



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



TRABALHO DE LICENCIATURA

REMOÇÃO DE IMPUREZAS NÃO ESMECTÍDICAS DA BENTONITE DE BOANE

Autor: Jossias Bartolomeu Magandane



Maputo, Maio de 2013



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



TRABALHO DE LICENCIATURA

REMOÇÃO DE IMPUREZAS NÃO ESMECTÍICAS DA BENTONITE DE BOANE

Autor: Jossias Bartolomeu Magandane

Supervisor: dr. Pedro Horácio Massinga Júnior

Co-supervisor: dr. Hermínio Muiambo

Co-supervisor: dr. Francisco Maleiane

Maputo, Maio de 2013

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais: Bartolomeu Zefanias Magandane e Laura Manuel Gove e aos meus irmãos Isaías, Adelino, Rute, Delfina, Azarias e Esselina.



AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a DEUS que sempre tem iluminado o meu caminho e me acompanhado durante todos os momentos fáceis e difíceis da vida.

Agradeço imenso ao dr. Pedro Horácio Massinga Júnior, pela supervisão e por ter facultado dados e fontes de informação e oportunidades, na realização deste trabalho, pela generosidade e paciência que palavras me faltam para dizer o meu muito obrigado.

Quero agradecer em especial ao professor Walter Focke, por ter permitido a realização do trabalho na universidade da Pretória.

Quero agradecer em especial ao dr. Hermínio Muiambo, pelo acompanhamento, carinho, disponibilidade durante a realização do trabalho na universidade de Pretória e pelo envio dos resultados de DRX e FRX;

Ao dr. Francisco Maleiane pelo acompanhamento, sugestões e disponibilidade durante a realização deste trabalho;

Ao Doutor Arão Manhique pela disponibilidade e por ter facultado informações precisas sobre o trabalho;

A todos os docentes do Departamento de Química da U.E.M., colegas e amigos em especial ao António Teixeira Dias, dr. Silva Condoeira, Araújo Judas Macamo e Abílio Chambe vai o meu muito obrigado.

Aos meus pais e irmãos vai um agradecimento muito especial pelo acompanhamento e apoio moral durante a minha formação;

A todos os que directa ou indirectamente contribuíram para que este sonho se tornasse uma realidade, vai um meu muito obrigado.



DECLARAÇÃO SOB COMPROMISSO DE HONRA

O presente trabalho de licenciatura é da minha autoria, tendo usado os recursos aos quais faço referência ao longo do texto. Declaro que este trabalho nunca foi submetido para avaliação para atribuição de algum grau académico em nenhuma outra instituição, nem para qualquer outro propósito.

Maputo, aos 23 de Maio de 2013

O autor

(Jossias Bartolomeu Magandane)



ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
CTC	Capacidade de troca catiónica
d_p	Diâmetro da partícula
DRX	Difracção de raios-X
EUA	Estados Unidos da América
FRX	Fluorescência de raios-X
g	aceleração da gravidade
h	Distância percorrida pela partícula
LOI	Perda ao rubro/ perda em ignição
MMT	Montmorilonite
t	Tempo de queda da partícula
SE	Superfície específica
UEM	Universidade Eduardo Mondlane
V	Velocidade de queda da partícula
W_a	Peso da amostra seca da argila
ρ_p	Peso específico
ρ_m	Peso específico do meio dispersante
\bar{X}_N	Média da bentonite não tratada
\bar{X}_T	Média da bentonite tratada



RESUMO

A bentonite é uma argila plástica e coloidal constituída essencialmente por argilominerais do grupo das esmectites (montmorilonite), apresentando mais de 140 aplicações industriais.

Moçambique possui uma mina de bentonite na Província de Maputo, Distrito de Boane. Essa bentonite está altamente contaminada por cristobalite. A existência de α -cristobalite em bentonites é perigosa para a saúde humana e reduz o seu valor comercial.

Devido à semelhança entre os padrões bem ordenados de DRX, opala-C e opala-CT têm sido confundido com α -cristobalite em muitas publicações. Isto é importante, porque a α -cristobalite é provavelmente um carcinógeno humano e as opalas não são.

Neste trabalho foi aplicado o método da digestão da bentonite em H_3PO_4 seguido de DRX, para confirmar se efectivamente a sílica presente na bentonite de Boane é cristobalite, tridimite, opala ou mistura destas. Adicionalmente a bentonite bruta foi separada por fraccionamento coloidal e posterior tratamento químico com vista a separá-la das impurezas.

As bentonites obtidas em todas etapas, incluindo a bentonite bruta (não tratada) usado como referência, foram caracterizadas por DRX para a determinação da composição mineralógica. As mesmas foram usadas para determinar CTC, SE e apenas algumas amostras de bentonite não tratada e tratada quimicamente beneficiaram da determinação da composição química com FRX.

O resultado da digestão da bentonite em H_3PO_4 , confirmou a presença da cristobalite na bentonite de Boane em vez das outras formas polimórficas da sílica.

Os difractogramas de raios-X e os resultados de FRX, mostraram a perda do mineral de interesse (MMT) na fracção sobrenadante e muito mais após o tratamento químico face à não tratada. Os valores da CTC e da SE estiveram dentro dos parâmetros de uma argila esmectita com valores na ordem de 50,8 a 105,5 meq/100g da argila para a CTC e 396,44 a 823,37 m^2/g para a SE, tendo se registado maiores valores na fracção sobrenadante.



ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO	1
1. OBJECTIVOS	2
2. METODOLOGIA DE TRABALHO	2
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
1. Argilominerais.....	3
1.1. Bentonite.....	4
2. Caracterização dos Argilominerais.....	12
2.1. Capacidade de Troca Catiónica	12
2.2. Área Superficial de Argilas.....	12
2.3. Determinação da CTC e SE pelo método de azul-de-metileno	13
2.4. Análise Mineralógica por DRX	14
2.5. Fluorescência de raios-X	16
III. PARTE EXPERIMENTAL	17
1. Amostragem de Bentonite de Boane	17
2. Geologia e Mineralogia de Bentonite de Boane.....	17
3. Tratamento das Amostras	18
3.1. Fraccionamento Coloidal.....	18
3.2. Tratamento Químico	18
3.3. Digestão em H ₃ PO ₄	19
4. Caracterização da Bentonite	20
4.1. Determinação da Capacidade de Troca Catiónica e Área Superficial por Adsorção com Azul-de-metileno	20
4.2. Caracterização Mineralógica por DRX.....	21
4.3. Caracterização Química por FRX.....	21
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
1. Difracção de Raios-X	22



2. Fluorescência de Raios-X.....	25
3. Capacidade de Troca Catiônica e Área Superficial.....	26
4. Digestão em Ácido Fosfórico.....	27
V. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	29
1. Conclusões.....	29
2. Recomendações	29
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cristalina da esmectita (MMT)	5
Figura 2: Representação da hidratação da montmorilonite cálcica e sódica.....	7
Figura 3: Delaminação da montmorilonite sódica	7
Figura 4: Superfícies dos argilominerais montmoriloníticos	13
Figura 5: Ensaio do papel de filtro com uso da técnica do azul-de-metileno	14
Figura 6: Mina de bentonite de Boane	17
Figura 7: Suspensão aquosa da bentonite	18
Figura 8: Bentonite em tratamento químico.....	19
Figura 9: Ensaio de adsorção da argila em azul-de-metileno	21
Figura 10: Resultados de DRX da amostra B-1n.	22
Figura 11: Resultados de DRX da amostra B-1	23
Figura 12: Difractogramas da digestão da bentonite em ácido fosfórico.....	27



ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1: Classificação das principais esmectites e suas fórmulas ideais (da Luz et al., 2004)</i>	<i>3</i>
<i>Tabela 2: Comparação das intensidades relativas dos principais picos do difractograma em DRX das amostras naturais (X-1n), amostras submetidas à fraccionamento coloidal (X-1) e amostras tratadas quimicamente (X-1t).</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 3: Resultados de composição química obtidos por FRX para amostras das bentonites não tratadas (X-1n) e as submetidas ao tratamento químico (X-1t).....</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 4: CTC e SE das bentonites obtidos com o método de adsorção do azul-de-metileno.</i>	<i>26</i>



ÍNDICE DOS ANEXOS

ANEXO A:Difractogramas de Bentonite não Tratada.....	A
ANEXO B:Resultados do Fraccionamento Coloidal.....	C
ANEXO C:Difractogramas da Bentonite após Tratamento Químico	E





I. INTRODUÇÃO

A bentonite é uma rocha argilosa, frequentemente originada pela desvitrificação e alteração química de cinzas vulcânicas (Luz *et al.*, 2004 e Silva, 2011). Pode apresentar cores variadas, incluindo branca, cinzenta, amarela e outras dependendo da sua origem e composição química (Bayram *et al.*, 2010).

A rocha bentonítica consiste essencialmente de argilominerais do grupo das esmectitas. O argilomineral mais comum é a montmorilonite (MMT), ocorrendo em concentrações variando de 60 a 95% de massa da bentonite (Porto e Aranha, 2006). Também ocorrem associados ao mineral de interesse (MMT), impurezas não esmectites: caolinite, ilite, feldspato, anfibólio, cristobalite, quartzo etc. (Tonnesen, 2012). A presença de impurezas não esmectíticas na bentonite, num teor superior a 5%, diminui o seu valor industrial. Consequentemente, o seu valor comercial também diminui.

As bentonites têm grande interesse industrial, devido as excelentes propriedades que possuem, conferidas pela MMT: (i) elevada área superficial, podendo chegar a 800 m²/g; (ii) grande capacidade de inchamento em água, podendo atingir um volume 20 vezes superior ao volume inicial; (iii) elevada capacidade de troca catiónica (CTC), podendo trocar até 150meq/100g de argila seca (Batista *et al.*, 2009; Luz *et al.*, 2004 e Paiva *et al.*, 2008).

Moçambique possui uma mina de bentonite, na Província de Maputo, Distrito de Boane. A mineração desta bentonite decorre desde 1967 (Velde, 1985), mas a sua relevância económica e social para o país é negligenciável. Porém, a bentonite de Boane tem vantagem competitiva em relação às bentonites comuns, pois possui uma cor esbranquiçada. Devido sua escassez e boa aparência conferida ao produto onde se aplica, o preço de uma bentonite esbranquiçada chega a ser 10 vezes mais elevado que a bentonite comum (Allo e Murray, 2004). Todavia, o valor comercial da bentonite de Boane é menor que o das bentonites comuns, devido ao elevado teor da impureza cristobalite (Güven 1971).

Massinga *et al.*, (2010) determinaram a seguinte composição da bentonite de Boane, em relação à massa total da amostra: 60.3% de montmorilonite, 35.7% de cristobalite e 4% de quartzo.

A cristobalite é um mineral não argiloso, cuja presença é detectada por difracção dos raios-X, DRX (Güven, 1971). Porém, este mineral tem sido confundido com tridimite, opala-C e opala-CT, devido à semelhança dos padrões bem ordenados de DRX. Aliás, as esferas de opala-CT têm sido caracterizadas como consistindo de agregados laminares de cristobalite e tridimite.



A cristobalite é considerada nociva à saúde humana. A agência internacional investigadora de Cancro, citada por Onal *et al.* (2007), declarou potencialmente carcinogénico o pó de todas as formas polimórficas da sílica cristalina com tamanho inferior a 5 µm.

A purificação e enriquecimento de minerais argilosos têm sido uma exigência cada vez mais crescente para a sua utilização na preparação de materiais sofisticados, por exemplo nanocompósitos plásticos (Bergaya *et al.*, 2006). Estes autores recomendam a remoção de impurezas da argila, por isso, os objectivos seguintes foram estabelecidos para o presente trabalho:

1. OBJECTIVOS

a) Objectivo Geral

O objectivo geral deste trabalho é purificar a bentonite de Boane e enriquece-la no mineral de interesse.

b) Objectivos Específicos

- ❖ Remover as impurezas associadas ao mineral de interesse (MMT), especialmente carbonatos, material orgânico, (hidr)óxidos e formas polimórficas da sílica;
- ❖ Avaliar o efeito da purificação e enriquecimento da bentonite, pela determinação da composição química em XRF, composição mineralógica em DRX e pela capacidade de troca catiónica;
- ❖ Identificar a(s) forma(s) polimórfica(s) da sílica na bentonite de Boane, pela digestão em H₃PO₄.

2. METODOLOGIA DE TRABALHO

O presente trabalho seguiu a seguinte metodologia:

- ❖ Pesquisa bibliográfica;
- ❖ Realização da parte experimental;
- ❖ Análises e discussão dos resultados e considerações finais;
- ❖ Digitação do relatório final.



II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Argilominerais

Os argilominerais são os minerais constituintes das argilas. Eles são silicatos hidratados dispostos em camadas (ou lamelas) que, por sua vez, são formadas por subcamadas (ou “folhas”) tetraédricas e octaédricas (Sartori *et al.*, 2011).

Os argilominerais podem ser classificados em função da disposição das subcamadas, considerando a razão entre subcamadas tetraédrica e octaédrica, respectivamente. Por exemplo, um mineral formado por uma subcamada tetraédrica e uma octaédrica é classificado como argilomineral do tipo 1:1. Se houver duas subcamadas tetraédricas e uma octaédrica, o material é classificado como mineral do tipo 2:1 (Sartori *et al.*, 2011).

Dos argilominerais, destacam-se os esmectíticos, que são alumino-silicatos hidratados de sódio, cálcio, magnésio, potássio e lítio (Baptista *et al.*, 2009). As diferentes esmectites distinguem-se em função: i) da ocupação dos sítios octaédricos: dioctaédricas, nas quais 2/3 do total destes sítios são ocupados por cátions trivalentes; e trioctaédricas, com total ocupação de tais sítios por cátions divalentes; ii) da natureza dos cátions presentes na sua estrutura e iii) da localização das substituições isomórficas geradoras de carga (Tab.1) (Aranha *et al.*, 2007).

