amostra (A2 – argila cinza) provavelmente ocorreu a concentração desses argilominerais nas determinadas frações tornando esses picos evidentes.

Como se pode perceber através do detalhe em todos os difratograma analisados a presença de um pico de alta intensidade que varia entre 3,32 Å a 3,37 Å é característico da reflexão do quartzo e também de vários argilominerais. Porém, na amostra A2 – argila cinza quando submetida aos tratamentos térmicos observaram um deslocamento dos picos no sentido de menor ângulo ( $2\theta$ ), diferenciando assim, das demais frações, indicando então que nessa posição há presença de outros argilominerais e não apenas a presença do quartzo.

A partir dos difratogramas observou-se também a presença de minerais não argilosos em função das posições dos picos  $2\theta$  e dos espaçamentos basais podem também ser identificados nos difratogramas, tais como: quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares basais 4,23 e 4,28 Å; feldspato caracterizado pela distância interplanar basal de 3,22 Å.

Outra consideração a ser avaliada é a presença de argilominerais interestratificado já que sua ocorrência em depósitos de argilas é mais comum do que os próprios minerais isolados. Entretanto, é importante ressaltar que para as argilas interestratificadas cujos os espaçamentos basais (001) são iguais a soma dos espaçamentos (001) dos dois componentes envolvidos, os quais produzem então modelos que juntos produzem um máximo; o máximo é amplo se as reflexões dos membros finais estão afastados e picos finos se estão próximos. O modelo de difração é usualmente diferente daquele dos seus membros finais (MOORE, D. M. AND REYNOLDS, 1997). A partir destas considerações uma hipótese a formação de argilominerais interestratificados tais como: illita/esmectita e/ou clorita/esmectita. Na Tabela 9, apresenta um resumo dos dados obtidos da difração de raio X.

**Tabela 9 – Resumo dos resultados da análise de difração de raios X**

Amostra	Illita	Clorita	Esmectita+Clorita	Esmectita+illita+Quartzo	Quartzo	Feldspato
A1 - argila branca	10,1 e 5,0 Å	-	7,3 e 3,58 Å	3,36 Å	4,5 Å	3,22 Å
A1 - 0 - 5 cm	9,95 e 5,0 Å	-	14,7; 7,32 e 3,57 Å	3,34 Å	-	-
A1 - 0 - 10 cm	9,95 e 5,0 Å	-	7,32 e 3,57 Å	3,34 Å	4,28Å	-
A2 - argila Cinza	10,2 Å	4,22 Å	3,5 Å	3,37 Å	4,5 Å	3,22 Å
A2 - 0 - 5 cm	10,0 e 5,0 Å	-	14,3; 7,2 e 3,58 Å	3,32 Å	-	-
A2 - 0 - 10 cm	10,0 e 5,0 Å	-	7,2 e 3,58 Å	-	4,26 Å	3,2 Å

Fonte: Autoria própria.

## 5.2 ANÁLISE QUÍMICA

Apesar da análise química não permitir uma avaliação completa da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas e tecnológicas da argila, mesmo assim, esta análise fornece dados fundamentais que são de grande utilidade industrial e científica. Na Tabela 10 está apresentada a análise química das amostras

investigadas neste trabalho.

É possível observar que o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e o dióxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) são os principais componentes presentes nas amostras. Os teores de  $\text{SiO}_2$  e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  encontrados na amostra A1 – argila branca foram 63,72% e 23,26, respectivamente. E para a amostra A2 – argila cinza foram encontrados 77,26% de  $\text{SiO}_2$  e 12,20% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , enquanto que a amostra A3 – argila *in natura* apresenta 62,45%  $\text{SiO}_2$  e 24,87%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os teores elevados de  $\text{SiO}_2$  estão associados à presença de argilominerais principalmente do grupo das esmectita, e quartzo proveniente de sílica livre. Enquanto que o dióxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) existente numa argila está em sua maior parte combinado formando os argilominerais, geralmente a caulinita (SANTOS, 1989).

**Tabela 10 - Composição Química da amostras de argilas**

IDENTIFICAÇÃO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)									
	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
A1 – Argila Branca	1,05	3,39	63,72	*	2,16	23,26	5,33	*	0,035	1,05
A2 – Argila Cinza	0,68	1,91	77,26	*	1,39	12,20	3,34	*	0,045	3,17
A3 – Argila <i>in natura</i>	0,08	3,33	62,45	*	2,28	24,87	5,88	0,070	0,039	0,99

Fonte: Autoria própria.

É importante ressaltar que neste contexto a relação sílica-alumina, a qual é considerada como um índice de intemperismo, sendo dada pela expressão 5. Quanto menor for o valor de  $K_i$ , mais intemperizado será o solo, pois menor será o valor da sílica e maior valor de alumina, para valores de  $K_i$  superiores a 1% indicam sílica livre na forma de quartzo, enquanto que valores abaixo de 1 % na fração argila indica que o material apresenta elevada pureza (SANTOS, 1989).

$$K_i = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} \quad (5)$$

Nas amostras analisadas a razão das frações de alumina e sílica ( $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ ) variou de 0,40 para a argila *in natura* e 0,16 para a argila A2 - argila cinza.

Em relação o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nota-se que a argila A1 – argila branca tem maior teor desse óxido do que a argila A2 – argila cinza, sendo 3,39% e 1,91%,



respectivamente. As principais consequências da presença do óxido de ferro: (i) alteração na cor das argilas e (ii) redução do grau de refratariedade; argilas livres desses óxidos, quando calcinadas, dão um produto de cor branca; com 1% de óxidos, a argilas tornam-se amarela e a cor se intensifica com o aumento do teor de óxido de ferro. Porém, deve-se notar que nem sempre há proporcionalidade entre a cor e a quantidade de óxido de ferro indicados pela análise química, devido ao fato que o ferro pode estar combinado com outros componentes da argila, fazendo parte do retículo cristalino das mesma, como é o caso de argilas ricas em ilita ou em nontronita (SANTOS, 1989).

