

**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**

ALFREDO MITSUHIKO FUNADA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS
ORGANOFÍLICAS VISANDO SEU USO NA ADSORÇÃO DE
HIDROCARBONETOS**

**São Paulo
Dezembro de 2005**

**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**

ALFREDO MITSUHIKO FUNADA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS
ORGANOFÍLICAS VISANDO SEU USO NA ADSORÇÃO DE
HIDROCARBONETOS**

Trabalho de Formatura para Graduação
na Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo

Orientador: Francisco R. Valenzuela Díaz

**São Paulo
Dezembro de 2005**

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Díaz pela escolha do tema e ajuda na construção deste relatório.

À Adriana Almeida Silva, que foi com quem iniciei meus trabalhos com argilas organofílicas através de seu trabalho de mestrado, da qual alguns resultados foram utilizados nesse trabalho.

Aos Docentes, Funcionários e Alunos de Pós-Graduação do LMPsol (Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
SUMÁRIO.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABELAS	vii
RESUMO.....	viii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. História.....	1
1.2. Usos.....	1
1.3. Objetivos	2
2. REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA.....	2
2.1. Argilas	2
2.2. Comportamento da Argila em Água	6
2.3. Bentonitas.....	12
2.4. Argilas Organofílicas	14
2.5. Mecanismo de Adsorção de Cátions Orgânicos.....	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1. Reagentes	17
3.2. Procedimentos Experimentais.....	17
3.3. Métodos de caracterização	19
3.3.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X	19
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	19
3.3.3. Análise Térmica Diferencial	20

3.3.4. Difração de Raios-X.....	20
3.3.5. Inchamento de Foster	20
3.3.6. Capacidade de Adsorção em Solventes Orgânicos	21
3.3.7. Viscosidade	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X	22
4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	24
4.3. Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS).....	25
4.4. Análise Térmica Diferencial	26
4.5. Difração de Raios-X.....	27
4.6. Capacidade de Adsorção em Solventes Orgânicos	27
4.7. Inchamento de Foster	29
4.8. Viscosidades.....	30
5. CONCLUSÕES	35
6. LISTA DE REFERÊNCIAS	36

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação de um argilomineral do tipo 2:1. (THOMAS, 1993 apud FERREIRA, 1998)	4
Figura 2: Curva das energias repulsivas (R), atrativas (A) e resultante (r) em função da distância entre as partículas (VILLEMURE, 1987 apud FERREIRA, 1998).....	7
Figura 3Distribuição dos cátions de troca ao redor das partículas de argila. (a) teoria da dupla camada rígida. (b) teoria da dupla camada difusa. (GOMES, 1988 apud FERREIRA, 1998)	9
Figura 4: Variação do potencial elétrico com o aumento da distância à superfície da partícula (GOMES, 1988 apud FERREIRA, 1998).....	10
Figura 5: Potencial de Nernst (ψ_0), potencial de Stern (ψ_D), e potencial Zeta (ζ). (GOMES, 1988 apud FERREIRA, 1998)	11
Figura 6: Perfil das reservas e produção nacional de bentonitas. (OLIVEIRA, 2005).....	13
Figura 7: Variação observada na energia livre de troca de íon ($-RT\ln K_0$) para uma série de íons alquilamônios associadas a montmorilonita-Na (JOHSTON, 1996 apud GONÇALVES, 2003).	16
Figura 8: Distribuição das substâncias na argila chocolate natural.....	23
Figura 9 – Micrografias da argila esmectítica chocolate natural.	24
Figura 10: Micrografias da argila esmectítica chocolate organofílica	24
Figura 11: Espectrometria por dispersão de energia da argila esmectítica chocolate natural.....	25
Figura 12: Espectrometria por dispersão de energia da argila esmectítica chocolate organofílica.	26

Figura 13: Análise térmica diferencial das argilas esmectítica chocolate natural e organofílica	26
Figura 14: Difração de raio-x das amostras de argila chocolate natural e organofílica.	27
Figura 15: Gráfico da Capacidade de Adsorção em Solvente Orgânico das argilas esmectítica chocolate natural e organofílica	29
Figura 16: Gráfico de inchamento da argila chocolate organofílica em solventes orgânicos..	30
Figura 17: Viscosidade versus rotação do spinner (viscosímetro Brookfield) para a suspensão de 6 % em peso de argila organofílica em óleo diesel.	34
Figura 18: Viscosidade versus % em peso de argila em óleo diesel, para a rotação de 100 rpm	34

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Resultado da análise química para a argila esmectítica natural chocolate (composição em %)	22
Tabela 2: Tabela com os valores do ensaio de adsorção para a argila esmectítica chocolate natural.....	28
Tabela 3: Tabela com os valores do ensaio de adsorção para a argila esmectítica chocolate organofílica.	28
Tabela 4: Viscosidade (em cP) após adição de carbonato de sódio e aquecimento.	30
Tabela 5: Viscosidade (em cP) após delaminação em liquidificador.....	31
Tabela 6: Viscosidade (em cP) da mistura das suspensões	32
Tabela 7 Viscosidade (em cP) das argilas organofílicas em óleo diesel	33