Tabela 1: Classificação das principais esmectites e suas fórmulas ideais (da Luz *et al.*, 2004)

CATIÕES OCTAÉDRICOS PREDOMINANTES	CARGA LAMELAR OCTAÉDRICA	CARGA LAMELAR TETRAÉDRICA
Al ⁺³	Montmorilonite $R^{+}_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$	Beidelite $R^{+}_{0,33}Al_2(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
Mg ⁺²	Hectorite $R^{+}_{0,33}(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$	Saponite $R^{+}_{0,33}Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
Fe ⁺³	-----	Nontronite $R^{+}_{0,33}Fe^{+}_{32}(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$

(R⁺) cátion interplanar.



1.1. Bentonite

O termo bentonite advém da argila descoberta no ano de 1898, em Fort Benton Wyoming (EUA). Por sua vez, montmorilonite é o nome dado à argila que foi identificada em 1896, em Montmorillon, uma cidade na região de Poitou, França (Silva, 2011).

Bentonite é uma terminologia tecnológica aplicada a argilas com granulação muito fina, composta essencialmente por argilominerais do grupo das esmectites, sendo mais comum a montmorilonite em concentrações que podem variar de 60 a 95% em massa. Esta argila é formada pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água (Luz *et al.*, 2004 e Tonnesen, 2012).

1.1.1. Aplicações da Bentonite

As bentonites apresentam mais de 140 aplicações industriais (Silva e Ferreira, 2008). Cada uma destas aplicações industriais específicas exige propriedades e características específicas. Entre as características mais valiosas encontra-se a cor, facilidade de intercalação de moléculas orgânicas e inorgânicas, e elevada CTC (Allo e Murray, 2004).

As principais aplicações das bentonites podem ser divididas em três categorias. Na primeira, estão incluídas as aplicações que apresentam maior consumo da bentonite: areias de fundição, materiais de vedação em engenharia civil, pelletização de minério de ferro e em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Na segunda, estão incluídas as aplicações com menor consumo de bentonite, como tintas, adesivos (em materiais asfálticos e látex), cerâmica, usos farmacêuticos, cosméticos, como cargas e na purificação (de água, vinhos e óleos). Na terceira, estão incluídas as novas tendências: nanocompósitos, engenharia de nanopartículas e heteroestruturas porosas.

1.1.2. Estrutura da Montmorilonite

A montmorilonite é o argilomineral mais abundante entre as esmectites, cuja fórmula química geral é $M_x(Al_{2y}Mg_y)Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ (Cadene *et al.* 2005). Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a 0,1 μm , com tamanho médio de 0,5 μm e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina (Figura 1). Estas são



unidas entre si por átomos de oxigénio comuns a ambas as folhas (Paiva *et al.*, 2008; Silva e Ferreira, 2008).

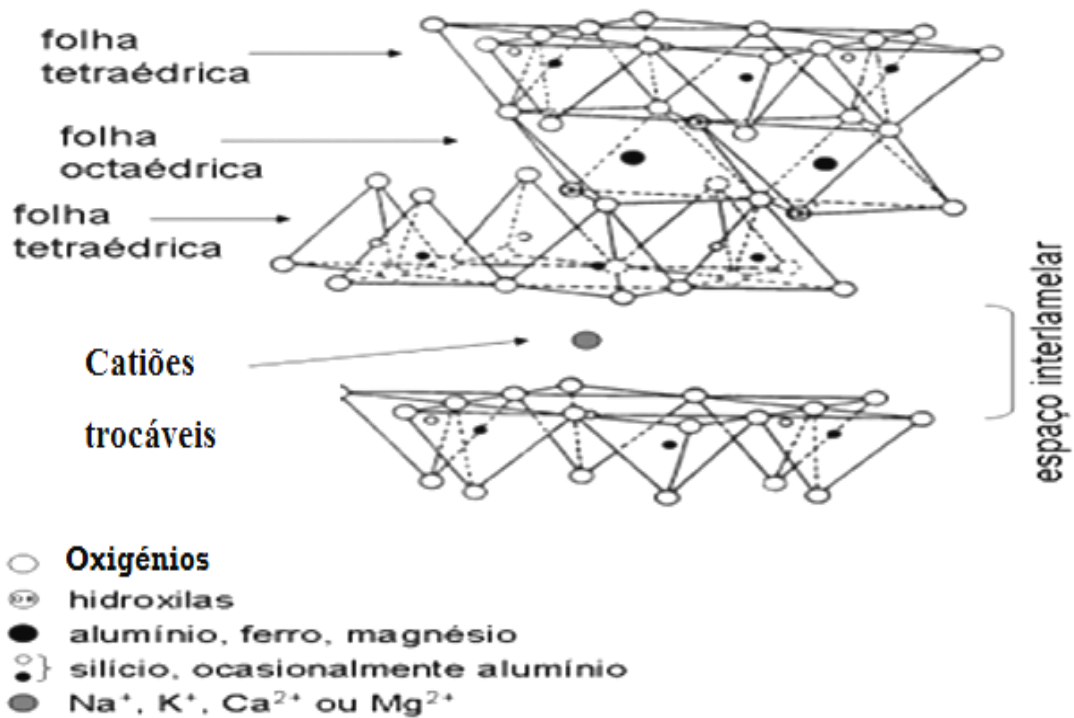


Figura 1: Estrutura cristalina da esmectita (MMT) (Teixeira-Neto/Teixeira-Neto, 2009).

As lamelas da montmorilonite apresentam perfil irregular: são muito finas, têm tendência a se agregarem no processo de secagem e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocadas em água (Ferreira, 2008). Na estrutura cristalina da MMT, as folhas de tetraedro de lamelas diferentes encontram-se adjacentes, ficando os átomos de oxigénio em posições opostas, levando a uma fraca ligação entre as camadas (Aranha *et al.*, 2007).

A montmorilonite possui deficiência de cargas positivas na sua estrutura cristalina, causada por substituições isomórficas, resultando em um excesso de cargas negativas distribuídas pela superfície das lamelas. Estas substituições podem ser do Si⁴⁺ pelo Al³⁺ nos sítios tetraédricos, do Al³⁺ pelo Mg²⁺, do Mg²⁺ pelo Li⁺ entre outros nos sítios octaédricos. O excesso de cargas negativas resultante é contrabalançado por catiões interlamelares hidratados, alcalinos (Na⁺ e K⁺) ou alcalinos terrosos (Ca²⁺ e Mg²⁺) (Luz *et al.*, 2004 e Paiva *et al.*, 2008).

O desbalanceamento eléctrico gerado por substituições isomórficas, porém compensado pela presença de catiões interplanares, contribui para o aumento da distância entre as camadas quando em presença de água. A esmectite possui uma rede capaz de sofrer expansão, na qual todas as



superfícies das camadas estão disponíveis para a hidratação e troca dos cátions interplanares, sendo esta a sua principal característica (Aranha *et al.*, 2007).

1.1.3. Principais Características da Bentonite e sua Classificação

As bentonites, em geral, caracterizam-se por apresentar:

- ❖ Partículas muito finas;
- ❖ Elevada área superficial
- ❖ Elevada carga superficial;
- ❖ Alta capacidade de troca catiónica;
- ❖ Inchamento (afastamento das camadas) quando em presença de água.

Na indústria existem vários critérios para a classificação da bentonite, uma delas baseia-se no grau de inchamento em meio aquoso. Portanto, existem dois tipos de argilas bentoníticas: as que não incham em presença de água, que têm o cálcio como cátion interlamelar predominante (bentonites cálcicas), e as que incham em presença de água, nas quais o sódio é o cátion interlamelar predominante (bentonites sódicas).

O grau de inchamento nas bentonites sódica é maior devido ao elevado poder de hidratação dos cátions monovalentes de sódio. Isto está associado a adsorção de várias moléculas de água a estes íons, provocando o distanciamento das camadas lamelares da argila, o que pode significar em um aumento de até 20 vezes sobre o volume inicial da dispersão (Rosário, 2010), como mostra a Figura 2.

A diferença no inchamento das motmorilonites sódicas e cálcicas deve-se essencialmente a intensidade de atracção entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto o cátion sódio provoca uma menor força atractiva, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida (Oliveira, 2009).



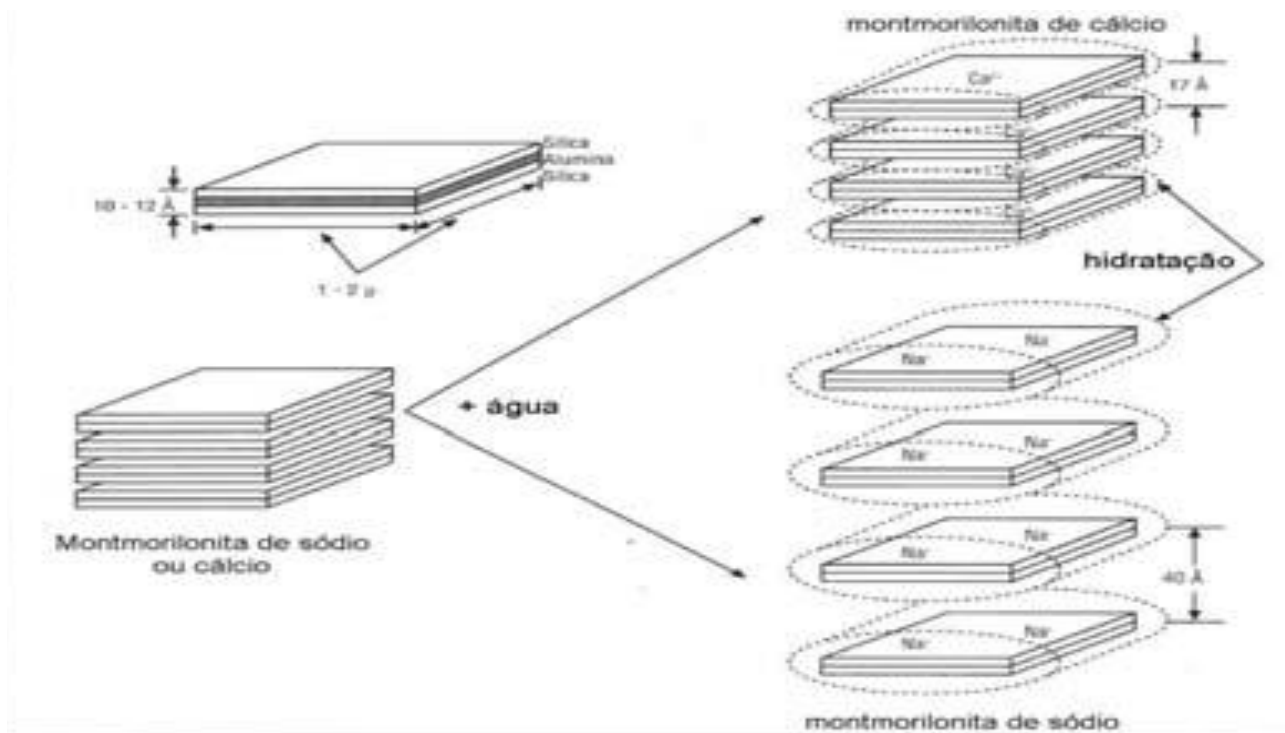


Figura 2: Representação da hidratação da montmorilonite cálcica e sódica (Silva e Ferreira 2008)

Na montmorilonite sódica, esta adsorção de água, quando continuada, pode distanciar as camadas estruturais a tal ponto que as interações electrostáticas sejam demasiadamente fracas, causando o desfolhamento individualizado das partículas de argila (Figura 3). Deste modo, cada unidade estrutural pode-se dispersar no meio líquido como partículas de dimensões coloidais, negativamente carregadas nas suas superfícies e balanceadas pela fixação de catiões de sódio.

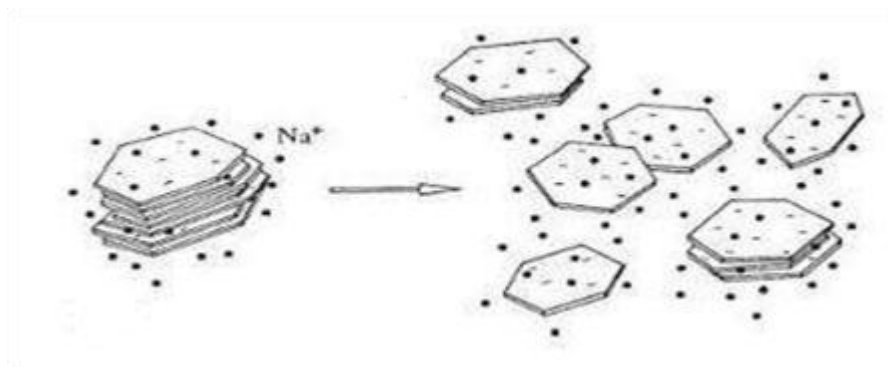


Figura 3: Delaminação da montmorilonite sódica (Rosário, 2010).

Para além da natureza do catião trocável predominante, o grau de inchamento é influenciada por outras propriedades específicas do material como grau de pureza, área superficial, carga da camada, distribuição das cargas interlamelares, bem como informações sobre o sistema, nomeadamente, a quantidade e actividade do solvente, temperatura, etc (Rosário, 2010).



1.1.4. Efeitos das Impurezas na Qualidade da Bentonite

A bentonite de alta qualidade é aquela que contém predominantemente montmorilonite. Porém, é comum a co-existência de outros materiais constituintes, tais como argilominerais de outros grupos: illite, caulinite e clorite; minerais não argilosos, como quartzo, cristobalite, feldspato, carbonatos, óxidos; além de matéria orgânica e outras impurezas (Rosário, 2010; Batista *et al.*, 2009). Muitas vezes, estes materiais indesejáveis encontram-se associados à estrutura da montmorilonite, interferindo nas suas propriedades e causando um efeito muito adverso sobre a qualidade da argila (Erdogan e Demirci, 1996).

Os carbonatos, por exemplo, actuam como reservatórios de catiões multivalentes, interferindo negativamente no inchamento e na troca catiónica das argilas em que participam. Por outro lado, cristais de quartzo e feldspato podem-se localizar entre os tactóides, agindo como agentes cimentantes na formação de aglomerados (Rosário, 2010). Quanto maior a fracção de partículas grosseiras, menor será a dispersão de tais partículas em sistemas aquosos, o que representa uma baixa separação das lamelas, e consequentemente, um menor poder de inchamento e de troca iónica (Bergaya *et al.*, 2006).