O óxido de titânio ocorre em quase todas as argilas, presente principalmente em argilas refratárias. Em baixa concentração, menor que 1% não tem influência nas propriedades tecnológicas da argila; porém, quando os teores são elevados afetam a cor e desenvolvem a cor cinza nas argilas, esta cor pode ser devida ao óxido de titânio presente na amostra (SANTOS, 1989), sendo que a amostra (A2) investigada neste trabalho apresenta um teor 3,17% em relação ao oxido de titânio, sendo o dobro do teor da argila classificada como argila branca (A 1).

Na Tabela 9 observa-se também que as frações de MgO e K<sub>2</sub>O e a concentração dos mesmo na argila *in natura* são superiores às das demais argilas, podendo estar presentes em materiais que irão agir como fundentes durante a etapa de queima no processo de sinterização dos materiais cerâmicos, como os feldspatos. Em relação aos teores de MgO, observa-se que o mesmo variou de 2,28 % a 1,39%.

A ausência do óxido de cálcio (CaO) pode indicar a presença dos minerais do grupo da clorita e montmorilonita. Já o baixo teor de óxidos fundentes como Na<sub>2</sub>O é um indicativo de alta refratariedade, ou ainda que esses materiais argilosos fazem parte das misturas físicas de argilas conhecidas como fire ou ball.

### 5.3 ANÁLISES TÉRMICAS

Uma das técnicas analíticas mineralógicas complementares à difração de raios X é a análise térmica que fornece informações valiosas sobre as matérias primas argilosas. Enquanto que a difração de raios X analisa apenas as propriedades dos materiais pela estrutura dos minerais, sendo a cristalinidade um pré-requisito. Por

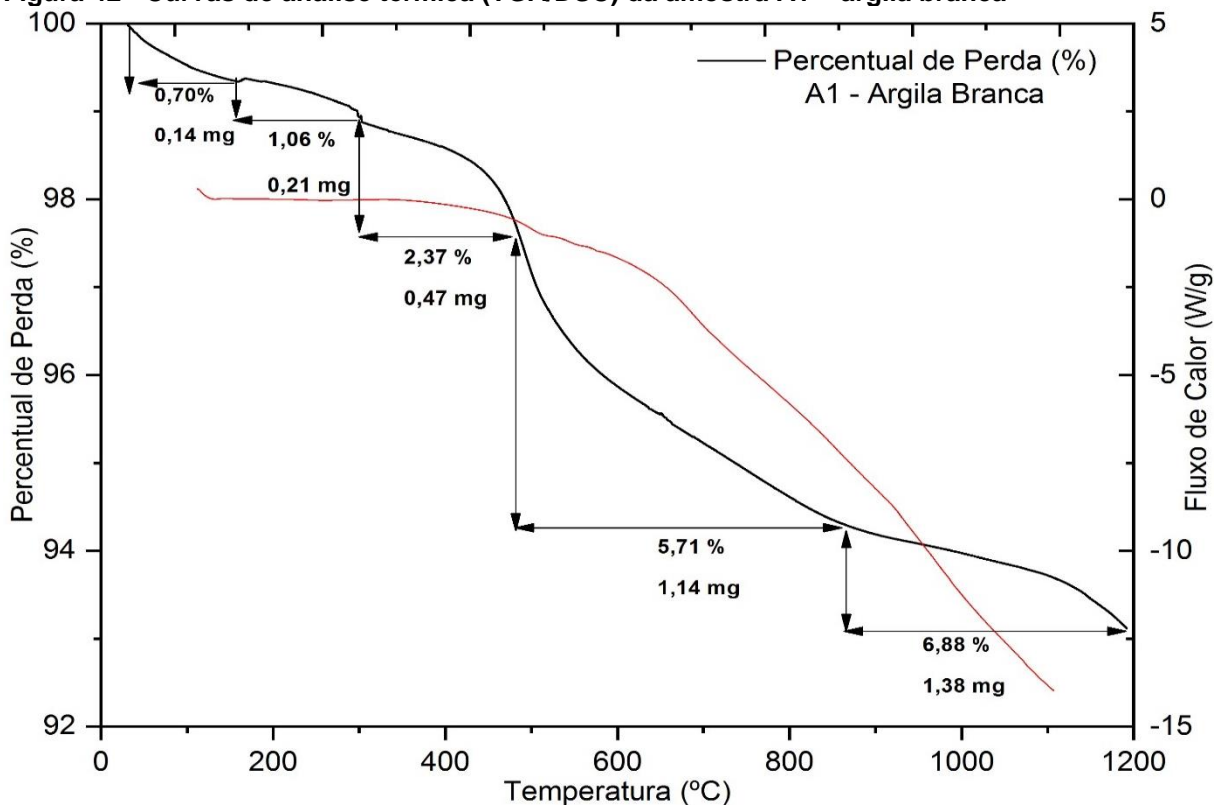
outro lado, a análise térmica não é restrita aos constituintes cristalinos.

E nesse contexto, a análise térmica simultânea (*Simultaneous Thermal Analyzers –STA*) que combina TGA/ATD ou TGA/DSC simultaneamente com a Análise dos Gases Evoluídos (EGA, do inglês Evolved Gas Analysis) junto a um espectrômetro de massa (MS, do inglês Mass Spectrometer) revela informações mais detalhadas sobre a amostra. Porém, é importante ressaltar que a análise térmica diferencial é de uso restrito no caso de mistura de argilominerais, devido ao fato de a posição e a intensidade dos picos de transformações endotérmicas e exotérmicas serem alteradas pelas misturas, dificultando a análise em mistura.

A seguir estão os resultados de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC) realizados simultaneamente das amostras A1 – argila branca, A2 – argila cinza, A3 – argila *in natura* e A4 – argila cinza escuro são mostrados respectivamente nas Figura 42 a 45.

A curva TGA/DSC para a amostra A1 (argila branca) está apresentada na Figura 42 e para a amostra A2 (argila cinza), na Figura 43, observa-se 5 eventos térmicos.