RESUMO

Neste trabalho, foi preparada uma argila organofílica, partindo-se de materiais nacionais. A argila utilizada foi a argila esmectítica chocolate, proveniente do município de Boa Vista, estado da Paraíba. O sal quaternário utilizado foi o Cloreto de Hexadecil Trimetil Amônio (GENAMIN® – CTAC 50), fornecido pela empresa Clariant

A argila organofílica foi caracterizada pelas principais técnicas de caracterização utilizadas para argilas: MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura); EDS (Espectroscopia por Energia Dispersiva), Espectroscopia de Raios-X, Difração de Raios-X, Análise Térmica Diferencial, Capacidade de Adsorção em Solvente Orgânico, Inchamento de Foster e Medição da Viscosidade de Suspensões (Argila Hidrofílica e Argila Organofílica).

1. INTRODUÇÃO

1.1. *História*

As argilas organofílicas foram desenvolvidas na década de 1940, partindo-se de argilas esmectíticas sódicas (bentonitas sódicas) e de sais quaternários de amônio. Da mesma forma que as bentonitas sódicas apresentam um alto grau de inchamento em água, podendo apresentar dispersões aquosas com altas viscosidades a baixas concentrações de argila (em torno de 2 a 6%, em massa), as argilas organofílicas podem apresentar altos inchamentos em diversos líquidos orgânicos. A variabilidade do inchamento em determinados tipos de líquidos vai variar com o tipo de sal quaternário de amônio utilizado, o tipo de argila, o tipo de processo de obtenção e das variáveis utilizadas nesse processo.

1.2. *Usos*

As argilas organofílicas apresentam uma vasta gama de usos, como por exemplo aditivos para fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, aditivos tixotrópicos para tintas à base de solventes orgânicos, como a maioria das tintas utilizadas na indústria automotiva, aditivos para adesivos, aditivos para lubrificantes para altas temperaturas, aditivos para cosméticos e esmaltes para unhas e sorventes na proteção e controle do meio ambiente. Ultimamente as argilas organofílicas vêm ganhando enorme evidência devido ao seu uso como cargas em nanocompósitos argila/polímeros. Tipo de materiais com previsão exponencial de produção na próxima década.

Os estudos no Brasil, versando sobre a obtenção de argilas organofílicas foram iniciados por Valenzuela Díaz na sua Tese de doutoramento, defendida em 1994 na Escola Politécnica da USP. Após essa data diversos estudos tem sido efetuados na EPUSP, envolvendo a obtenção e uso de argilas organofílicas, como por exemplo, na estabilização e solidificação de resíduos de curtume contendo cromo, na sorção de fenol e hidrocarbonetos derivados do petróleo.

Neste trabalho se iniciam os estudos visando abordar aspectos reológicos das argilas organofílicas obtidas.

1.3. *Objetivos*

O presente trabalho tem como objetivo específico preparar e caracterizar uma argila organofílica, preparada com materiais nacionais, isto é, amostra de argila esmectítica Chocolate proveniente do Estado da Paraíba e o sal quaternário de amônio hexadeciltrimetil amônio. Os métodos de caracterização sendo; DRX, análise térmica diferencial, análise química, inchamento de Foster, testes de sorção e curva de viscosidade em óleo Diesel, em função da concentração de argila organofílica.

2. REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA

2.1. *Argilas*

Uma argila é uma rocha constituída essencialmente ou exclusivamente por argilominerais. A definição de mineral é “um material inorgânico, de ocorrência natural, com uma composição química definida e com uma estrutura interna fixa dos átomos constituintes; portanto, é um material cristalino” (American Museum of Natural History apud SOUZA SANTOS, 1992). Os argilominerais constituem um

grupo especial de minerais. Argilominerais cristalinos são “silicatos hidratados de metais di e trivalentes com estrutura cristalina em camadas (lamelar ou fibrosa) constituídos por folhas ou planos contínuos de tetraedros de SiO_4 , ordenados em arranjo de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxido que coordenam metais di e trivalentes, os argilominerais são essencialmente constituídos por partículas (cristais) de pequenas dimensões, geralmente abaixo de 2 micrometros” (Association Internationale pour l'Estude des Argiles (AIPEA) apud Valenzuela Diaz, 1994).

Existem cerca de 45 argilominerais cristalografiamente diferentes entre si, tendo cada um nome próprio e são estudados em grupos.