Adicionalmente, a agência internacional de pesquisa sobre o câncer declarou, em 1987, que a sílica cristalina como o quartzo, cristobalite e tridimite com o diâmetro inferior a 5 μm das suas partículas e com massa de 0,1% em qualquer material é provavelmente cancerígena, para os humanos (Önal *et al.*, 2007).

1.1.5. Sílica na Bentonite

Bentonites são produtos de alteração de cinzas vulcânicas e tufos que são ricos em sílica. Na natureza, a sílica ocorre como quartzo, cristobalite, tridimite, coesite, stishovite, lechatelierite (vidro de sílica), e opalas. Os cinco primeiros são cristalinos, vidro de sílica é amorfo e opalas são amorfos ou parcialmente sílicas cristalinas hidratadas [David, (*sem ano*)].

A opala é frequentemente identificada erroneamente como cristobalite, pois compartilha uma associação genética com bentonite a sua diferença com as outras sílicas não está só na composição química, mas também na reactividade química. A cristobalite e o quartzo são outros minerais sílicas que ocorrem na bentonite. Actualmente há exigências regulamentares de protecção ao consumidor que exigem identificação de polimorfos de sílica cristalina acima de 0.1% em massa, em qualquer



material, e sua distinção de silicatos e formas de sílica amorfa (Miles, 1993). Particularmente importante é a identificação de polimorfos de baixa temperatura de opala-A, opala-CT e opala-C, o que, dependendo do grau de ordenação, pode ser confundido com α -cristobalite em padrões DRX, nas reflexões 4.04\AA d(101) e 2.84\AA d(102) que são também características das opalas (Güven e Grim, 1972 e Miles, 1993), se nenhum outro teste for aplicado.

O Instituto Nacional de Saúde e Segurança Ocupacional nos EUA, citado por Miles (1993), publicou um método químico para a análise de poeiras respiráveis de menos de $5\mu\text{m}$ em tamanho de partícula, que se apoia no facto de alguns silicatos e sílicas amorfas serem solúveis em ácido fosfórico, enquanto sílicas cristalinas são muito mais resistentes. Este método foi aperfeiçoado para a concentração de quartzo e cristobalite no resíduo insolúvel resultante da reacção de silicatos e algumas sílicas amorfas com refluxo de ácido fosfórico. O método assume que toda a sílica residual é a sílica cristalina, a menos que a mineralogia seja conhecida e minerais interferentes corrigidos. Miles (1993) propôs que a digestão em ácido fosfórico pode ser usada como uma técnica de concentração eficaz para subsequente análise por difracção de raios-X dos componentes de sílica cristalina. Esse autor, mostrou que a opala exhibe reactividade e solubilidade completa em ácido fosfórico enquanto o quartzo e cristobalite originada em temperatura elevada têm reactividade muito inferior e são insolúveis em ácido fosfórico.

1.1.6. Processos de Beneficiamento de Bentonites

Bentonites em estado natural são utilizadas em muitas aplicações industriais. Usos mais avançados tecnologicamente, requerem propriedades mais constantes ou potencializadas (Rosário, 2010). O uso de argilas naturais em determinados processos torna-se inviabilizado pelos seguintes factores:

- ❖ Baixa concentração do argilomineral montmorilonítico, insuficiente para prover as bentonites de suas propriedades mais importantes;
- ❖ Elevado conteúdo de impurezas, como argilominerais de outros grupos, minerais acessórios e substâncias orgânicas que alteram as propriedades da argila;
- ❖ Composições químicas e mineralógicas heterogêneas e inconstantes, impedindo a reprodutibilidade de suas características principais, tornando-as inaptas a certas aplicações tecnológicas.



Etapas de beneficiamento que contornem tais limitações são muitas vezes necessárias para o aproveitamento das bentonites naturais. Estes tratamentos podem ser de natureza física ou química e objectivam, entre outras coisas: produzir bentonites com propriedades que atendam às especificações industriais a partir de argilas naturais com baixo teor de montmorilonite ou argilominerais esmectíticos; Transformar uma bentonite cálcica ou policatiónica em sódica, aumentando o seu conteúdo de iões de sódio interplanares; desenvolver argilas modificadas a partir da troca catiónica com iões de interesse, para fornecer características inexistentes à argila natural e possibilitar novas aplicações.

1.1.7. Purificação de Argilas

Alguns tratamentos de natureza mecânica podem auxiliar no beneficiamento de argilas de qualidade inferior, de modo a reduzir a quantidade de materiais indesejáveis e propiciar o melhoramento da sua actuação em processos tecnológicos (Rosário, 2010). Esse tratamento pode incluir também a purificação do mineral por fraccionamento coloidal sob gravidade, permitindo a retirada de impurezas insolúveis como sílicas, feldspato, mica, caulinite e outras (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto; 2009).

a) Fraccionamento Coloidal

O processo de sedimentação permite a classificação granulométrica das fracções argilosas baseada na Lei de Stokes, descrita pela equação (1), que descreve um sistema em que uma partícula esférica cai sob a influência da gravidade em um meio viscoso, atingindo uma velocidade constante, de acomodação (Rosário, 2010).

$$V = \frac{h}{t} = \frac{(\rho_p - \rho_m)g}{18\eta} d_p^2 \quad (1)$$

onde:

- V Velocidade de queda da partícula (m/s);
- h Distância percorrida pela partícula (m);
- t Tempo necessário para percorrer a distância h (s);
- ρ_p Peso específico das substâncias constituintes das partículas (Kg/m³);
- ρ_m Peso específico do meio dispersante (Kg/m³);
- g Aceleração da gravidade (m/s²);



- η Viscosidade do meio dispersante (Kg/m.s);
 d_p Diâmetro da partícula (m).

Usando a água como meio dispersante, com viscosidade e peso específico constantes em temperaturas fixas, por exemplo, $\eta = 1,0 \times 10^{-3}$ Kg/m.s e $\rho_m = 998$ Kg/m³ a 20°C e conhecendo os pesos específicos da argila e da água, a velocidade é directamente proporcional ao quadrado do diâmetro das partículas argilosas. Com esta relação, pode-se definir o tempo necessário para uma partícula de determinado diâmetro esférico equivalente percorrer uma distância pela actuação da gravidade. Para isto, pode-se reescrever a equação (1) em função do tempo, para se obter a equação (2):

$$t = \frac{18\eta}{(\rho_p - \rho_m)g} \frac{h}{d_p^2} \quad (2)$$

Considerando-se, por exemplo, uma partícula de quartzo com diâmetro de 20 μ m e peso específico de $2,65 \times 10^3$ kg/m³, a equação de Stokes determinará que o mineral levará cerca de 4 minutos e 38 segundos para percorrer uma altura de 10 cm.

Deve-se destacar que as partículas argilosas não obedecem perfeitamente à lei de Stokes, por não apresentarem partículas totalmente esféricas (no caso das montmorilonites, isso é ainda mais agravado devido à formação estrutural em placas de diâmetro muito extenso e de espessura muito delgada). Além disso, a queda não é perfeitamente livre, porque sofre a influência de outras forças [Rosário, 2010 e Zanini *et al.*, (sem ano)]. Por outro lado, quando as partículas são grandes, a separação de fases tende a ser espontânea, de modo que o sistema não possui estabilidade. Entretanto, quando se trata de uma suspensão coloidal diluída e as partículas da suspensão são extremamente pequenas, as suas velocidades de sedimentação também serão pequenas. Então a cinética do processo é controlada pela floculação. A separação de fases só ocorre depois que os aglomerados atingirem um diâmetro acima de 0,1 μ m, e comecem a sedimentar (Weng, 2009). Esta aglomeração ocorre através do movimento browniano que acontece devido à agitação térmica das moléculas, que faz as partículas colidirem e flocularem.

Desta forma, os valores obtidos através da lei de Stokes são apenas aproximações utilizadas para estimar os tempos de sedimentação das partículas de interesse (Rosário, 2010).



2. Caracterização dos Argilominerais

2.1. Capacidade de Troca Catiónica

A capacidade de troca catiónica (CTC) é a propriedade que um determinado material apresenta quando em contacto com catiões livres, pois é capaz de incorporá-los na sua estrutura, liberando outros catiões trocáveis. Portanto, as argilas do grupo das esmectites, do qual a montmorilonite é o principal mineral, exibem uma alta capacidade de troca de catiões. Isto é, os catiões dentro das lamelas cristalinas e, principalmente, os catiões interlamelares podem ser trocados por outros catiões presentes em uma solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina das argilas. A capacidade de troca catiónica é uma propriedade importante das argilas, pois pela troca de catiões pode-se modificá-las fisicamente influenciando directamente sobre as suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas.

A CTC das argilas montmorilonites naturais é muito variável, podendo ocorrer dentro de uma faixa entre 40 e 150meq/100g de argila. Entretanto, estes valores costumam ser maiores que 80 meq/100g quando se trata de bentonites compostas exclusivamente por argilominerais montmoriloníticos (Rosário, 2010).

Segundo Bergaya *et al.* (2006), a troca de catiões do argilomineral pelos catiões de uma solução possui as seguintes características:

- Reversibilidade;
- Controle pela difusão (etapa limitante);
- Estequiometria;
- Selectividade entre os catiões (na maior parte das vezes).

2.2. Área Superficial de Argilas

A área superficial total de uma argila é dada pela soma das superfícies externas e internas, quando existentes, das partículas constituintes (Bergaya *et al.*, 2006). Argilas montmoriloníticas apresentam áreas superficiais da ordem de 150 a 800m²/g, valores considerados elevados. Estes têm origem não somente nas pequenas dimensões dos seus argilominerais constituintes (Silva, 2011), como também na presença concomitante de áreas externas, internas e de extremidades, como pode ser conferido na ilustração da Figura 4.



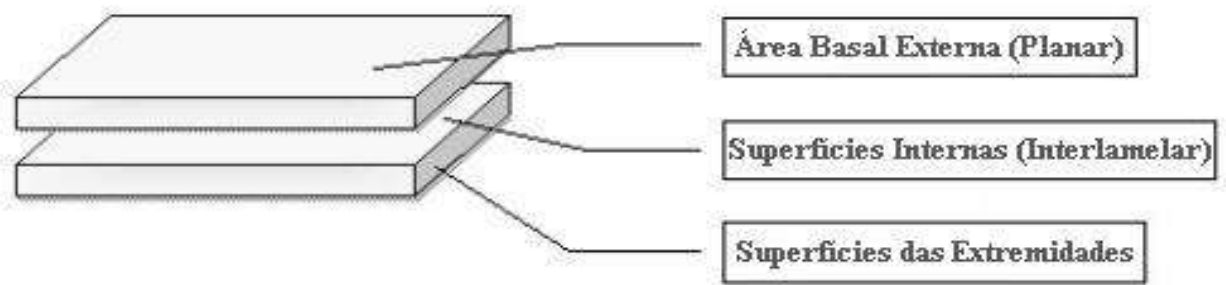


Figura 4: Superfícies dos argilominerais montmoriloníticos (do Rosário, 2010).

Esta propriedade é muito importante em processos cuja interação sólido-fluido depende directamente de tal parâmetro, como acontece em reacções catalíticas, fabricação de revestimentos cerâmicos, branqueamento de óleos e processos adsorptivos em geral. No entanto, argilominerais têm uma facilidade especial em modificar a sua superfície externa, e frequentemente também a interna, seja por processos de adsorção, troca catiónica, tratamentos mecano-químicos, entre outros (Bergaya *et al.*, 2006). Por exemplo, a activação ácida costuma ser amplamente utilizada na indústria de beneficiamento de bentonites para o aumento da área superficial. Todavia, este procedimento costuma ser aplicado somente as bentonites cálcicas com propósitos de clareamento, uma vez que resulta inevitavelmente à destruição do retículo cristalino dos argilominerais envolvidos (Valenzuela e Souza, 2001).

2.3. Determinação da CTC e SE pelo método de azul-de-metileno

A determinação da capacidade de troca catiónica e da superfície específica de solos e argilas pode ser feita por diferentes processos, dentre os quais o método do papel de filtro (ensaio de capacidade de troca catiónica por azul de metileno) que pode ser executado com rapidez, simplicidade e boa reprodutibilidade. O método do papel filtro tem como princípio a propriedade do corante orgânico azul-de-metileno em ser adsorvido pela argila, quando em solução aquosa, permitindo calcular a capacidade de troca catiónica e superfície específica do solo (Pejon, 1992).

O ensaio consiste na titulação de uma suspensão da amostra de argila, com uma solução de azul-de-metileno. A dosagem do volume final de azul-de-metileno baseia-se na adição sucessiva de 1ml de solução na suspensão. O ponto de saturação é caracterizado pelo acto de pingar uma gota da suspensão sobre um papel de filtro se observar a formação de uma auréola azulada ao redor da porção sólida “núcleo” (Moreira *et al.*, 2008) como mostra a Figura 5.



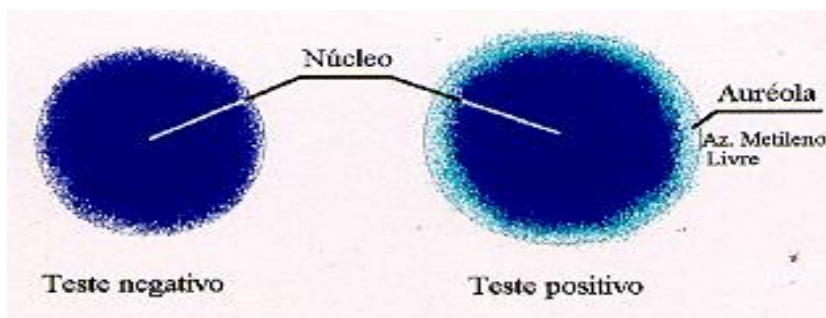


Figura 5: Ensaio do papel filtro com uso da técnica do azul-de-metileno (Moreira et al., 2008)

A superfície específica do material (SE), ou superfície activa da fracção argilosa e a capacidade de troca catiónica, é calculada a partir do volume final de azul-de-metileno gasto para saturar a superfície da amostra expressa pelas fórmulas (3) e (4).

$$CTC = C \times V \times \frac{100}{W_a} \quad (3)$$

$$SE = f_a \times CTC \quad (4)$$

onde:

CTC	Capacidade de troca de catiões (meq/100g de argila seca)
C	Concentração de azul-de-metileno (meq/L)
V	Volume de azul-de-metileno gasto (L)
W_a	Massa da amostra de argila seca (g)
SE	Superfície específica (m ² /g)
f_a	Factor do azul-de-metileno (7, 8043)

2.4. Análise Mineralógica por DRX

A difracção de raios-X é a técnica mais abrangente e informativa no que se refere à identificação e quantificação das fases mineralógicas de um material. Além disso é uma técnica de análise não destrutiva, rápida e versátil para a caracterização de materiais diversos. DRX tem o obstáculo de não se poder aplicar a minerais não cristalinos (Silva, 2011). Portanto, é uma técnica indicada para extrair dados de materiais cristalinos como as argilas. Isto é possível porque os argilominerais estruturam-se na forma de planos cristalinos. Estes estão separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X.