**Figura 42 - Curvas de análise térmica (TGA/DSC) da amostra A1 – argila branca**

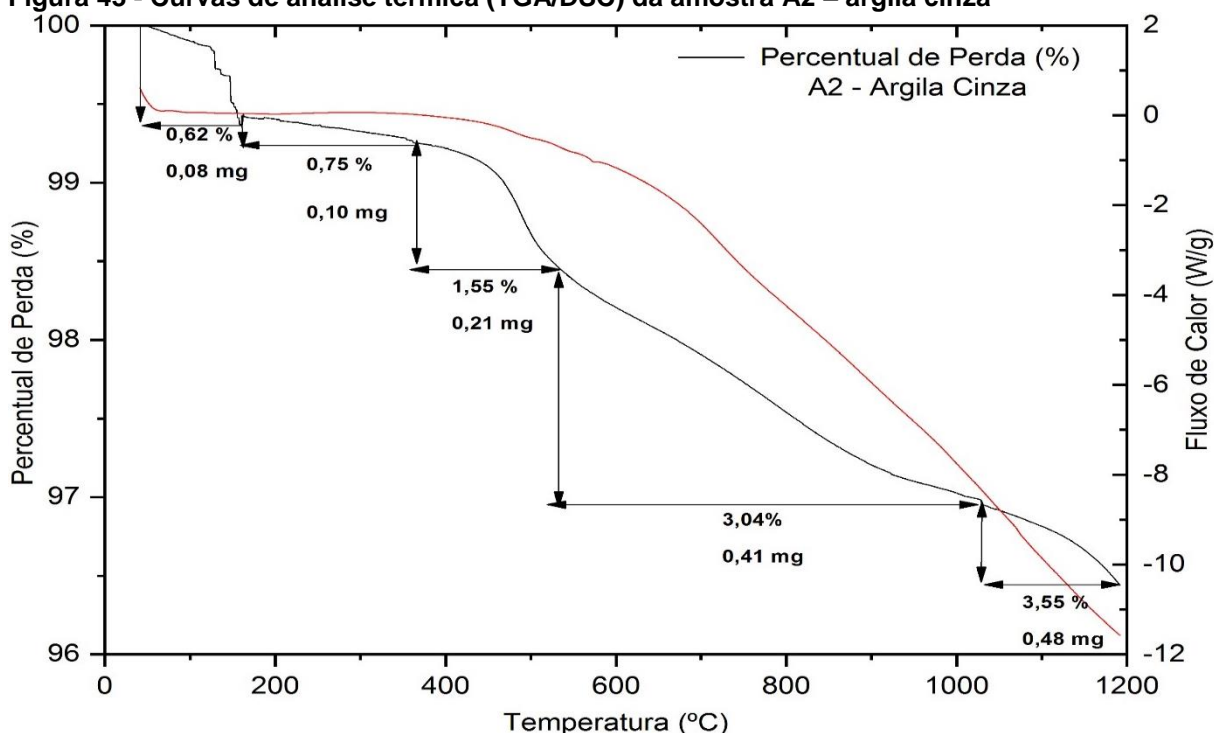


Fonte: Autoria própria.

O primeiro evento térmico (160 °C) corresponde ao processo de perda da

molécula de água, o qual indica perda de água adsorvida nas superfícies externas e internas de aproximadamente 0,70% e 0,62% de massa para argila A1 e argila A2, respectivamente. Sendo que água é o produto de decomposição mais frequente e pode estar ligada de várias maneiras com as diferentes forças nos diversos minerais. A cinética e o mecanismo de liberação de água, as temperaturas e os intervalos de temperatura da reação diferem amplamente. A água molecular pode estar ligada nos minerais de duas maneiras: (i) por forças de adsorção nas diferentes superfícies da estrutura ou (ii) por forças de coordenação mais fortes em torno de certos cátions da estrutura cristalina (BERGAYA F., THENG B. K. G., 2006).

**Figura 43 - Curvas de análise térmica (TGA/DSC) da amostra A2 – argila cinza**



**Fonte: Autoria própria.**

O segundo evento entre 160 a 350 °C, apresenta uma perda aproximadamente de 1,06 % em massa para a A1- argila branca e 0,75 % para a A2 – argila cinza, que segundo a literatura podem ser água intersticial, que preenchem os canais das estruturas cristalina que produz picos entre 200 °C e 450 °C ou a banda do ácido silícico coloidal e matéria orgânica que podem produzir eventos endotérmicos de perda de água entre 100 °C a 300 °C (Santos, 1988). A perda de massa, 2,37% (A1 – argila branca) e 1,55% (A2 – argila cinza), do terceiro evento térmico da curva TGA entre 350 a 500 °C está associada à decomposição dos hidróxidos que geralmente apresentam eventos endotérmicos de desidroxilação muito intensa, em