Os argilominerais costumam ser classificados em 1:1 e 2:1, conforme, na estrutura cristalina, as camadas sejam constituídas por 1 folha silicato + uma folha hidróxido (de Al ou Mg) ou por 3 folhas: 2 folhas de silicato “ensanduichando” 1 folha hidróxido, como representado na figura 1. Os argilominerais são classificados em “grupos”, em função quer da composição química, quer das características da estrutura cristalina, isto é, como se organizam as diferentes celas unitárias. Assim, tem-se:

Argilominerais 1:1

grupo da caulinita (grupo da candita)

grupo das serpentinas

Argilominerais 2:1

grupo do talco-pirofilita

grupo das micas

grupo das esmectitas (ex-montmorilonitas)

grupo das vermiculitas

grupo das cloritas

grupo da paligorsquita/sepiolita (argilominerais fibrosos; ex-hormitas; ex-atapulgita)

camadas mistas regularmente e irregularmente interestratificadas

Mineraloides

alofanos

imogolita

gel Al/Si

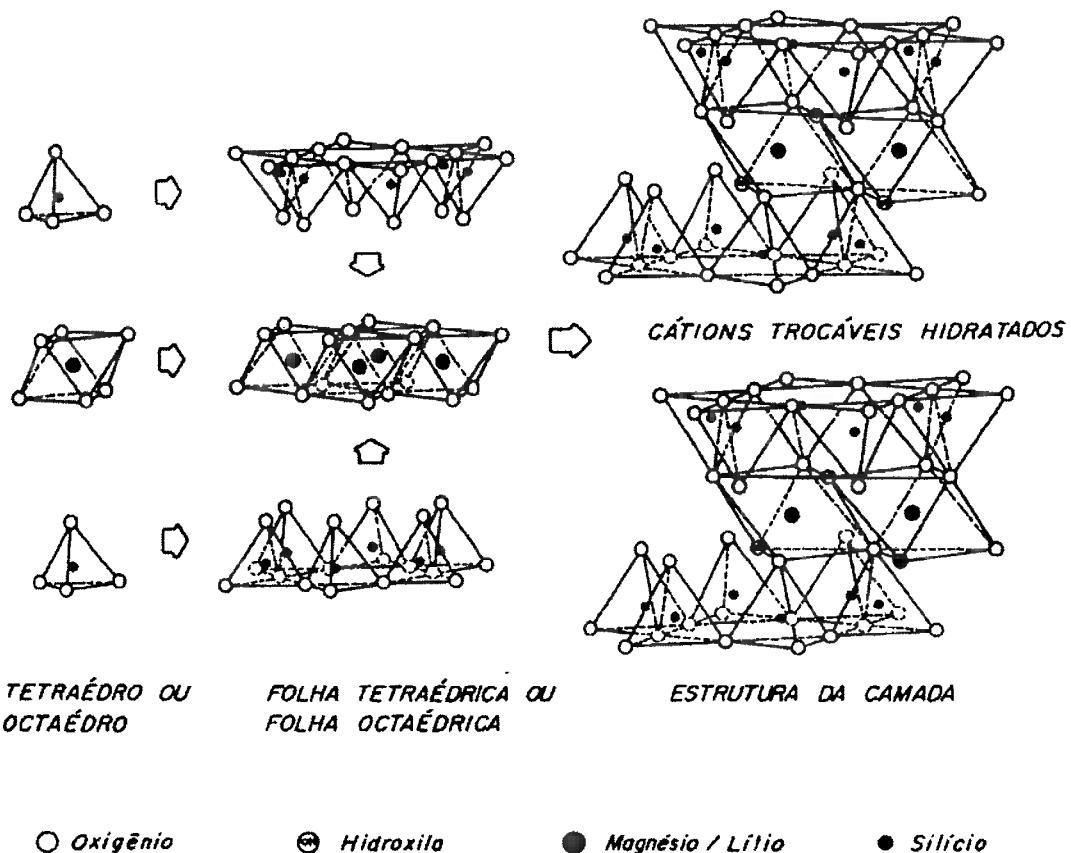


Figura 1: Representação de um argilomineral do tipo 2:1. (THOMAS, 1993 apud FERREIRA, 1998)

Uma característica importante dos argilosminerais é a existência de uma carga líquida negativa em suas camadas. Comumente, alguns átomos de silício

(Si^{4+}) na folha tetraédrica são substituídos por átomos de alumínio (Al^{3+}), da mesma forma que alguns átomos de alumínio (Al^{3+}) na folha octaédrica são substituídos por átomos de magnésio (Mg^{2+}) ou ferro (Fe^{2+}). A substituição de um átomo de valência maior por outro átomo de valência menor resulta na deficiência de carga positiva nas camadas das partículas, resultando em uma camada carregada negativamente. Como esses átomos possuem tamanhos similares, essas substituições não causam distorções na estrutura da lamela, e são chamadas de *substituições isomórficas*.