Nesta técnica, feixes de raios-X são incididos em um cristal, interagem com os átomos do retículo cristalino e originam o fenômeno de difracção. A difracção ocorre porque a estrutura cristalina funciona como uma espécie de rede de obstáculos tridimensional, na qual os fótons são desviados para todas as direcções. A interferência no espalhamento dos raios-X pode ser destrutiva, o que resulta nos mínimos de intensidade, mas também pode ser construtiva, resultando nos máximos de intensidade (Mendes, 2005).

Para argilas, os difractogramas de raios-X permitem determinar variações da distância interlamelar decorrentes dos processos de modificação física e térmica. Além disso, através de DRX é possível confirmar se o material é realmente uma argila. Adicionalmente pode-se ainda adquirir informações quantitativas e qualitativas das fases cristalinas presentes numa amostra. A determinação do espaçamento basal, necessária em muitas ocasiões para a classificação e identificação dos constituintes da argila, é feita com base na aplicação da lei de Bragg descrita pela equação 5 (Tonnesen *et al*, 2006).

$$n\lambda = 2dsen\theta \quad (5)$$

onde:

- n Ordem de difracção (número inteiro);
- λ Comprimento de onda dos raios-X incidentes;
- d Distância interplanar da matriz cristalina;
- θ Ângulo de difracção

A lei de Bragg, representada pela equação (5), permite estudar a direcção das difracções de raios-X, quando ocorrem interferências construtivas. Para isso, dois feixes de raios-X, paralelos entre si, devem incidir sobre dois planos também paralelos, separados por uma distância $2dsen\theta$. A diferença do caminho percorrido será um número inteiro de comprimento de onda da radiação λ , conforme a equação (5).

Cada mineral tem a sua estrutura própria e apresenta um modelo de difracção distinto, a partir do qual pode ser devidamente identificado. Dentre os diversos planos que podem ser definidos, o plano cristalográfico (001) é o mais importante para a ciência e tecnologia de argilas e argilominerais, visto que fornece a reflexão basal característica de cada grupo de argilomineral. Montmorilonites, por exemplo, pertencem ao grupo de argilominerais com distância interplanar basal entre 12 e 15Å. Assim, a técnica de DRX permite uma rápida identificação e classificação



experimental dos principais grupos existentes, bem como as alterações causadas por tratamentos ou incorporação de espécies químicas na sua estrutura, o que produz modificações na posição e tamanho dos picos presentes no difractograma (Silva, 2011).

2.5. Fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios-X é uma técnica analítica utilizada para identificação e quantificação relativa dos elementos químicos presentes em uma amostra, sob a forma de óxidos. Os resultados são apresentados em dados de percentagem relativa, fornecendo teores desde elementos traços até elementos maiores.

Constitui uma das mais importantes ferramentas para a análise química. Através dela pode-se analisar praticamente todos os elementos químicos, de $Z = 4$ (Be) a 92 (U), para quase todos os tipos de amostra (sólidos, pós, líquidos). Não há necessidade de uma preparação complexa das amostras e, ainda, oferece a vantagem de ser um método analítico não destrutivo. Em contrapartida, não indica como o elemento está combinado nem em que fase se encontra.

A técnica baseia-se na emissão de raios-X que são absorvidos pelos átomos que, por sua vez, ficam momentaneamente excitados. Após esse processo praticamente instantâneo, os átomos libertam a energia recebida voltando ao seu estado fundamental e emitindo fluorescência. A emissão é proporcionada pela ocupação da vacância electrónica por um electrão de uma camada superior. A fluorescência emitida pelos átomos possui uma energia característica para cada elemento e a intensidade dos picos presentes no espectro é proporcional à concentração do elemento na amostra (Silva, 2011).



III. PARTE EXPERIMENTAL

1. Amostragem de Bentonite de Boane

O jazigo de bentonite de Boane, situa-se nos montes Pequenos Libombos, a 35 km de sudoeste de Maputo e a cerca de 9 km de Boane. O acesso a este jazigo é feito pela estrada asfaltada Maputo-Boane e do distrito de Boane à zona mineira, pela estrada que se dirige à Namaacha.



Figura 6: Mina de bentonite de Boane (Chale, 2009)

2. Geologia e Mineralogia de Bentonite de Boane

A bentonite deste jazigo está associada à alteração de cinzas e tufos vulcânicos da fase II do complexo vulcânico dos pequenos Libombos do Karoo Superior (Lehto e Gonçalves, 2008). Este jazigo é atravessado por falhas do rifte, que o divide em blocos de várias dimensões (Chale, 2009). Uma zona de cerca de 2 km de comprimento e 500 m de largura com uma espessura média de 6 m foi calculada para conter 15 milhões de toneladas de bentonite (Lehto e Gonçalves 2008).

Massinga *et al.* (2010) encontraram a seguinte composição mássica mineralógica da bentonite de Boane: 60.3% de montmorilonite, 35.7% de cristobalite e 4% de quartzo. Para o presente trabalho foram recolhidas amostras em seis locais/níveis de mina de Boane e estas foram designadas A-1n, B-1n, C-1n, D-1n, F-1n e I1n.



3. Tratamento das Amostras

3.1. Fraccionamento Coloidal

Preparou-se uma suspensão coloidal, dispersando-se a argila em água da torneira por meio de agitação rigorosa. Para o efeito usou-se uma batedeira de cozinha. Utilizou-se dispersante (hexametáfosfato de sódio) a pH=8 ajustado por uma solução de hidróxido de amónio 25%, até à estabilização electroquímica da suspensão (Figura 7). Depois da estabilização da suspensão, deixou-se em repouso durante 24 horas para uma sedimentação selectiva segundo a lei de Stokes, com objectivo de eliminar partículas de maior densidade do que a esmectite. O volume das suspensões foi separado por decantação e a amostra seca na estufa à 60°C e a fracção sedimentada foi descartada. As amostras A-1, B-1, C-1, D-1, F-1 e I-1, foram separadas em porções para análises (DRX, FRX e determinação da CTC) e as outras foram submetidas a um tratamento químico.



Figura 7: Suspensão aquosa da bentonite deixada repousar durante 24h para investigar a sedimentação selectiva (lei de Stokes)

3.2. Tratamento Químico

A argila obtida na etapa anterior foi tratada seguindo o procedimento de Henderson *et al.* (1971): ferveu-se a argila durante 3 horas numa solução 5% em massa de carbonato de sódio. O produto foi lavado com água destilada e centrifugado à 40 rpm. Isto visava remover as formas polimórficas da sílica. Depois a argila foi aquecida a 80°C sob agitação com pH tamponado em 5, tampão acético durante 1 h e a amostra foi resfriada, lavada e centrifugada, com vista à eliminar os eventuais carbonatos. Após a eliminação de carbonatos, procedeu-se à etapa de eliminação de óxidos de ferro livres (não estruturais). Dispersou-se o produto obtido na etapa anterior, em 250 mL de água destilada e 200 mL de solução tampão (0.3 M citrato de sódio + 1 M hidrogenocarbonato de sódio



+ 1.2 M HCl), aqueceu-se até 75 °C e adicionou-se 4 g de ditionato de sódio. Após 30 minutos, lavou-se com 200 mL de NaCl a 0.5M e 200 mL de CH₃COONa a 0.5M, usando os processos de centrifugação sedimentação. Em seguida foi adicionada sob agitação à argila centrifugada, 200 mL de uma solução tampão de acetato de sódio, pH 5,0, mantendo-se a agitação, aquecendo a solução à temperatura de, aproximadamente, 40°C e adicionou-se 120 ml de H₂O₂ 100 volumes, mantendo-se as condições de agitação e aquecimento por 24 h para a matéria orgânica ser eliminada. Após esse tempo, foi centrifugada, lavada com água destilada e seca na estufa a 60°C. Resultaram as amostras A-1t, B-1t, C-1t e F-1t.



Figura 8: Bentonite em tratamento químico para remover as formas polimórficas da sílica.

3.3. Digestão em H₃PO₄

Pesou-se 4g da bentonite bruta e misturou-se com 200 mL de ácido fosfórico (com o teor em massa de 85% e densidade de 1,71 g cm⁻³) e aquece-se rapidamente a 250°C mantendo a temperatura constante por 15 minutos. A argila e minerais acessórios são dissolvidos durante a digestão em H₃PO₄, com exceção da sílica cristalina (cristobalite e quartzo) (Miles, 1993 e Onal e Sarkaya, 2007). Este procedimento somente visava confirmar se efectivamente a sílica presente na bentonite de Boane é cristobalite, tridimite, opala ou mistura destas. As amostras resultantes foram: A-1p, B-1p, D-1p, F-1p e I-1p.



4. Caracterização da Bentonite

As bentonites obtidas em todas as etapas, incluindo a bentonite bruta (não tratada) utilizada como referência, foram caracterizadas por DRX para a determinação da composição mineralógica. As mesmas foram usadas para determinar CTC, SE e apenas bentonites crua e tratadas quimicamente beneficiaram da determinação da composição química com FRX. As leituras de DRX e FRX foram realizadas no laboratório de raio-X da Universidade da Pretória.

4.1. Determinação da Capacidade de Troca Catiônica e Área Superficial por Adsorção com Azul-de-metileno

As capacidades de troca catiônica e áreas superficiais das argilas foram determinadas segundo o método de adsorção com azul-de-metileno, baseado na norma ASTM 837-84, conforme o procedimento de do Rosário (2010). O método consiste na preparação da dispersão de 2 g da bentonite, (previamente seca a 110°C, 12 h) em 200 mL de água destilada a um pH ajustado a 7, com ácido sulfúrico 0,1M num béquer. O procedimento seguiu com adição de 1 mL de solução padrão de azul-de-metileno, por meio de uma bureta graduada e agitando-se por 1 minuto, para que ocorra a dispersão da solução água + corante + bentonite. Com ajuda de uma espátula capturou-se uma gota da suspensão e pingou-se sobre um papel de filtro verificando se há ou não o aparecimento de uma auréola azulada ou esverdeada em torno da borda que circunda o núcleo escuro da mancha formada. Em caso afirmativo, diz-se que o teste é positivo e agita-se a solução por mais três minutos, tornando a pingar uma gota no papel de filtro para que haja confirmação do teste; em caso negativo, deve-se continuar a efectuar os procedimentos de adição de solução de azul-de-metileno, até que ocorra o aparecimento da auréola azulada ou esverdeada e regista-se o volume de solução de azul-de-metileno gasto.



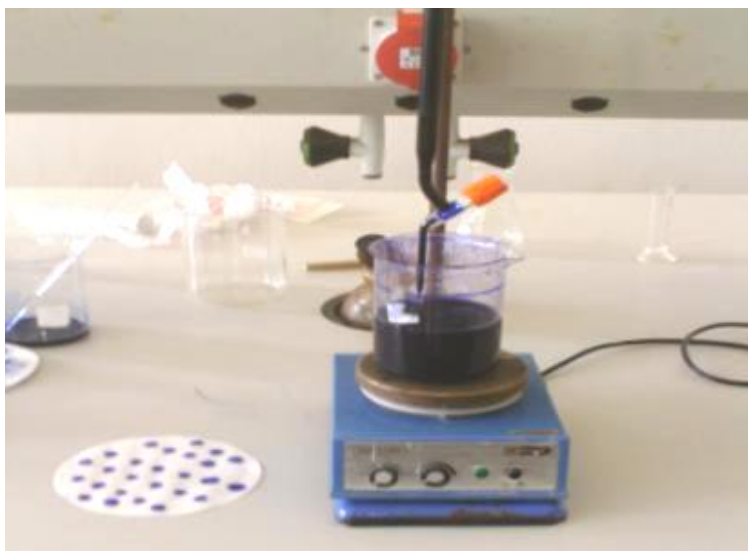


Figura 9: Ensaio de adsorção da argila em azul-de-metileno utilizado para a determinar a capacidade de troca catiônica da argila.

4.2. Caracterização Mineralógica por DRX

A mineralogia de todas as amostras da bentonite foi determinada por difracção de raios-X (DRX) em amostras orientadas aleatoriamente, utilizando um difractómetro de antecipaçãõ BRUKERD8 com radiaçãõ Co-Ka ($\lambda=1,54060$). A identificaçãõ dos minerais baseou-se no programa de avaliaçãõ BRUKERDIFFRAC Plus-EVA.

4.3. Caracterizaçãõ Química por FRX

A composiçãõ química foi determinada por fluorescência de Raios-X (FRX). Os materiais foram intercalados incinerado, antes da análise, a fim de reduzir o seu volume. As amostras foram trituradas para $75 \mu m$ em um moinho de carboneto de tungstênio e calcinado a $1000^\circ C$. Em seguida, 1g da amostra foi adicionado a 9 g $Li_2B_4O_7$ e fundidos em um grânulo envidraçado. Análise de elementos importantes foi executada na esfera fundida usando um espectrómetro ARL9400XP+. As amostras foram secas a $100^\circ C$ e calcinado a $1000^\circ C$ para determinar a perda em igniçãõ (LOI) valores.



IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de bentonite investigadas neste trabalho foram caracterizadas pelas técnicas de DRX, FRX e capacidade de troca catiónica por azul-de-metileno.

1. Difracção de Raios-X

A análise mineralógica realizada por difracção de raios-X foi aplicada para verificar possíveis alterações provocadas nas etapas de purificação (fraccionamento coloidal e após tratamento químico).