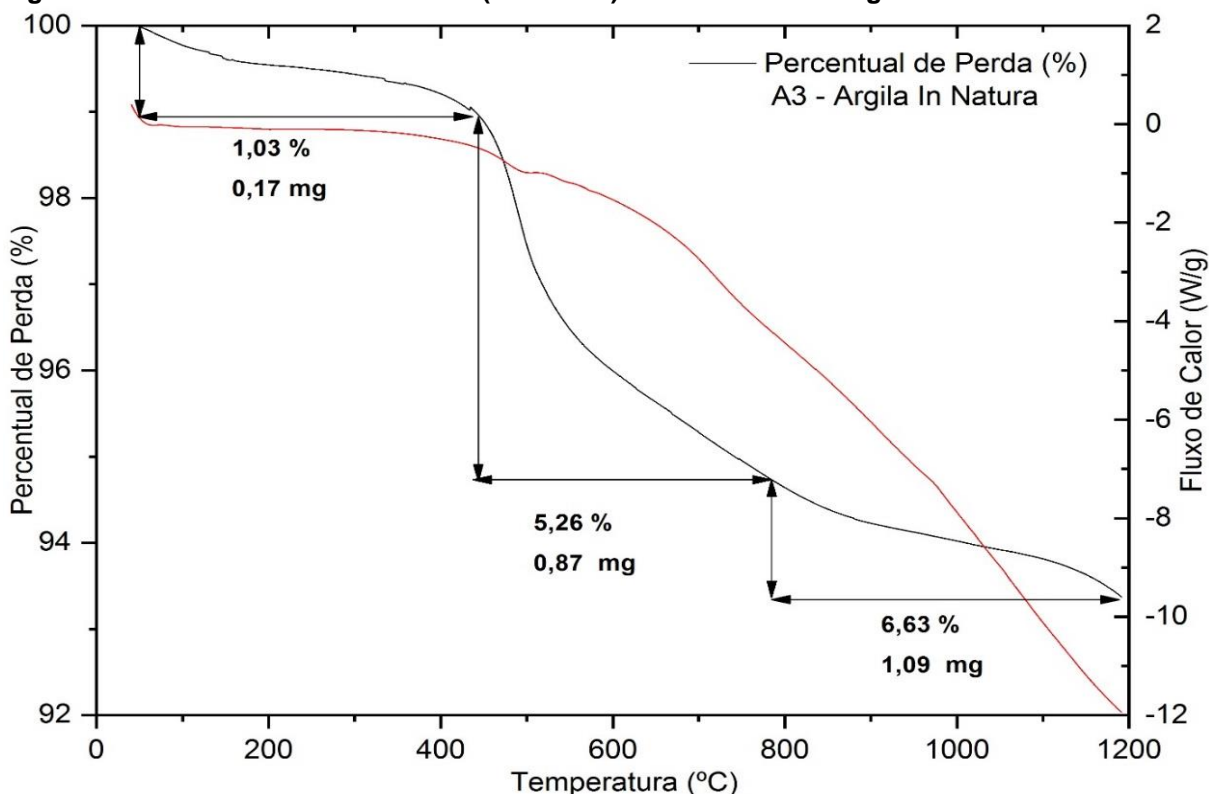
regra entre 300 °C a 550 °C.

Entre 800 e 1000 °C ocorre a decomposição dos silicatos e a recristalização das fases de alta temperatura. Sendo o intervalo em que o quarto evento (867 °C) ocorre, no qual a perda de massa de 5,71% para a amostra A1 – argila branca e 3,04% para a A2 – argila cinza.

No último evento presente nas amostras pode-se verificar que durante os cinco estágios de temperatura ocorreu uma perda de massa total de 16,72% e 9,51% nas amostras analisadas. A análise termogravimétrica (TGA) indicou que a forma geral das curvas TGA estão mais em concordância com os argilominerais do grupo 2:1 tanto para argila branca quanto para a argila cinza.

A Figura 44 apresenta os resultados de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC) realizados simultaneamente da amostra da argila *in natura*.

**Figura 44 - Curvas de análise térmica (TGA/DSC) da amostra A3 – argila *In Natura***



Fonte - Autoria própria.

Observa-se que a amostra apresentou um percentual de perda de massa total de 12,92% essa perda de massa total ocorreu em três estágios de temperatura. Em baixas temperaturas, para argila *in natura*, a perda de massa foi insignificante o que implica inferir que a presença de água livre é pequena. Assim, a perda de água livre

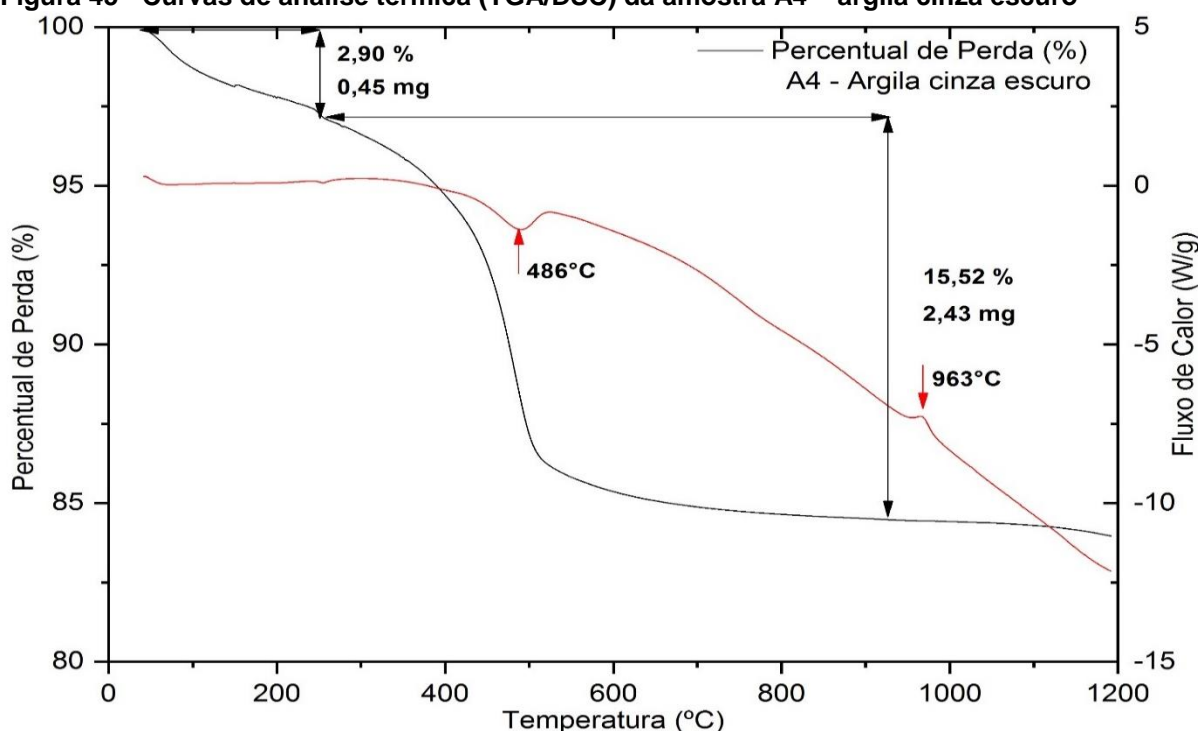
e adsorvida ocorre num intervalo de temperatura amplo, até 440 °C, observa-se então uma perda de massa significativa de 1,03 % da amostra.