O excesso de carga negativa nas camadas é compensado pela presença de cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos nas superfícies de argila.

Na presença de água, esses cátions podem ser facilmente trocados por outros cátions presentes na suspensão. Desta forma, esses cátions são chamados de *cátions trocáveis*.

A capacidade de substituição de um cátion pelo outro pode ser colocada na seguinte ordem: $\text{H}^+ > \text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}^{4+} > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$

Esta ordem pode ser alterada dependendo da disponibilidade de cátions no momento da reação. Se houver muito mais K^+ que Ca^{2+} , o primeiro terá a preferência na substituição.

A capacidade de troca iônica é uma propriedade bastante relevante, e as propriedades físico-químicas das argilas dependem da natureza destes íons trocáveis.

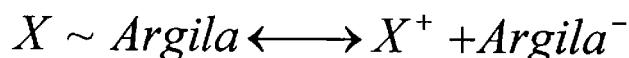
A capacidade de troca catiônica (CTC) representa a quantidade máxima de cátions que uma argila pode trocar, e normalmente é expressa em miliequivalentes do cátion por cem gramas de argila (meq/100g). Os métodos mais comuns para a determinação da CTC estão baseados na saturação da argila com um cátion adequado, seguindo-se da determinação analítica da quantidade fixada desse

cáton. Um método comumente empregado envolve a saturação da argila com NH_4^{2+} , seguida da determinação do nitrogênio no material.

Este fenômeno é de grande importância, não somente na agricultura, pela capacidade do solo de reter nutrientes, tal como amônia, e estabilizar o pH à partir da ação tamponante envolvida, mas também na área de cerâmicas, desde que o comportamento físico da argila envolvida se mostrar sensível à alteração na troca de cátions.

2.2. Comportamento da Argila em Água

Quando uma argila é dispersa em água, ocorre uma ionização dos cátions adsorvidos na superfície das suas partículas (cátions intercambiáveis) e que dependem da natureza deste cátion.



Quando o contra-íon for fortemente eletropositivo, como por exemplo Na^+ e K^+ , a ionização é forte. Por outro lado, quando o contra-íon for menos eletropositivo, como por exemplo H^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} , a ionização é fraca. Quanto mais forte for a ionização da $X\sim\text{Argila}$, maior será a carga negativa das suas partículas em suspensão, e por isso, mais forte será a repulsão entre elas. Esta repulsão evita a aproximação das partículas e, consequentemente a sua aglomeração (flocação).

Além das forças repulsivas entre as partículas, existem também as forças atrativas atuando quando as partículas de argila estão próximas umas das outras, como no caso das suspensões muito concentradas. Essas forças são fortes quando as partículas estão muito próximas umas das outras, mas diminuem rápida e acentuadamente com o aumento da distância de separação das partículas. As

principais forças atrativas que atuam nesses sistemas são as forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, outras forças eletrostáticas e tensão superficial.

O estado de deflocação é aquele no qual as forças de repulsão entre as partículas atuam com grande intensidade, como no caso de argilas com contra-íon Na^+ . As partículas de argila têm uma grande tendência a flocular quando o contra-íon é o Ca^{2+} , pois as forças atrativas são bem reduzidas, se sobrepondo ao efeito das forças de repulsão.

A figura 2 apresenta os dois estados em que a curva de energia repulsiva (R), a curva de energia atrativa (A) e a curva resultante (r) estão representadas em função da distância entre as partículas.

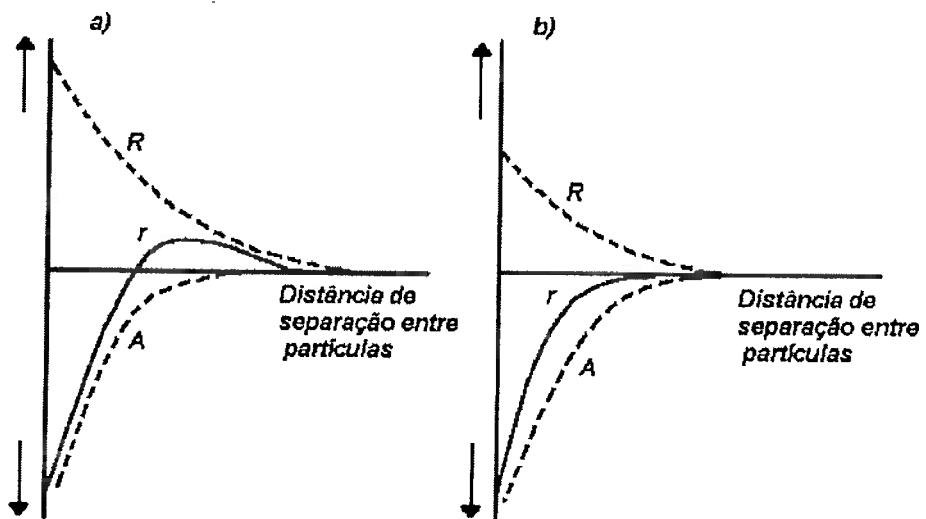


Figura 2: Curva das energias repulsivas (R), atrativas (A) e resultante (r) em função da distância entre as partículas (VILLEMURE, 1987 apud FERREIRA, 1998).