A figura 10 e as Figuras A-1 à A-5 no (anexo A), apresentam resultados de análises das amostras naturais da bentonite recolhidas nos diferentes locais/níveis da mina de Boane. Estes resultados sugerem que a amostra B-1n é a única que possui quantidades bastante elevadas de MMT em comparação com impurezas cristobalíticas. A maioria das amostras revela teores relativamente elevados de cristobalite (A-1n, D-1n, F-1n e I-1n). Porém, apenas uma amostra, C-1n, apresenta teores de cristobalite superiores à MMT. Os picos que aparecem no ângulo de difracção (2θ): entre $6,63$ a $8,89^\circ$ e entre $22,92$ a $24,59^\circ$ correspondem a faixa da esmectite, e outros de pequena intensidade correspondem ao mineral quartzo e de $25,39$ a $25,66^\circ$ correspondem a zona de cristobalite como ilustra a Tabela 2.

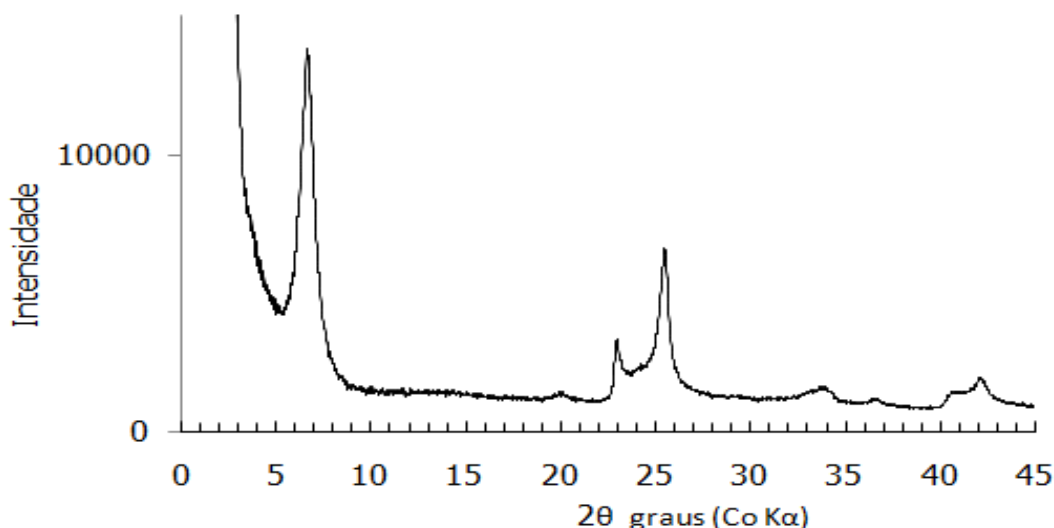


Figura 10: Resultados de DRX da amostra B-1n indicando maior intensidade de MMT em relação à cristobalite



Surpreendentemente, após fracionamento coloidal, todas as amostras sugerem a diminuição do teor de MMT em vez de cristobalite (Figura 11 e Figuras dos anexos-B). Isto verifica-se pela diminuição da intensidade relativa dos picos característicos da esmectite (MMT) em relação à bentonite natural (não tratada) que sugere a sedimentação da MMT ao invés da cristobalite muito embora se esperasse que a fracção sobrenadante fosse rica em MMT, de acordo com a lei de Stokes. Porém, estes resultados sugerem que MMT sedimentou-se, em vez de cristobalite. Este último manteve-se na fracção sobrenadante como ilustra a Figura 11, através do pico característico mais estreito e intenso. É provável que as partículas da MMT, depois de desagregadas e individualizadas, terão novamente se reagrupado em solução, formando flóculos, devido à existência de cargas eléctricas e iões adsorvidos na sua superfície. Neste caso, os flóculos terão se comportado como partículas mais pesadas e sedimentaram mais rapidamente em relação à cristobalite.

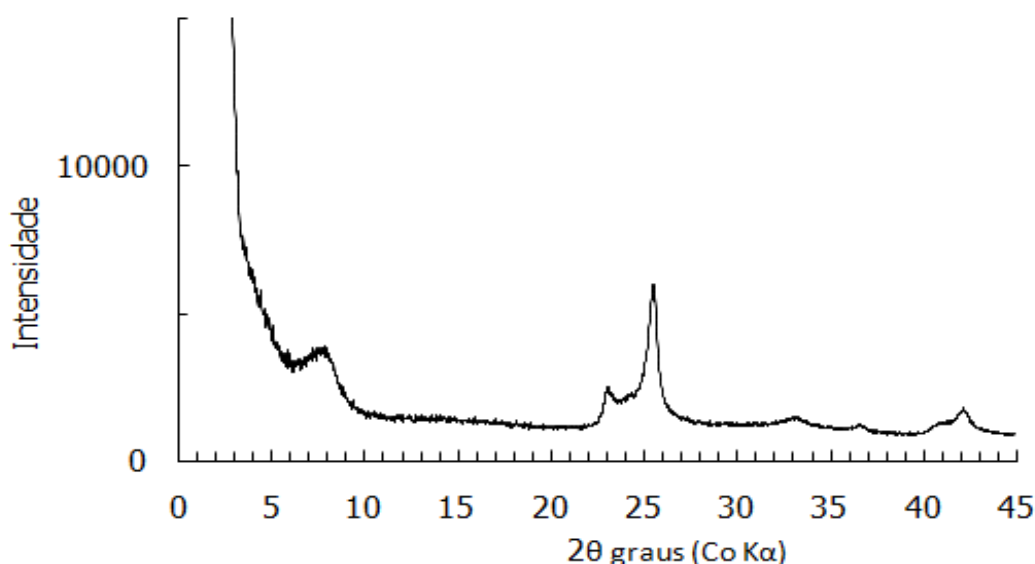


Figura 11: Resultados de DRX da amostra B-1

Após tratamento químico, acentua-se a diminuição da cristalinidade da esmectite (MMT). Os dados de ângulos de difracção, intensidades dos picos e as intensidades relativas do pico principal da esmectite das figuras 10 e 11 e dos anexos, estão apresentados na tabela 2.



Tabela 2: Comparação das intensidades relativas dos principais picos do difractograma em DRX das amostras naturais (X-1n), amostras submetidas à fraccionamento coloidal (X-1) e amostras tratadas quimicamente (X-1t).

Componentes	Posição (2θ)			Intensidade [cts]			Intensidade Relativa (%)		
	A-1n	A-1	A-1t	A-1n	A-1	A-1t	A-1n	A-1	A-1t
Esmectite	6.63	8.03	7.59	8795	3893	2730	100	100	100
Esmectite	24.40	23.00	23.14	2590	2850	2622	29	73	96
Cristobalite	25.39	25.43	25.57	5757	4495	4775	65	115	175
Quartzo	42.03	42.22	42.27	1730	1543	1594	20	40	58
	B-1n	B-1	B-1t	B-1n	B-1	B-1t	B-1t	B-1	B-1t
Esmectite	6.67	7.87	7.96	13849	3891	2786	100	100	100
Esmectite	24.26	24.59	24.43	2416	2366	2423	17	61	87
Cristobalite	25.49	25.48	25.44	6632	6007	5947	48	154	213
Quartzo		42.13	42.13		1790	1676		46	60
	C-1n	C-1	C-1t	C-1n	C-1	C-1t	C-1n	C-1	C-1t
Esmectite	6.70	8.01	7.06	5441	4249	3337	100	100	100
Esmectite	23.15	23.06	23.24	2501	2879	2124	46	68	64
Cristobalite	25.57	25.56	25.59	6219	5296	5078	146	125	152
Quartzo	42.18	42.15	37.05	1761	1711	5771	32	40	47
	D-1n	D-1	D-1t	D-1n	D-1	D-1t	D-1n	D-1	D-1t
Esmectite	6.77	8.10	7.86	3446	3443	2904	100	100	100
Esmectite	23.01	23.43	23.28	1384	2186	2243	40	63	77
Cristobalite	25.51	25.62	25.49	2440	4810	6613	71	140	228
	F-1n	F-1	F-1t	F-1n	F-1	F-1t	F-1n	F-1	F-1t
Esmectite	6.67	7.79	6.83	8210	4401.9	2142	100	100	100
Esmectite	23.82	23.04	23.16	2254	2857.9	2157	27	65	102
Cristobalite	25.42	25.52	25.66	6671	4956.2	3711	81	113	175
quartzo	42.06	42.14	37.11	1804	1701	5787	0.22	39	272
	I-1n	I-1	I-1t	I-1n	I-1	I-1t	I-1n	I-1	I-1t
Esmectite	6.75	8.10	8.89	8730	4474	2532	100	100	100
Esmectite	22.92	23.43	23.07	3120	2204	2580	36	49	102
Cristobalite	25.42	25.81	25.61	6142	2807	4401	70	63	174
Quartzo	42.05	33.12	31.95	1792	1630	1815	21	36	72

Comparando-se as intensidades relativas em cada amostra, apresentada na Tabela 2, referentes aos picos apresentados pelos difractogramas de raios-X, nos três casos verificou-se aumento das impurezas de cristobalite e quartzo em relação à esmectite. Estes resultados sugerem um processo de delaminação para as montmorilonite causando ampla separação entre camadas da montmorilonite durante a preparação das suspensões com o uso de hexametáfosfato de sódio.



2. Fluorescência de Raios-X

A Tabela 3 apresenta a composição química das amostras da bentonite não tratada (A-1n, B-1n, C-1n e F-1n) e das amostras tratadas quimicamente (A-1t, B-1t, C-1t e F-1t). Comparando as duas amostras nota-se uma diminuição significativa do teor em massa de sílica nas bentonites tratadas quimicamente. Este facto pode estar relacionado com a diminuição da sílica livre ou com a diminuição do teor da esmectite. Neste caso, os resultados de DRX apontam o baixo teor da esmectite (MMT) conforme apresentado na Figura 11. Além disso é notável excessivamente baixo teor de Al_2O_3 em relação à SiO_2 , que é o principal indicador da esmectite (MMT), sugerindo o baixo teor da esmectite (MMT). Mas a amostra F-1n apresenta uma diminuição da sílica e aumento do teor de Al_2O_3 , este facto pode estar relacionado com a diminuição da sílica livre em vez da esmectite (MMT).

Tabela 3: Resultados de composição química obtidos por FRX para amostras das bentonites não tratadas (X-1n) e as submetidas ao tratamento químico (X-1t)

%	A-1n	A-1t	B-1n	B-1t	C-1n	C-1t	F-1n	F-1t	\bar{X}_n	\bar{X}_t	$d(\bar{X}_T - \bar{X}_N)$
SiO ₂	74.13	71.23	70.62	70.25	73.67	59.25	76.38	48.59	73.70	62.33	11.37
TiO ₂	0.18	0.19	0.20	0.18	0.22	0.17	0.17	0.17	0.19	0.18	0.02
Al ₂ O ₃	11.12	10.98	12.32	9.49	12.16	10.78	10.5	11.79	11.53	10.76	0.76
Fe ₂ O ₃	2.36	2.48	2.93	2.18	2.64	2.48	1.99	2.21	2.48	2.34	0.14
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
MgO	1.93	1.78	2.45	1.94	2.01	2.03	1.88	2.05	2.07	1.95	0.12
CaO	0.60	0.10	0.9	0.67	0.48	0.51	0.34	0.59	0.58	0.47	0.11
Na ₂ O	1.23	3.36	0.77	3.91	1.13	8.58	0.88	11.5	1.00	6.84	-5.84
K ₂ O	0.53	0.21	0.11	0.17	1.04	0.41	0.42	0.77	0.53	0.39	0.14
LOI	7.51	8.84	9.01	8.07	7.25	10.27	6.97	16.57	7.69	10.94	-3.25
TOTAL	99.61	99.52	99.33	99.24	100.63	98.17	99.55	96.32	99.78		

O aumento do teor de óxido de sódio verificado nas bentonites tratadas quimicamente, provavelmente, esteja relacionado com a troca catiónica nos sítios interplanares. É importante recordar que o tratamento químico incluiu ferver a argila durante 3 horas numa solução 5% em



massa de carbonato de sódio. Todavia, somente as amostras A e B revelaram diminuição de teor de óxido de cálcio.

A perda ao rubro corresponde a perda de água intercalada, perda do grupo hidroxilo da esmectite, matéria orgânica e carbonatos. Para as amostras estudadas, o aumento relativo do valor de perda ao rubro é atribuído aos carbonatos introduzidos nas amostras durante o tratamento químico com solução 5% em massa de carbonato de sódio. Adicionalmente, poderá ter aumentado o teor de água intercalada, acompanhando o aumento do teor de sódio nas amostras.

3. Capacidade de Troca Catiônica e Área Superficial

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados referentes à capacidade de troca catiónica (CTC) das argilas não tratada, fracção coloidal e após tratamento químico, determinados pelo método de adsorção de azul-de-metileno.

Tabela 4: CTC e SE das bentonites obtidos com o método de adsorção do azul-de-metileno.

BENTONITE		CTC (meq/ 100g da argila)	SE (m ² /g)
NÃO TRATADA	A-1n	58.61	457.43
	B-1n	56.66	442.18
	C-1n	54.7	426.93
	D-1n	62.52	487.92
	F-1n	66.43	518.42
	I-1n	64.47	503.17
FRACÇÃO COLOIDAL	A-1	105.5	823.37
	B-1	101.59	792.87
	C-1	97.69	762.38
	D-1	71.90	561.11
	F-1	96.12	750.18
	I-1	93.78	731.88
TRATAMENTO QUÍMICO	A-1t	70.33	548.91
	B-1t	50.80	396.44
	C-1t	62.52	487.92
	D-1t	66.43	518.42
	F-1	72.68	567.21
	I-1t	65.65	512.32

Os valores da capacidade de troca catiónica e da superfície específica apresentados na tabela 4, encontram-se no intervalo esperado teoricamente. As argilas obtidas na fracção coloidal,



apresentam elevados valores da capacidade de troca catiónica e da superfície específica em relação à argila não tratada e argila tratada quimicamente. Este facto parece sugerir aumento do mineral de interesse (MMT), contudo isto não é suportado pelos resultados de DRX (Fig. 11). É provável que a fase dispersa caracteriza-se por uma elevada superfície específica, devido ao grau de subdivisão das partículas, sendo as propriedades desse sistema coloidal regidas pelos fenómenos de superfície (Weng, 2009). Ainda pode sugerir-se a presença da matéria orgânica que terá sedimentado: esta tem uma capacidade de troca catiónica 4 a 50 vezes mais elevada por massa, maior do que a argila. A diminuição desses valores após tratamento químico poderá estar ligada à eliminação de uma parte da matéria orgânica durante o tratamento com H_2O_2 .