Em temperaturas elevadas próximas à 440 °C a 800 °C, no segundo evento, ocorre a desidroxilação das estruturas dos minerais argilosos (ilita, ilita / esmectita com camadas interestratificadas, clorita e caulinita) e a perda de massa da argila natural foi de 5,26%.

No último evento presente nas amostras pode-se verificar que ocorreu uma perda de massa de 6,63%, correspondente a recristalização de fases.

A Figura 45 apresenta os resultados de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC) realizados simultaneamente da amostra A4 – argila cinza escuro. Sendo que, na curva TGA observa-se uma perda de massa de 18,42%, essa perda de massa total ocorre em dois estágios de temperatura. Em temperaturas baixas, o evento térmico característico é o processo de desidratação e a perda de água adsorvida (água adsorvida nas superfícies), o qual ocorreu uma perda de 2,90% entre a temperatura ambiente até 250 °C.

**Figura 45 - Curvas de análise térmica (TGA/DSC) da amostra A4 – argila cinza escuro**



**Fonte: Autoria própria.**

A segunda etapa ocorreu entre 250 °C a 1000 °C, no qual a perda de massa da argila foi de 15,52 % corresponde à decomposição de hidróxidos. A partir de temperaturas acima de 1000 °C ocorre a recristalização das fases de alta temperatura.

Na literatura, normalmente observam-se as seguintes transformações

térmicas: o primeiro pico ocorre entre 33,4 °C a 104 °C, característico da perda de água, esse evento térmico não foi observado nas condições de análises, como também a presença do segundo pico endotérmico entre 114 °C a 203 °C, o qual é atribuído a perda de matéria orgânica (Santos, 1989). É interessante ressaltar que nesta amostra a curva de DSC apresenta dois eventos térmicos, sendo o primeiro endotérmico em aproximadamente em 486 °C, devido ao processo de desidroxilação e o segundo em 963 °C, o qual não permite inferir de forma clara se é um pico exotérmico ou uma anomalia na linha base relacionadas com as transições de ordem superiores. As análises térmicas permitem inferir que este material apresenta características de um material de elevada pureza e/ou tratar de um tipo específico de argilomineral. Na Tabela 11, apresenta um resumo dos dados obtidos da difração de raio X.

**Tabela 11 – Resumo dos dados obtidos na análises térmicas**

<b>Amostra</b>	<b>Etapa</b>	<b><math>\Delta m/\%</math></b>	<b>Tf/°C</b>	<b>Fenômeno</b>
<b>A1 - argila branca</b>	1	0,7	180	Endo
	2	1,06	250	Endo
	3	2,37	450	Endo
	4	5,71	830	Endo
	5	6,88	1200	Endo
<b>A2 - argila Cinza</b>	1	0,62	180	Endo
	2	0,75	280	Endo
	3	1,55	460	Endo
	4	3,04	1020	Endo
	5	3,55	1200	Endo
<b>A3 - argila <i>in natura</i></b>	1	1,03	420	Endo
	2	5,26	690	Endo
	3	6,63	1200	Endo
<b>A4 - argila cinza escura</b>	1	2,9	240	Endo
	2	15,52	1200	Endo

Fonte: Autoria própria.

#### 5.4 ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os argilominerais são silicatos de alumínio hidratado e são classificados como filossilicatos ou silicatos em camadas; as dimensões, o grau de perfeição do retículo cristalino e as características cristalográficas do mineral dependem, em grande parte:

(i) da quantidade de tensões internas resultantes do empacotamento das unidades estruturais atômicas dentro de cada camada estrutural, (ii) do papel desempenhado pelas ligações entre as camadas para contrabalançar essas tensões localizadas de modo a produzir um cristal tridimensional microscópico.

A morfologia dos cristais é uma das propriedades que refletem o grau de ordem estrutural. Uma vez que a quantidade de tensões, a força das ligações e o grau de cristalinidade variam consideravelmente nos argilominerais, que conseqüentemente gera uma ampla faixa de variação nas propriedades que refletem diretamente no grau de ordem estrutural. As Figuras 46 a 49 correspondem as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras analisadas.

As informações obtidas do estudo de argilominerais ao microscópio eletrônico são as seguintes: (a) determinação da morfologia ou hábito cristalino das partículas constituintes; (b) identificação dos argilominerais presentes e outros minerais não argilosos; (c) determinação da distribuição de tamanho de partículas – curva granulométrica; (d) detectar a presença argilominerais não detectáveis por difração de raios X; (e) presença de materiais ou minerais amorfos, como alofanos e estruturas diferenciadas (esféricas, tubulares) e entre outras morfologias.

Em argilominerais, como as do grupo do caulim, nas quais as ligações entre as camadas são extremamente fortes, as partículas de argilominerais adquirem a forma de placas espessas, com faces cristalográficas bem definidas, com ângulos de clivagem definidos e característicos. Nas imagens das amostras estudadas é possível observar partículas em formas de placas, porém não tão definidas, parecendo indicar a presença de illita ou illita estratificada com esmectita e clorita. Inferir a presença de caulinita a partir das imagens está em contradição com a discussão apresentada na análise de difração de raios X e se estiver presente, pode estar presente como argilomineral interstratificado.