A primeira teoria a explicar as condições dos cátions de troca da argila após a ionização em água e o efeito da ionização no gradiente do potencial elétrico criado à volta das partículas, foi a teoria da dupla camada rígida de Helmholtz (1897).

De acordo com essa teoria, os cátions situam-se a uma distância fixa em relação à superfície da partícula de argila, formando uma monocamada de cátions ao redor da superfície carregada negativamente. Como esta superfície tem cargas elétricas negativas, as moléculas de água, que são polares, próximas a essa superfície são atraídas e adequadamente orientadas, conforme a figura 3a. À medida que a distância da superfície aumenta, o grau de orientação das moléculas de água, com comportamento semelhante a pequenos magnetos, diminui progressivamente.

O aperfeiçoamento da teoria da dupla camada rígida foi devida à teoria da dupla camada difusa, criada por Gouy e Chapman em 1910. Esta teoria considerava a agitação térmica e o efeito de forças elétricas que tendem a atrair cargas elétricas de sinal contrário, e repelir cargas do mesmo sinal.

De acordo com essa teoria, os cátions ionizados não se situam à mesma distância fixa, em relação à superfície da partícula. Ao contrário, próximo da superfície haverá uma concentração maior de cátions, que diminui à medida que a distância entre os cátions e a superfície aumenta, até que em um determinado ponto existam em solução cátions e ânios em número equivalente distribuído de forma difusa em torno da partícula.

A linha X-X, mostrada na figura 3b, representa o limite da água rigidamente ligada à partícula. Se um campo elétrico externo for aplicado à uma suspensão de argila, as moléculas de água que estão rigidamente ligadas movimentam-se com as partículas em direção ao ânodo.

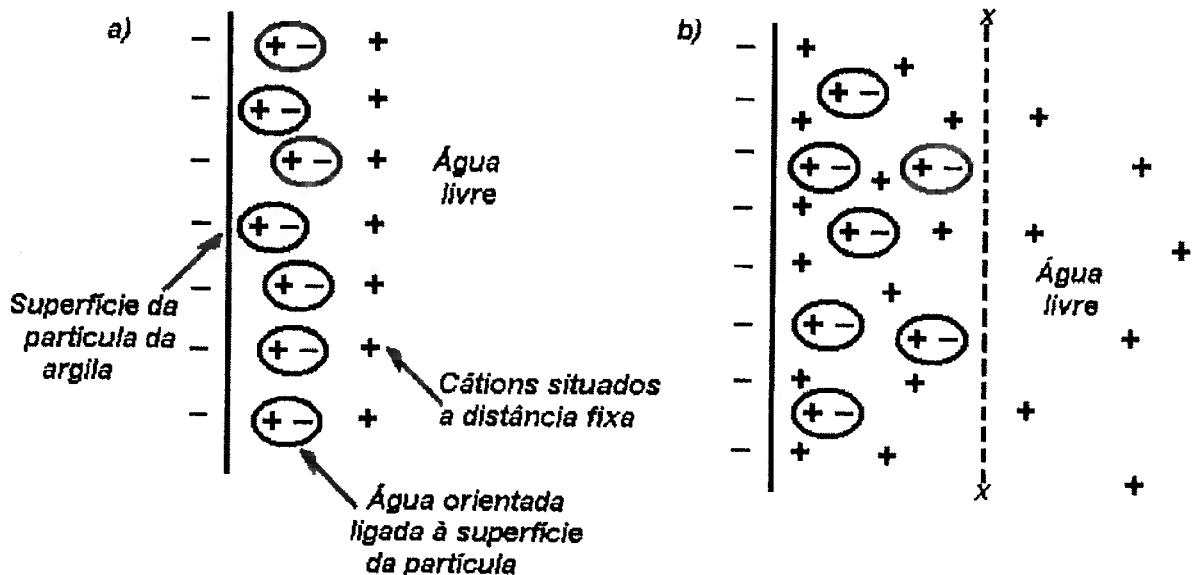


Figura 3Distribuição dos cátions de troca ao redor das partículas de argila. (a) teoria da dupla camada rígida. (b) teoria da dupla camada difusa. (GOMES, 1988 apud FERREIRA, 1998)

A figura 3 apresenta a variação do potencial elétrico com o aumento da distância à superfície da argila. O limite X-X da água que está rigidamente ligada é semelhante a um dos pratos de um condensador elétrico, e o outro prato correspondendo ao limite em que, na água livre, corresponde ao potencial zero. A distância entre estes dois limites está indicada na figura pelo símbolo d .