4. Digestão em Ácido Fosfórico

A Figura 12 apresenta os difractogramas de DRX da digestão da bentonite em H_3PO_4 , com o objectivo de identificar as formas polimórficas da sílica existentes na bentonite de Boane.

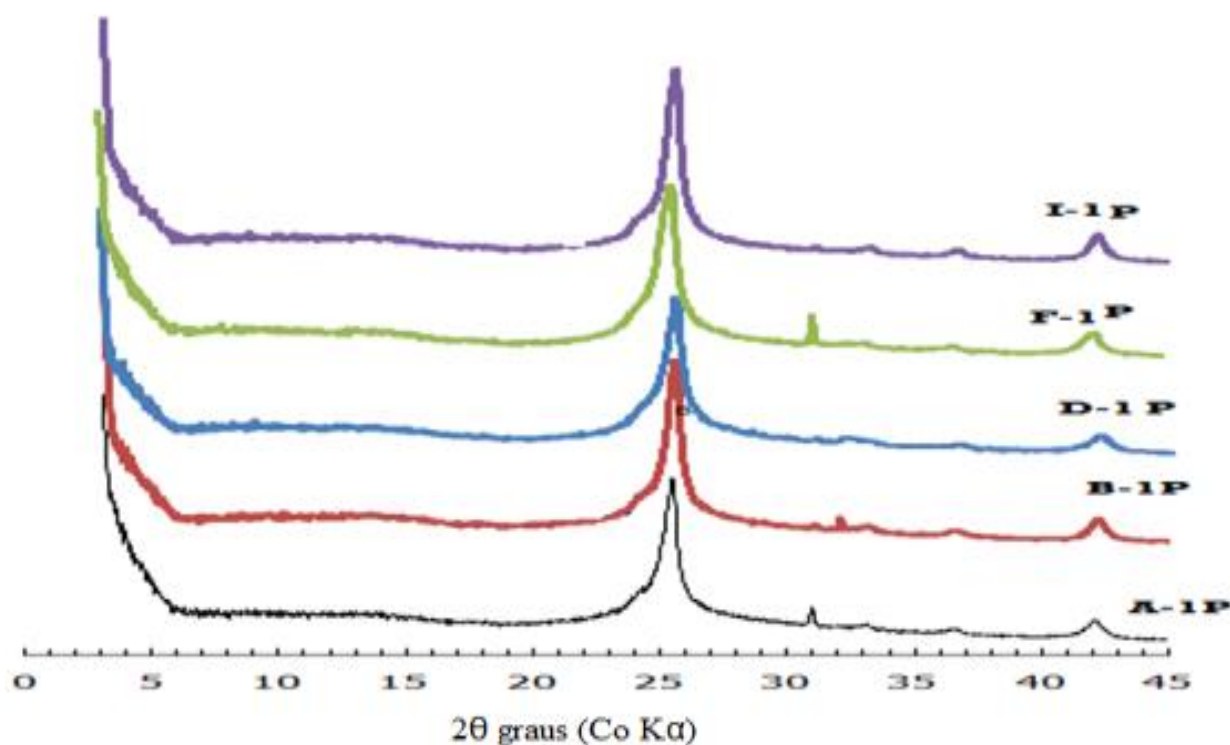


Figura 12: Diffractogramas da digestão da bentonite em ácido fosfórico realizada para identificar formas polimórficas de sílica na bentonite de Boane.

Os difractogramas das bentonites não tratadas (ANEXO A), mostra um pico bem definido na reflexão na 4.04\AA d(101), que pode gerar confusão entre cristobalite e opalas.

Os resultados da digestão em ácido fosfórico (Figura 12), mostram o perda da cristalinidade da esmectite pelo desaparecimento dos picos característicos, mas há uma persistência inalterável na reflexão 4.04\AA d(101). A não alteração deste pico mostra que a sílica presente nas amostras analisadas é cristobalite visto que esta não é afectada pela digestão em ácido fosfórico. Por outro lado, se as opalas estivessem presentes teriam sido dissolvidas durante a digestão em ácido fosfórico e eliminadas durante a lavagem e haveria espalhamento difuso e ampliação de d(101), com empilhamento desordenado e aparecimento de uma reflexão fraca típica de tridimite a 3.82\AA .

Estes resultados sugerem a presença de sílica cristalina (cristobalite) em todas as amostras e sem interferências de opalas na reflexão 4.04\AA d(101).



V. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

1. Conclusões

Esta pesquisa pretendia identificar as formas polimórficas da sílica presentes na bentonite de Boane. Os resultados de DRX da digestão da argila em H_3PO_4 permitiram concluir que a sílica livre presente na bentonite de Boane encontra-se sob a forma de α -cristobalite. A existência de α -cristobalite em bentonites de Boane constitui um perigo para a saúde humana conseqüentemente, a sua aplicação será limitada o que poderá manter a baixa procura.

Os padrões de difracção de raios-X sugerem que o método de fraccionamento coloidal e posterior tratamento químico aplicado no presente trabalho são inadequados para a eliminação de impurezas como cristobalite e outras na bentonite. De contrário, os resultados de DRX sugerem que as amostras descartadas durante o fraccionamento coloidal eram as de interesse.

Através da fluorescência de raios-X, foi possível avaliar a composição química da bentonite tratada face à não tratada, tendo-se verificado uma diminuição significativa da sílica e óxido de alumínio mostrando deste modo uma perda significativa da esmectite na fase analisada concordando deste modo com os resultados de DRX.

Embora a fase analisada provavelmente seja da ganga, os valores da capacidade de troca catiónica e da área superficial tanto na bentonite não tratada como na fase analisada da bentonite tratada estão dentro dos parâmetros de uma esmectite. Além da pureza do argilomineral, a CTC e SE, são influenciadas também pelo tamanho das partículas e pela quantidade da matéria orgânica presentes, portanto estes dois parâmetros sozinhos não são suficientes para classificar um argilomineral.

2. Recomendações

Os métodos utilizados no presente trabalho para a remoção das impurezas não esmectites na bentonite de Boane, não apresentaram eficácia e tendo se confirmado a presença da cristobalite nesta bentonite, o autor recomenda o uso de mascara de protecção durante o manuseamento desta bentonite e a continuação da pesquisa e busca do método mas eficiente para a remoção da cristobalite desta bentonite.



VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Albanez, N. E. F. K. (2008). *Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Preparados com Argilas Esmectitas (Bentonita), Amido e Sacarose*. Tese Doutorado. São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [2] Allo, W. A.; Murray, H. H. (2004). *Mineralogy, chemistry and potential applications of a white bentonite in San Juan province, Argentina*. Applied Clay Science 25, 237-243.
- [3] Aranha, I. B.; de Oliveira, C. H.; Neumann, R.; Neto, A. A.; Munayco, P.; Scorzelli, R. B.; Gil, R. A. S. S. (2007). *Caracterização mineralógica de uma bentonite na mina Bravo, Boa Vista, Paraíba*, Arquivo do Museu Nacional, Rio de Janeiro 65, 225-234.
- [4] Batista, A. P.; Menezes, R. R.; Marques, N. L.; Campos, L. A.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C. (2009). *Caracterização de argilas bentoníticas de Cubati-P*. Revista electrónica de Materiais e Processos 4.3, 64-71.
- [5] Bayram, H.; Onal, M.; Yilmaz, H.; Sarikaya, Y. (2010). *Thermal analysis of a white calcium bentonite*, Therm Anal Calorim 101, 873-879
- [6] Bergaya, F., Theng, B., Lagaly, G. (2006). Handbook of Clay Science, Elsevier, Oxford.
- [7] Cadene, A.; Durand-Vidal, S.; Turq, P.; Brendle, J. (2005). *Study of individual Na-montmorillonite particles size, morphology, and apparent charge*, Journal of colloid and interface Science 285, 719-730.
- [8] Chale, C. (2009). *Bentonite Production (Maputo) MIMOC-Minerais Industriais de Moçambique*.
- [9] David R. L. (sem ano). *Characterisation and the diagenetic transformation of nonand micro-crystalline silica minerals*. Universidade de Liverpool.
- [10] Erdogan, B.; Demirci, S. (1996). *Activation of some Turkish bentonites to improve their drilling fluid properties* 10, 401-410.



- [11] Ferreira, H. S.; Menezes, R. R.; Martins, A. B.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C. (2008). *Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos*. Cerâmica 54. Pp. 77-85.
- [12] Guven, N.; Grimi, R. (1972). *X-ray diffraction and electron optical studies on smectite and α -cristobalite associations*, Clays and Clay Minerals 20, 89-92.
- [13] Henderson, J., Jackson, M., Syers, J., Clayton, R. E., Rex, R. (1971). *Cristobalite authigenic origin in relation to montmorillonite and quartz origin in bentonites*, Clays and Clay Minerals 19, 229-238.
- [14] Lehto, T. e Gonçalves, R. (2008). *Mineral resources potential in Mozambique*. Geological Survey of Finland, Special Paper 48, 307–321
- [15] Luz, A. B. da; Baltar, C. A. M.; de Oliveira, C. H.; Aranha, I. B. (2004). *Caracterização, activação e modificação superficial de bentonites Brasileiras*, 22-45.
- [16] Massinga, P., Focke, W., Vaal, P. e Atanasova, M. (2010). *Alkyl ammonium intercalation of Mozambican bentonite*, Applied Clay Science 49, 142–148.
- [17] Mendes, M. T. C. A. R. (2005). *Argilas/lamas portuguesas utilizadas em peloterapia: propriedades físicas e químicas relevantes*. Tese de mestrado, Universidade de Aveiro.
- [18] Miles, W.J. (1993). *Crystalline silica analysis of Wyoming bentonite by X-ray diffraction after phosphoric acid digestion*. Analytica Chimica Acta, 286. 97-105
- [19] Moreira, M. A. A; Lorandi, R.; de Moraes, M. E. B. (2008). *Caracterização de áreas preferenciais para a instalação de aterros sanitários no município de descavado (SP), na escala 1:50.000*. CEP: 13565-905
- [20] Oliveira, M. F. D. de (2009). *Estudo da modificação de bentonite para a remoção de fenol em águas produzidas na indústria de petróleo*. Tese de mestrado. Univesidade do rio grande do norte.
- [21] Önal, M., Kahraman, S., e Sarkaya, Y. (2007). *Differentiation of α -cristobalite from opals in bentonites from Turkey*, Applied Clay Science 35, 25–30.



- [22] Paiva, L. B. de; Morales, A. R.; Diaz F. R. V. (2008). *Argilas Organofílicas: Características, Metodologias de Preparação, Compostos de Intercalação e Técnicas de Caracterização*, Cerâmica 54, 213-226.
- [23] Pejon, O. J. (1992). *Mapeamento geotécnico da folha de Piracicaba-SP (escala 1:100.000): estudo de aspectos metodológicos, de caracterização e de apresentação dos atributos*. Tese de Doutorado em Geotecnia. Universidade de São Paulo.
- [24] Pekkala, Y.; Kuivasaari, T.; Gonçalves, R.; Deus, M; Chaúque, F; Almeida, C. (2008). *Review of industrial minerals in Mozambique*. Geological Survey of Finland, Special Paper 48, 289–306
- [25] Porto, J. P. P.; Aranha, I. B. (2006). *Caracterização cristaloquímica preliminar de bentonites brasileira*
- [26] Rosário, J. A. do (2010). *Obtenção de materiais antimicrobiano a partir de bentonite nacional tratada com prata*. Tese de doutorado. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina.
- [27] Sartori, R. A.; de Moraes, L. C.; Consolin-Filho, N.; Marques D. D.; Gessner, F. (2011). *adsorção do corante azul de metileno em partículas de argilominerais: análise dos tamanhos das partículas*. Química nova 34, 584-588.
- [28] Silva, A. A. (2011). *Contribuição ao estudo das bentonites do município de boa vista estado da Paraíba*. Tese de doutorado. Universidade de são Paulo.
- [29] Silva, M. M. F. (2007). *Nanocompositos resultantes da reacção de mineral argiloso com agentes sililantes-síntese, caracterização e aplicação*. Tese de mestrado. Universidade Federal da Paraíba.
- [30] Silva, A. R. V.; Ferreira, H. C. (2008). *Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais*. Revista electrónica de materiais e processos 32, 26-35.



- [31] Teixeira-Neto, É. e Teixeira-Neto, Â., (2009). *Modificação Química de Argilas: Desafios Científicos e Tecnológicos Para Obtenção de Novos Produtos com Maior Valor Agregado*. Química Nova 32, 809-817
- [32] Tonnesen, D. A.; Bertolino, L. C.; Luz, A. B.; Silva, F. T.; Timóteo, D. M. O. (2012). *Caracterização mineralógica e beneficiamento das bentonite da região de Cubati e Pedra lavrada-PB*.
- [33] Velde, B., (1985). *Clay minerals – a physico-chemical explanation of their occurrence*, Elsevier, Oxford.
- [34] Valenzuela D. F. R.; Souza, S. P. (2001) *Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays* Química Nova 24, 345-353
- [35] Weng, L. Y. (2009) *Adição de amido em massa comercial para produção de louça de colagem sob pressão*. Tese de mestrado. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná.
- [36] Zanini, A. E.; Embiruçu, M.; Fernandes, P. C.; Silva, S. M. L.; Carvalho, L. H. (ano não identificado) *purificação de uma argila bentonite usando a lei de Stokes*, Brasil.





ANEXOS

ANEXO A: Difractogramas de Bentonite natural (não Tratada).