Nos argilominerais de camada 2:1, nos quais a curvatura das camadas estruturais é inibida pelo arranjo em camadas das duas folhas silicato com a folha interna de gibsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) (mencionada anteriormente), resulta uma ausência de ligações fortes entre as folhas, o que permite a formação de partículas em camadas de diversas espessuras, podendo atingir até espessura da célula unitária. Assim, as esmectitas e cloritas são caracterizadas por apresentar estruturas de placas finas e de perfil irregular ou como agregados de placas de espessura variável e de contornos mal definidos ou esmaecidos. Tais características

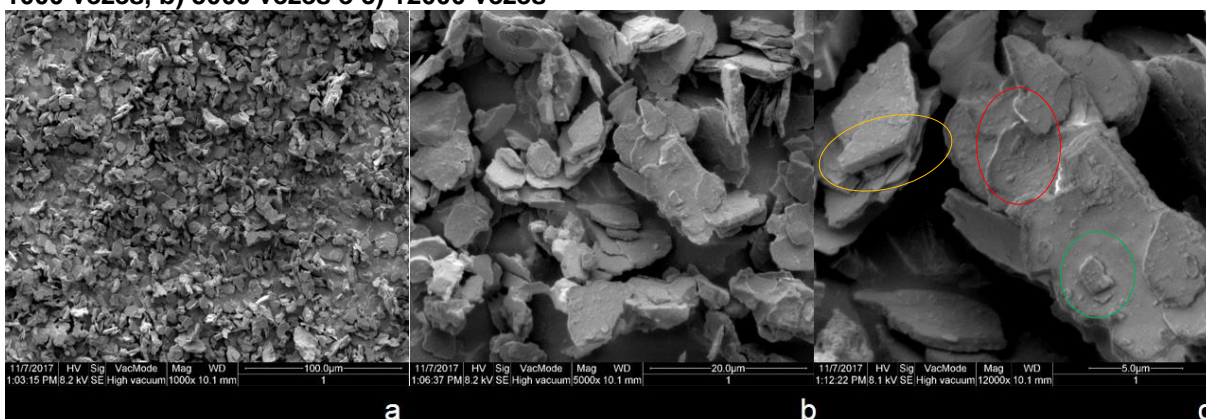


pode ser observada na maioria das imagens das amostras analisadas, mas principalmente na amostra A4 – Argila cinza escuro, Figura 48.

As ilitas tem uma posição morfologia intermediária entre as esmectitas e as micas, as placas são suficientemente espessas para apresentar arestas definidas (Santos, 1989); as amostras analisadas, observa-se que a predominância da morfologia intermediária característica da illita.

Observa-se ainda basicamente em todas as imagens uma uniformidade na distribuição de partículas. Na Figura 46, é possível observar partículas em placas com planos de clivagens perfeitos (círculo amarelo) e outras com contornos irregulares (círculo vermelho). E crescimento de pequenas partículas esféricas nas superfícies maiores (círculo verde), podendo ser indícios da presença de alofanos no material em estudo.

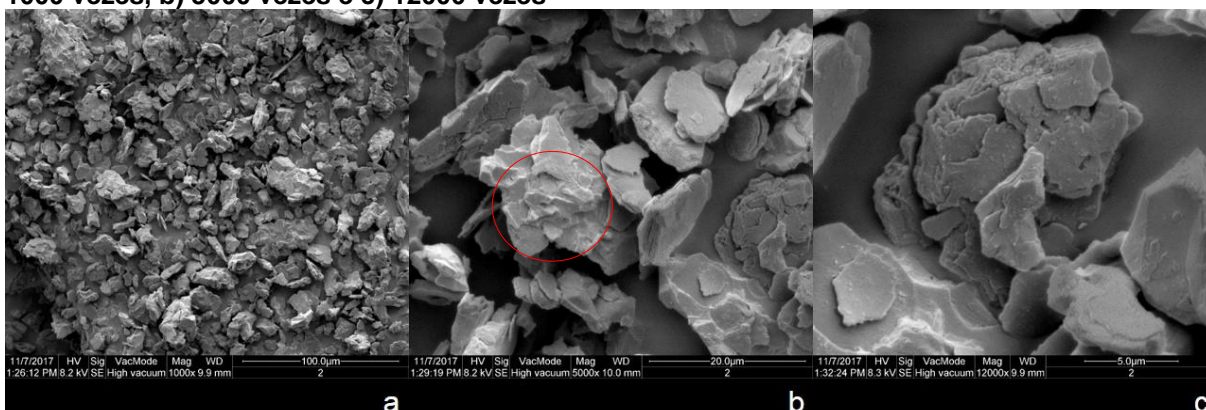
**Figura 46 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra A1 – argila branca em a) 1000 vezes, b) 5000 vezes e c) 12000 vezes**



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 47, é possível observar que as partículas apresentam contornos mais irregulares (círculo vermelho) e as mesmas parecem estar mais coesas (aglomeradas) entre si.

**Figura 47 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra A2 – argila cinza em a) 1000 vezes, b) 5000 vezes e c) 12000 vezes**

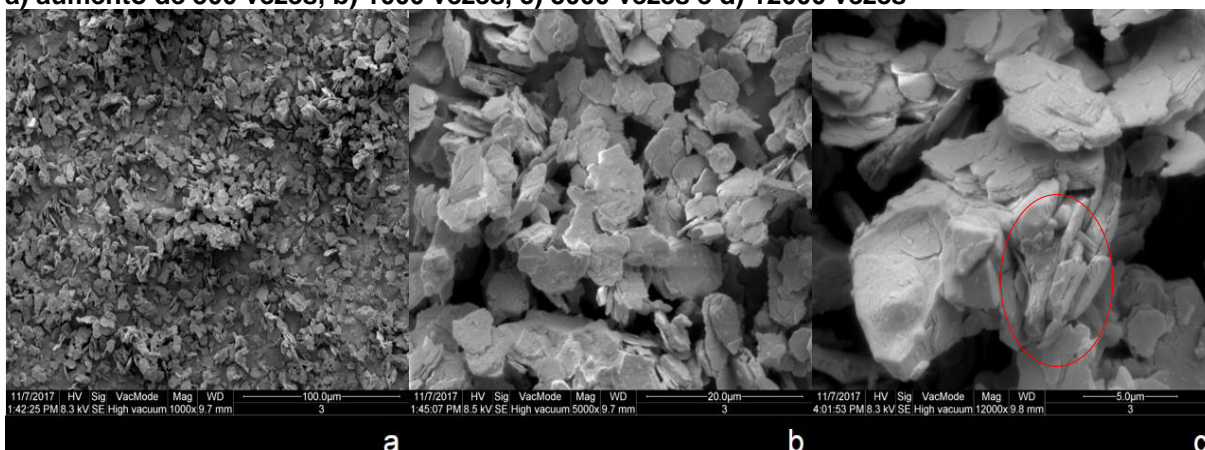


Fonte: Autoria própria.