Nas suspensões de argila em água, a menor distância que duas partículas podem de aproximar uma da outra é aquela que separa os limites da água rigidamente ligada às partículas. O potencial neste limite, definido como potencial zeta (ζ), é determinante na repulsão entre partículas, e portanto na estabilidade das suspensões.

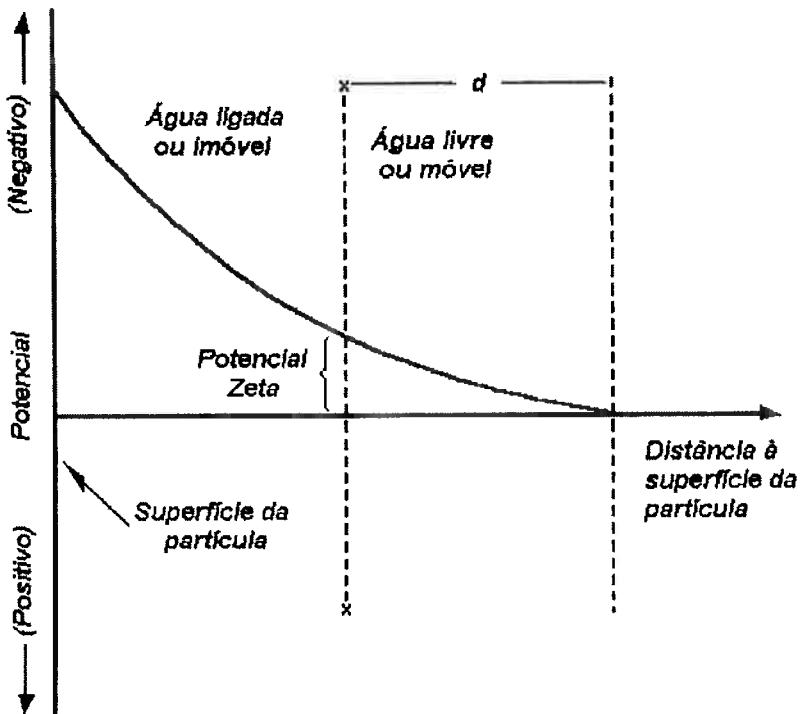


Figura 4: Variação do potencial elétrico com o aumento da distância à superfície da partícula (GOMES, 1988 apud FERREIRA, 1998)

A teoria de Stern (1924) veio corrigir a teoria da dupla camada difusa de Gouy e Chapman, estabelecendo a formação de uma camada de cátions de troca, rigidamente ligados à partícula de argila (camada de Stern). Em seguida, se forma uma camada difusa de cátions, e o potencial na zona de separação das duas camadas é denominado de potencial de Nernst (ψ_0).

A espessura (ζ) da dupla camada corresponde à camada de solvatação, isto é, à espessura da camada de água rigidamente ligada à partícula. Neste ponto, à partir do qual não se tem mais moléculas de água ligadas à superfície, tem-se um potencial elétrico que corresponde o potencial zeta (ζ), apresentado na figura 4. O potencial zeta é dependente do potencial de Stern e é um pouco inferior a este, podendo ser determinado por eletroforese.