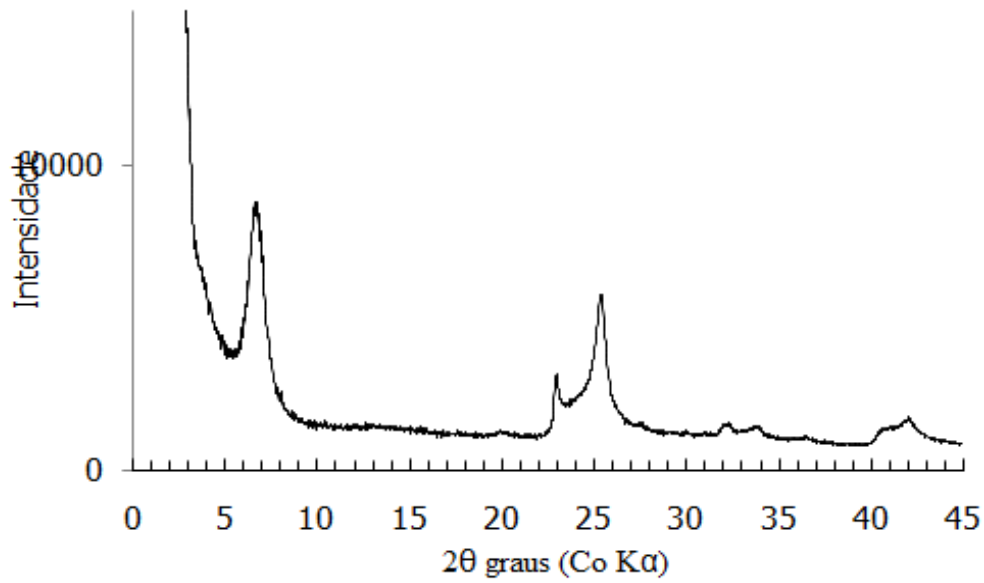


Figura A-1: Difractograma da bentonite A-1n

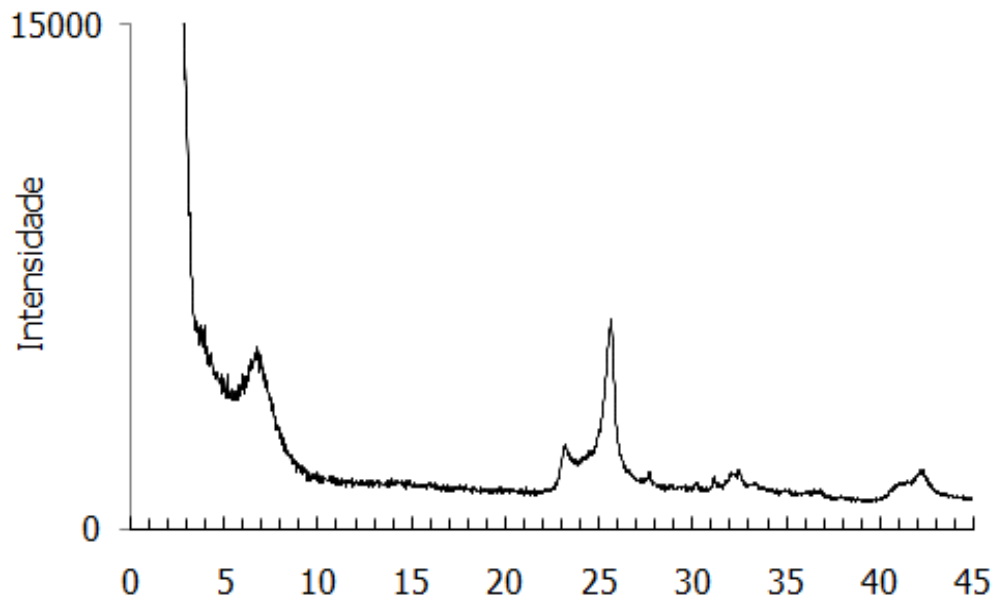


Figura A-2: Difractograma da bentonite C-1n



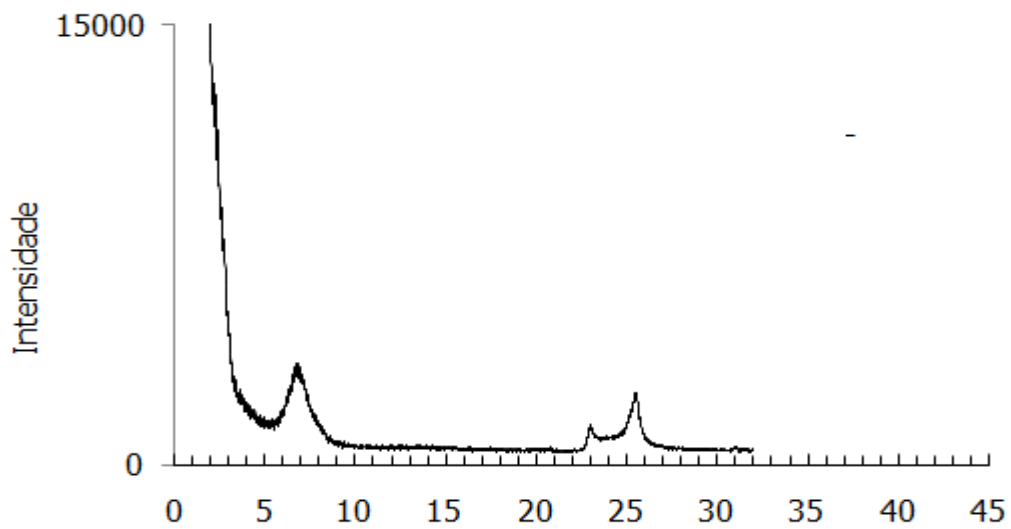


Figura A-3: Difractograma da bentonite D-1n

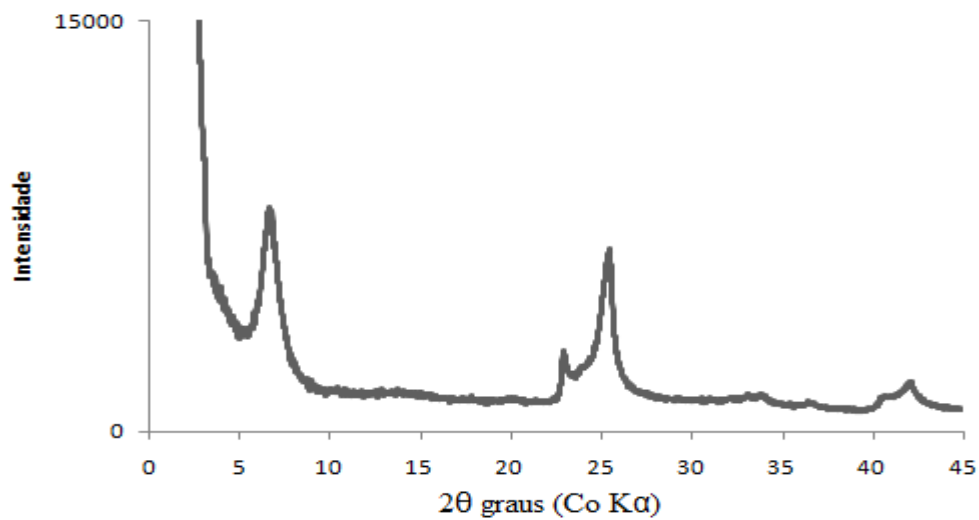


Figura A-4: Difractograma da bentonite F-1n

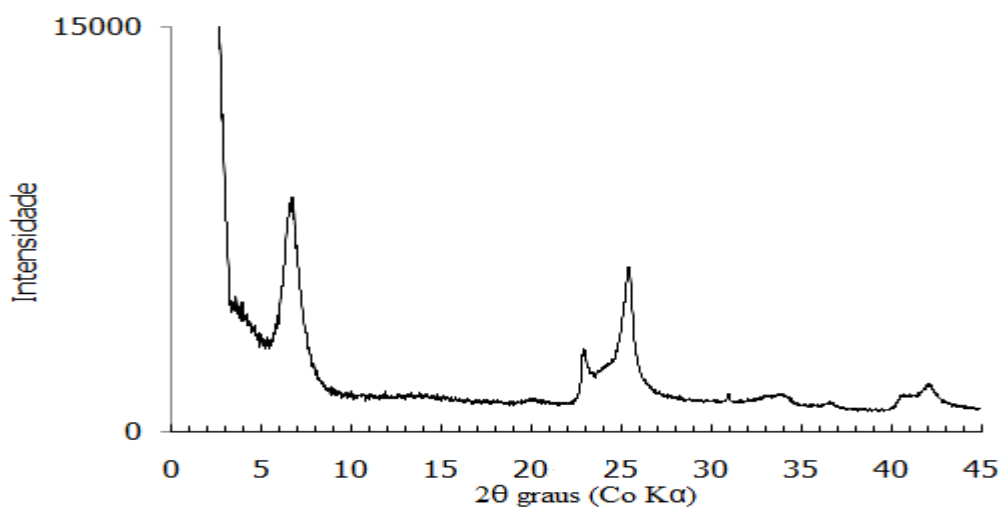


Figura A-5: Difractograma da bentonite I-1n



ANEXO B: Resultados do Fracionamento Coloidal

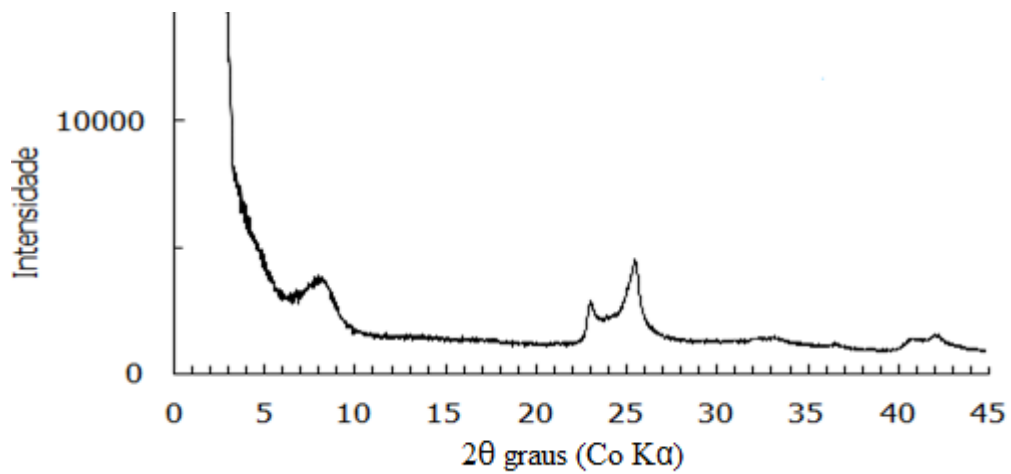


Figura B-1: Diffractograma da bentonite A-1.

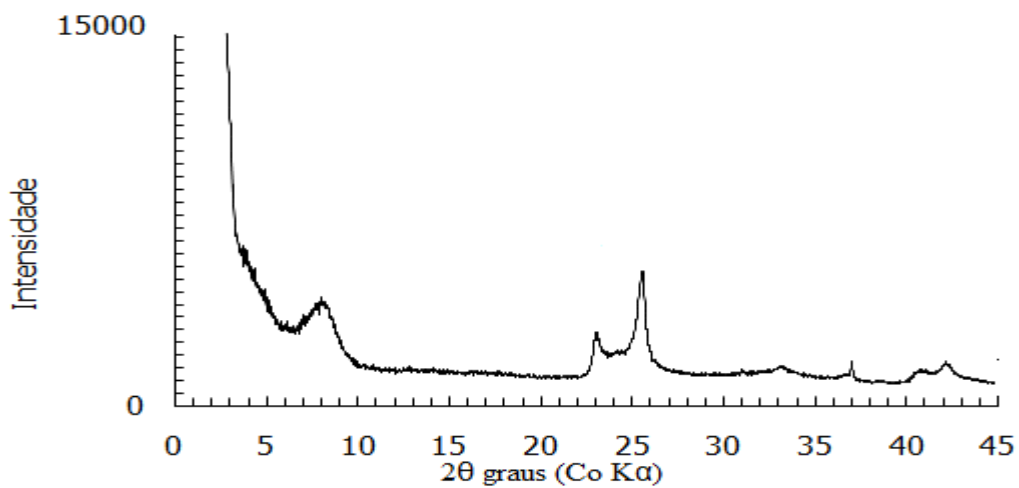


Figura B-2: Diffractograma da bentonite C-1.

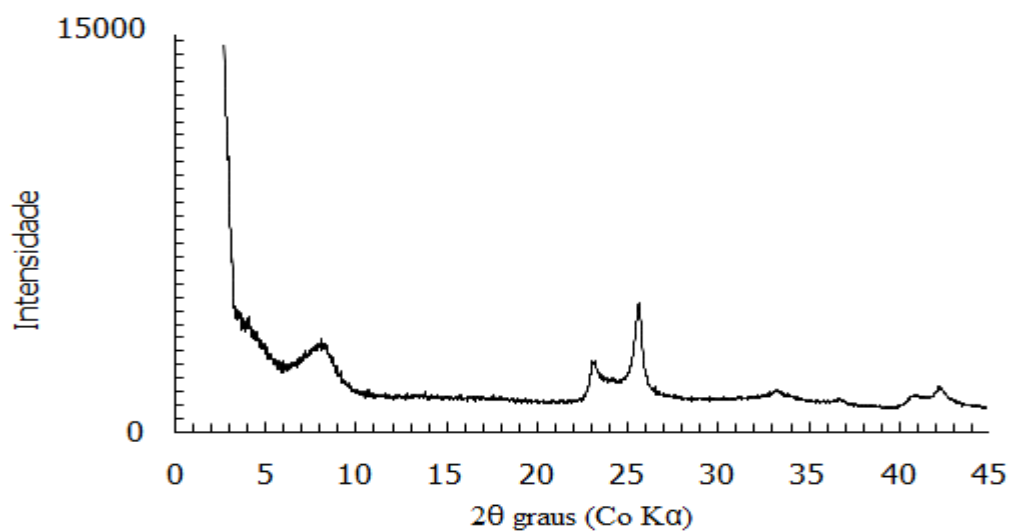


Figura B-3: Diffractograma da bentonite D-1.