Já na Figura 48, é possível ainda observar partículas com contornos irregulares e bem agregadas, porém destaca-se algumas partículas que se apresentam em formas tubulares (círculo vermelho).

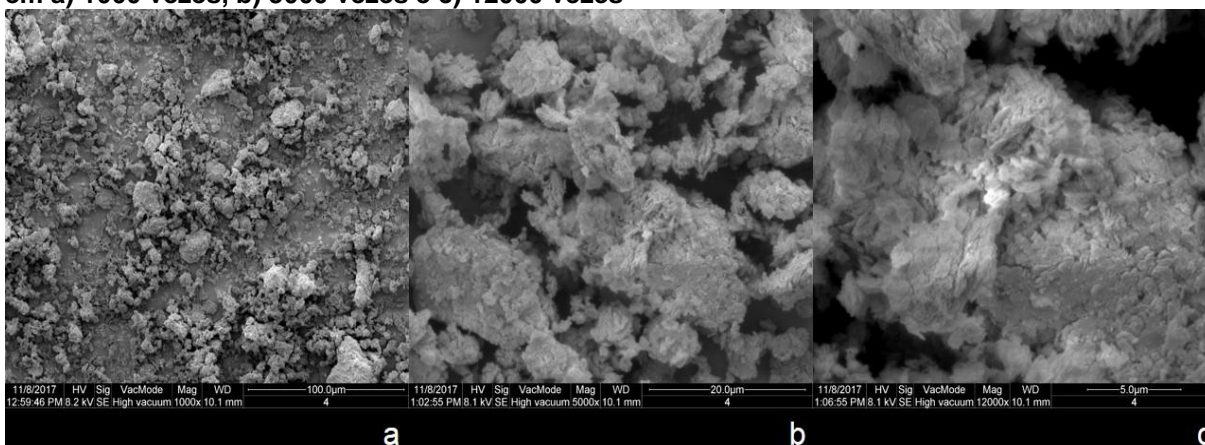
**Figura 48 -** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra A3 – Argila In Natura em a) aumento de 300 vezes, b) 1000 vezes, c) 5000 vezes e d) 12000 vezes



Fonte: Autoria própria.

No entanto, na Figura 49, é possível observar uma particularidade em relação em todas as amostras analisadas, esta fração se mostrou bem diferentes das demais. Suas partículas não apresentam formas em placas com planos de clivagens perfeitos e apenas contornos irregulares com aspectos não definidos, ou seja, apresenta uma morfologia como flocos de neves com estruturas altamente desordenadas.

**Figura 49 -** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra A4 - Argila cinza escuro em a) 1000 vezes, b) 5000 vezes e c) 12000 vezes



Fonte: Autoria própria.

## 6 CONCLUSÃO

O procedimento para identificação dos argilominerais pela técnica de difração de raios X permitiu identificação dos argilominerais do grupo 2:1, tais como: esmectita, illita e provavelmente, um tipo de clorita também está presente.

Os resultados da análise química para as amostras analisadas mostram que os maiores constituintes são o  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , indicativos do predomínio de argilominerais 2:1 principalmente a esmectita. E os teores de  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{MgO}$  são indicativos da presença de illita e confirmado pela análises pela difração de raios X.

As análises térmicas mostram que o aspecto geral das curvas TGA estão mais em concordância com os argilominerais do grupo 2:1 tanto para A1 – argila branca quanto para a A2 – argila cinza, pois observou-se várias etapas de perda de massa. Exclusivamente a amostra A4 – argila cinza escuro que apresentou apenas duas etapas de perda de massa ao que indica um tipo específico de argilomineral presente nesta fração.

Já os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram que as frações de argilas estudadas têm uma distribuição homogênea e distintas para as três frações investigadas, com a presença das morfologias tipo placas predominantes dos argilominerais e ainda, a presença de estruturas tubulares e esféricas para argila A1 – argila branca, A2 – argila cinza e A3 – argila *in natura*. A argila A4 – argila cinza escuro apresenta uma morfologia distintas das demais com aspectos não definido como flocos de neves com estruturas altamente desordenadas.

## 7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

É interessante que em trabalhos futuros:

- (a) Em primeiro realizar (repetir) os procedimentos experimentais para observar se obtêm os mesmos resultados.
- (b) Estudar outras metodologias para realizar o tratamento com etilenoglicol, e também outros compostos que são utilizados no procedimento de expansão dos argilominerais.
- (c) Realizar os tratamentos de etilenoglicol e tratamento térmico nas amostras A1 – argila branca (0 – 5 cm e 5 – 10 cm) e A2 – argila cinza (0 – 5 cm e 5 – 10 cm).
- (d) Analisar essas frações do item anterior por MEV e DRX.
- (e) Realizar tratamentos com etilenoglicol e térmicos para amostra A4.
- (f) Estudar a formação das fases após as análises térmicas via DRX.

## REFERÊNCIAS

ALBANEZ, N. E. F. K. **Preparação E Caracterização De Nanocompósitos Preparados Com Argilas Amido E Sacarose.** [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 46, p. 34–37, 2002.

AMORIM, C. L. G. DE. **ESTUDO DO EFEITO DAS INTERAÇÕES ÁGUA-ARGILA NO INCHAMENTO DE ARGILOMINERAIS ATRAVÉS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X Cintia.**

ANTONIASSI, J. L. **A difração de raios X com o método de rietveld aplicada a bauxitas de porto trombetas, PA.** [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

BAILEY, S. W. **Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals.** Madison, Wisconsin: 1980, 1980. v. 65.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Handbook of clay science - General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In: ELSEVIER S (Ed.). **Developments in Clay Science.** Amsterdam: 2006, 2006. v. 1p. 1–18.