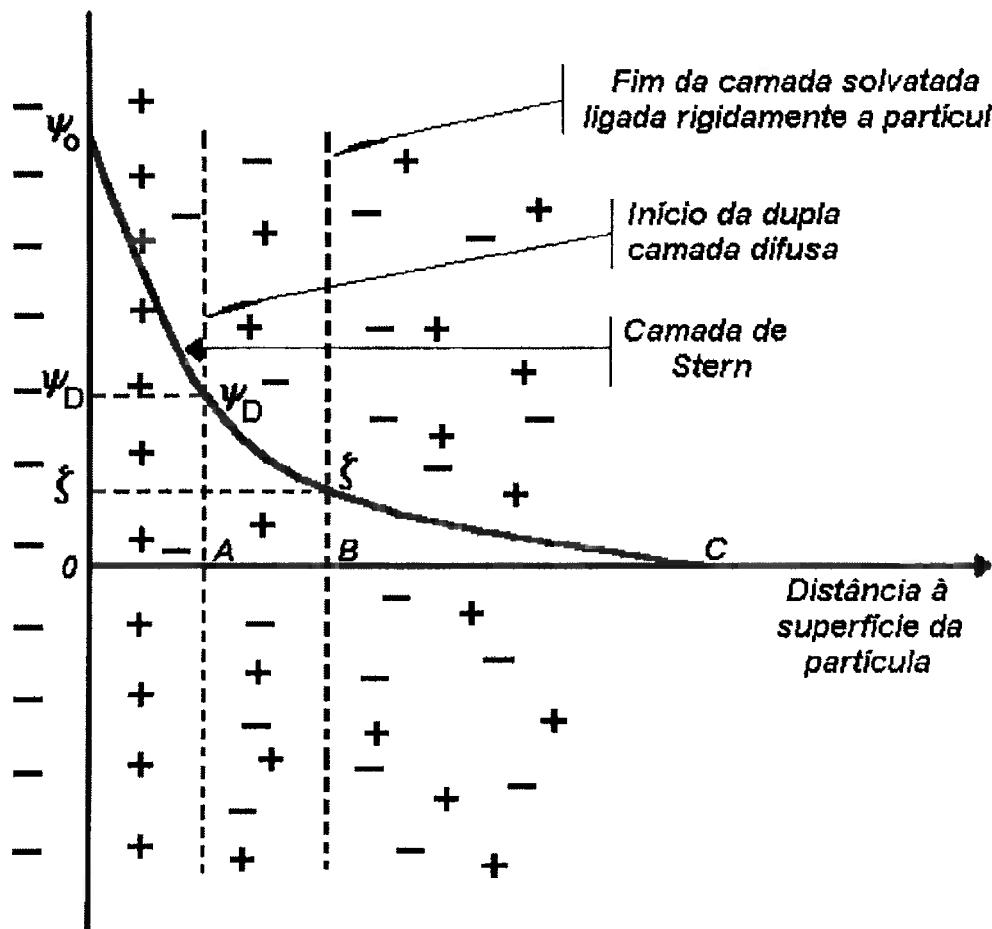


Figura 5: Potencial de Nernst (ψ_0), potencial de Stern (ψ_D), e potencial Zeta (ζ). (GOMES, 1988 apud FERREIRA, 1998)

Para que uma suspensão de argila em água seja estável, é necessário que o potencial zeta (ζ) seja superior a um valor mínimo crítico. Valores de potencial zeta inferiores a este valor permitem uma aproximação das partículas, de maneira suficiente para que as forças atrativas sejam maiores do que as forças repulsivas, e neste caso as partículas se juntam e ocorre a floculação.

Quando os cátions trocáveis são substituídos por outros, são produzidas variações no potencial zeta, com conseqüentes modificações na estabilidade das suspensões. Os cátions alcalinos e NH_4^+ fornecem valores de potencial zeta altos ($\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$), enquanto que os cátions bivalentes ($\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$) e multivalentes fornecem valores de potencial zeta mais baixos. Altas concentrações de qualquer

cátion causam uma grande ocupação na camada de Stern, fazendo com que essa seja comprimida, e como resultado os potenciais de Stern e zeta são reduzidos. No caso dos surfactantes, devido à natureza da molécula, há uma grande diminuição do potencial zeta, fazendo com que aumente as interações atrativas partícula-partícula.

Portanto, as suspensões de argila em água são sempre instáveis, pois a energia livre tende a diminuir conforme as partículas se agregam e diminui a área interfacial total das partículas. As suspensões são por conveniência chamadas de "estáveis" quando a velocidade de agregação das partículas é baixa.

2.3. Bentonitas

Bentonita é qualquer argila que é composta, essencialmente, por um argilomineral esmectítico e cujas propriedades físicas são ditadas por esse argilomineral (WRIGHT, 1968 apud SOUZA SANTOS, 1992); (GRIM e GÜVEN, 1978 apud SOUZA SANTOS, 1992).

Os argilominerais do grupo esmectita são silicatos hidratados que possuem estrutura de arranjos 2:1 em camadas (também chamadas lamelas) constituídas por duas folhas de silicato tetraédrico, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (SOUZA SANTOS, 1992).

O Brasil não possui bentonitas naturalmente sódicas. As bentonitas brasileiras são policatônicas, com predominância de cálcio e magnésio. Para transformá-la em sódia, os fabricantes de bentonita para perfuração ativan-na com carbonato de sódio (Na_2CO_3). Ao ser hidratada, o cálcio precipita na forma de CaCO_3 e o sódio passa a ocupar seu lugar, permitindo o inchamento necessário.

A abundância das reservas mundiais de bentonita inviabiliza a efetivação da estimativa desses recursos num contexto global. No Brasil, as reservas (medida +

indicada) de bentonita totalizaram, aproximadamente, 47 milhões de toneladas, das quais 74% são relativas às reservas medidas estando distribuídas no Estado do Paraná, Município de Quatro Barras, representando 47,7% das reservas nacionais; no Estado de São Paulo, nos Municípios de Taubaté e Tremembé, com 26,6%; no Estado da Paraíba, nos Municípios de Boa Vista e Campina Grande com 25,3% e no Estado do Rio de Janeiro, no Município de Silva Jardim, com 0,4%.