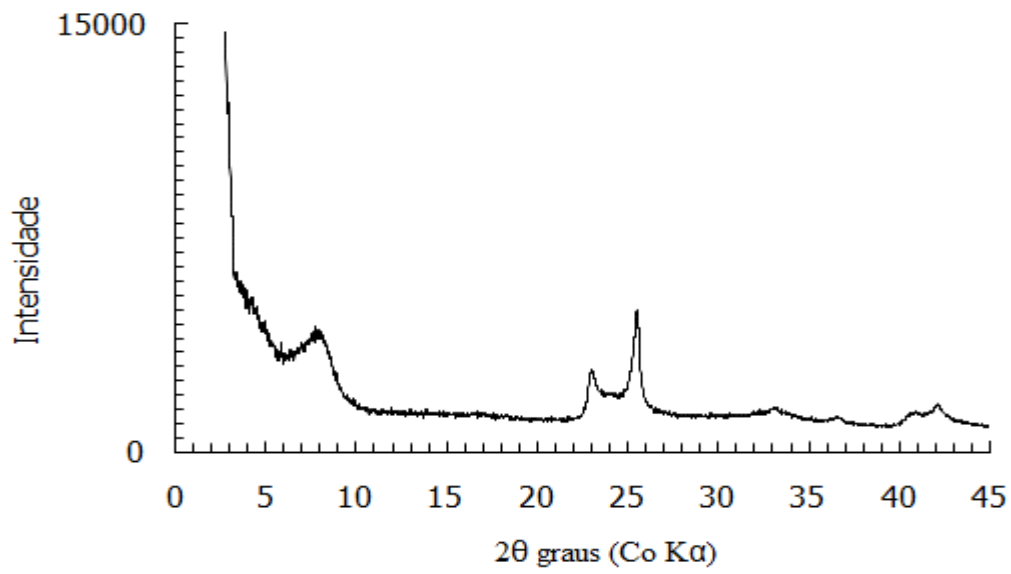


Figura B-4: Diffractograma da bentonite F-1.

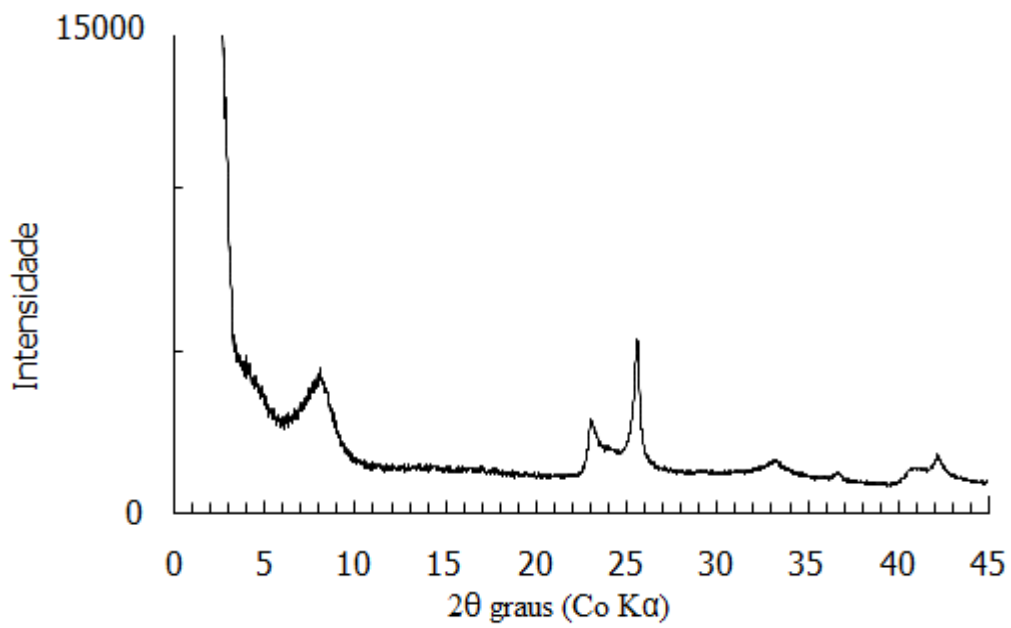


Figura B-5: Diffractograma da bentonite I-1.



ANEXO C: Difractogramas da Bentonite a Pós Tratamento Químico

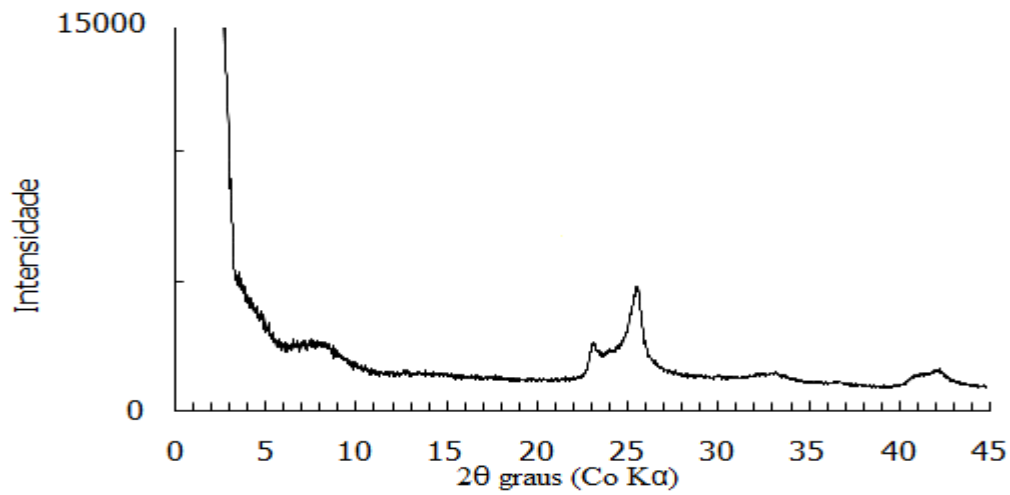


Figura C-1: Difractograma da bentonite A-1t.

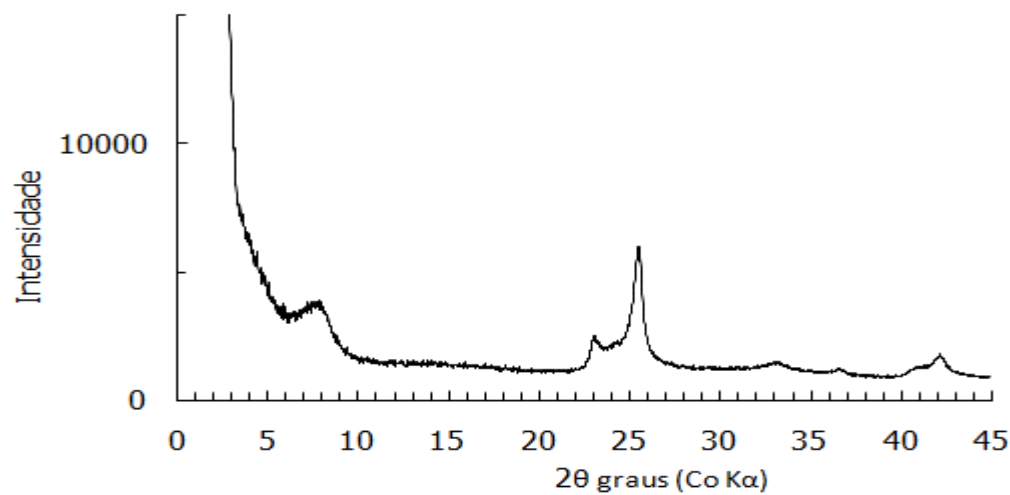


Figura C-2: Difractograma da bentonite B-1t.

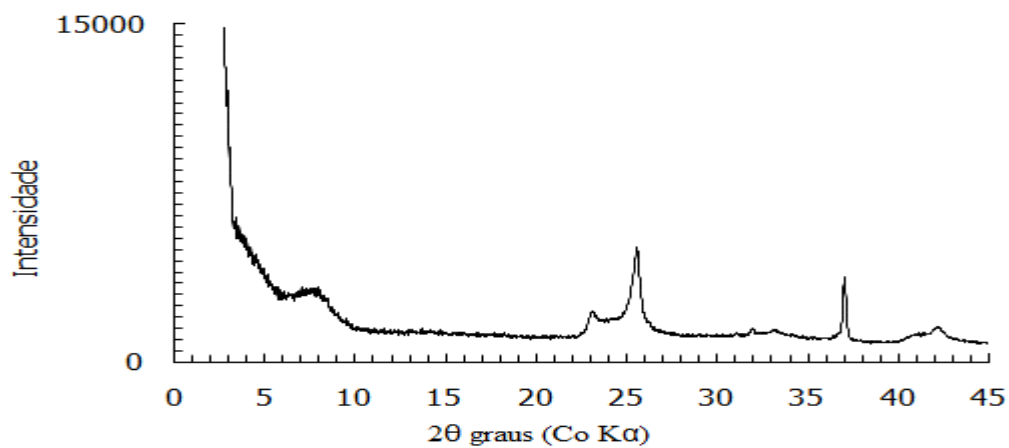


Figura C-3: Difractograma da bentonite C-1t.



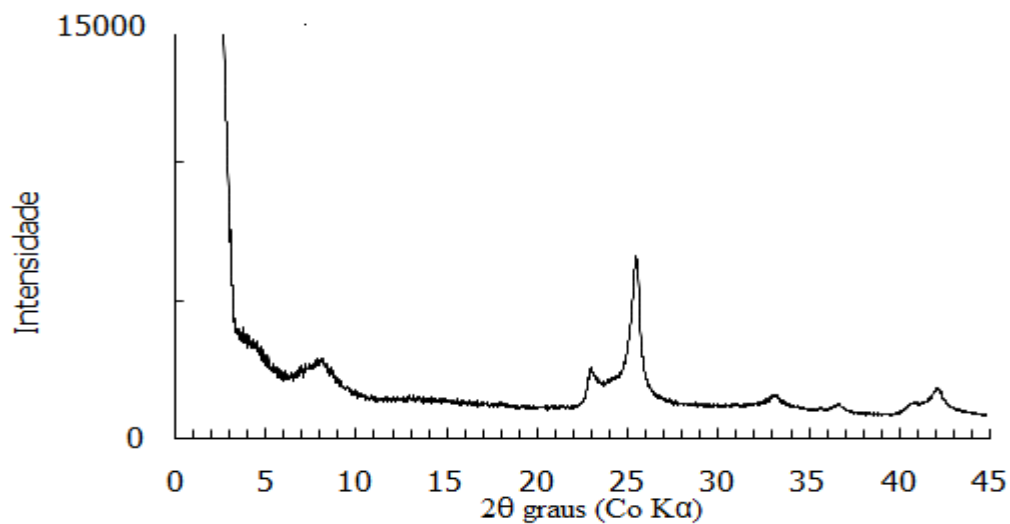


Figura C-4: Difractograma da bentonite D-1t.

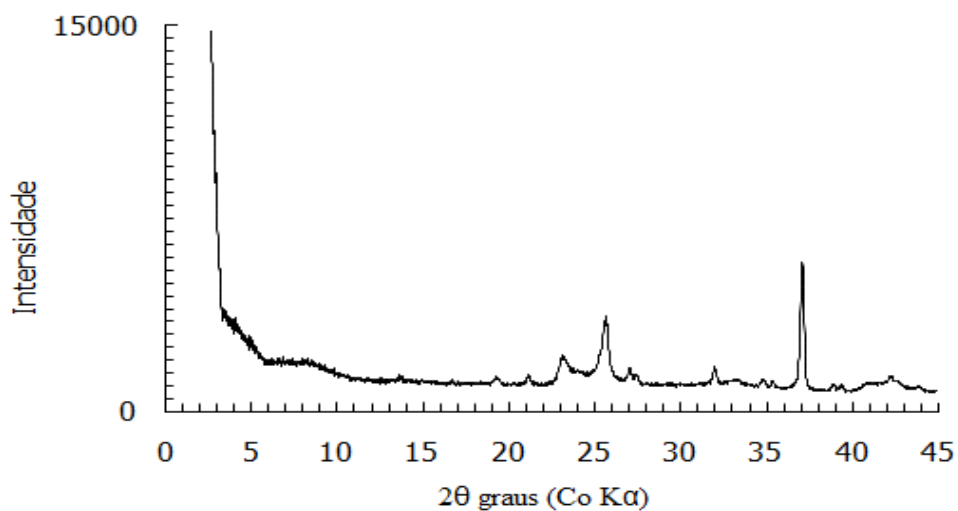


Figura C-5: Difractograma da bentonite F-1t.

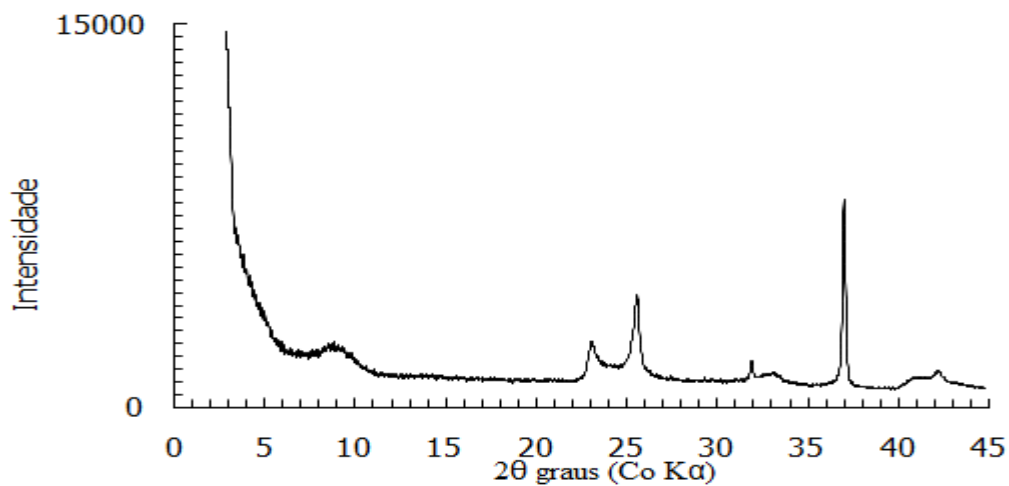


Figura C-6: Difractograma da bentonite F-1t.