BERGAYA F., THENG B.K.G., L. G. . **Handbook of Clay Science.** Elsevier ed. [s.l: s.n.].

BESOAIN, E. E. **Mineralogia de Arcillas de Suelos.** Inst. Inte ed. San José, Costa Rica: 1985, 1985.

BISCAYE, P. E. **Distinction between Kaolinite and Chlorite in Recent Sediments by X-ray Diffraction.** New Haven, Connecticut: 1964, 1964. v. 49

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Handbook of clay science - Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In: S, E. (Ed.). . **Developments in Clay Science.** Brigatti, ed. [s.l: s.n.]. v. 1p. 19–86.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering : an introduction**. 8<sup>o</sup> ed. United States of America: 2007, 2007.

CULLITY, B. D. **ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION**. 3<sup>o</sup> ed. USA: 1956, 1956.

E. A. HILDEBRANDO ET AL. Síntese e caracterização de argila esmectita Zn-estevensita ( Synthesis and characterization of smectite clay Zn-stevensite ). v. 60, p. 273–278, 2014.

FRANÇA; UGARTE; SILVA. Rochas e Minerais Industriais – CETEM. In: CETEM (Ed.). . 2<sup>o</sup> ed. [s.l.] 2008, 2008. p. 933–958.

FABRIS, I. L. **Processamento químico do minério talco-silicato de magnésio visando Redução dos compostos de ferro**.

GUERRA, D. L. et al. **Aplicação de Al-PILC na adsorção de Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>e Co<sup>2+</sup> utilizando modelos físico-químicos de adsorção**.

GEE, G. W.; BAUDER J. W. Particle size analysis by hydrometer: a simplified method for routine textural analysis and a sensitivity test of measured parameters. Soil Science Society American Journal, Madison, v. 43, n. 5, p. 1004-1007, Sept./Oct. 1986.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. **Manual of Mineralogy.pdf**. 23<sup>a</sup> ed. New York: [s.n.].

LINS, P. G. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PS /** [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

LOPES, F. F. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM FILME COMPÓSITO A PARTIR DA INCORPORAÇÃO DE ARGILA EM BLENDS DE AMIDO / CARBOXIMETILCELULOSE PARTIR DA INCORPORAÇÃO DE ARGILA EM BLENDS DE AMIDO / CARBOXIMETILCELULOSE**. [s.l.] UTFPR, 2017.

LUIZ TAUHATA, IVAN SALATI, RENATO DI PRINZIO, PRINZIO, A. R. DI. **Radioproteção E Dosimetria : FUNDAMENTOS**. 10<sup>a</sup> revisã ed. RIO DE JANEIRO: [s.n.].

MANUEL DE MATOS FERNANDES. **Mecânica dos Solos. Vol.1: Conceitos e Princípios Fundamentais - 2a Edição - Manuel de Matos Fernandes - Google**

**Livros.** 2º ed. Porto: 2011, 2011.

MOORE, D. M. AND REYNOLDS, R. C. J. **X-ray Diffraction and the identification and analysis of clay mineral.** [s.l: s.n.].

MURRAY, H. H. **Applied Clay Mineralogy - Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays.** USA: Elsevier B.V., 2007. v. 2

OLIVEIRA, M. F. DE S. **AVALIAÇÃO DOS INIBIDORES NO CONTROLE DO INCHAMENTO DOS ARGILOMINERAIS UTILIZANDO DIFRAÇÃO DE RAIOS X.**

OLIVEIRA, A. L. N. F. DE. **“PILARIZAÇÃO DAS ARGILAS MONTMORILONITA E ESTEVENSITA COM OLIGÔMERO DE ALUMÍNIO. CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE PROPRIEDADES CATALÍTICAS EM REAÇÕES DE HIDROISOMERIZAÇÃO DE n-OCTANO.**

PEREIRA, E. M. **Estudo do comportamento à expansão de materiais sedimentares da Formação Guabirotuba em ensaios com sucção controlada.**

PERGHER, S. B. C.; CORMA, A.; FORNÉS, V. Preparación y propiedades de una arcilla montmorillonita pilareada con polihidroxidaciones de aluminio. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 649–653, set. 1999.

R. BATISTA, V.R.; NASCIMENTO, J.J.S.; LIMA, A. G. B. DE. Secagem e retração volumétrica de tijolos cerâmicos maciços e vazados: uma investigação teórica e experimental. **Revista Matéria**, v. 14, p. 4, 2009.

SANTOS, P. S. **Ciências e tecnologia de argilas.** 2º ed ed. São Paulo: 1989, 1989.

SCAPIN, M. **Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): Ensaios em argilominerais.** [s.l.] USP, 2003.

SILVA, A. L. DA. **Caracterização mineralógica por difração de raios X e determinação de terras raras por icp-ms de rochas da região sul da bahia.** [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

SKOOG;, D. A.; HOLLER;, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental.**

6 ed ed. Porto Alegre: [s.n.].

TEIXEIRA, A. et al. Química Nova Modificação química de argilas : desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado Chemical modification of clays : scientific and. v. 1956, p. 1–16, 2016.

U. S. GEOLOGICAL SURVEY. **A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction**. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/kaogr.htm>>. Acesso em: 13 fev. 2017.

VIEIRA, D.C; NASCIMENTO R.A., LOPES, F. F. Rheological properties and characterization of a clay mineral from southwest region of São Paulo state –Brazil. **Proceeding of the VII Brazilian Conference on Rheology.**, v. 1, p. p.77-81, jul. 2015.

VIEIRA COELHO, A. C.; SANTOS, P. D. S.; SANTOS, H. D. S. Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146–152, 2007.

ZATTA, L. **Caulinita e haloisita “in-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos.**