Em 2004, a produção de argila bentonítica bruta (in natura) registrou crescimento de 9,1% em relação ao exercício anterior totalizando 428,2 mil toneladas. A Paraíba foi o principal Estado produtor de bentonita perfazendo 88,1% da produção nacional, seguido por São Paulo (7,3%), Rio de Janeiro (4,4%) e Paraná (0,2%). No decorrer de 2004, as empresas nacionais comercializaram no mercado doméstico, aproximadamente, 218 mil toneladas de bentonita bruta gerando um volume negociado de R\$ 2,1 milhões.

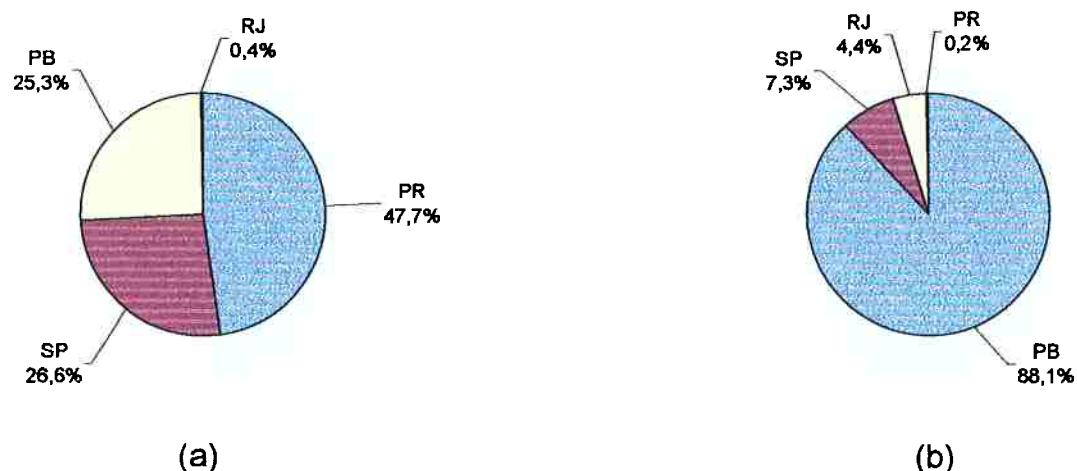


Figura 6: Perfil das reservas e produção nacional de bentonitas. (OLIVEIRA, 2005)

(a) Reserva (medida + indicada) de Bentonita no Brasil (b) Produção de Argila Bentonítica Bruta no Brasil

Os principais mercados consumidores de argila bentonítica no território nacional são: indústria petrolífera (agente tixotrópico nas perfurações dos poços de

petróleo); pelotização de minério de ferro (agente aglomerante); indústria de fundição (aglomerante em sistemas de areia a verde); indústria de tintas, texturas e massas corridas (agente anti-sedimentante de cargas e pigmentos, auxiliando no controle reológico); indústria vinícola (elemento filtrante e clarificante de vinhos e sucos); indústria da construção civil (fundações, estaqueamentos, paredes de diafragma, impermeabilizante de solos em barragens, metrôs, aterros sanitários e aterramento elétricos); perfuração de poços artesianos (estabilizador de solos); indústria alimentícia animal (agente aglomerante de rações); indústria farmacêutica, agroindústria (isolamento de lagoas e açudes e como aceleradores de performance para sementes – capa hidrofílica durante germinação), indústria de cosméticos, indústria de pisos e revestimentos cerâmicos (agente plastificante e/ou suspensor); indústria de detergentes, sabonetes, sabões (amaciante, dentre outros usos) e granulados sanitários (absorvente higiênico para animais domésticos)

2.4. Argilas Organofílicas

As argilas organofílicas são obtidas da substituição do cátion inorgânico da bentonita por um cátion orgânico.

A superfície das argilas constitui um meio reativo de grande interesse no que se refere à interação com compostos químicos. JOHNSTON (GONÇALVES, 2003) faz uma divisão onde coloca os compostos orgânicos em quatro grupos principais:

- Cátions orgânicos – exemplos: corantes catiônicos; surfactantes (detergentes) catiônicos (derivados de amônio quaternário); herbicidas.
- Bases orgânicas – exemplos: compostos como amônia, piridina e uréia; herbicidas triazínicos; compostos N-heterocíclicos.

- Compostos orgânicos não polares – exemplos: compostos aromáticos; hidrocarbonetos poliaromáticos, compostos policlorados.
- Ácidos orgânicos – exemplos: fenóis; ácidos carboxílicos.

Esses compostos de diferentes classes interagem com a argila de maneiras diferentes, e envolvendo sítios de interação com características diferentes.

As argilas organofílicas apresentam uma vasta gama de usos, como por exemplo aditivos para fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, aditivos tixotrópicos para tintas à base de solventes orgânicos, como a maioria das tintas utilizadas na indústria automotiva, aditivos para adesivos, aditivos para lubrificantes para altas temperaturas, aditivos para cosméticos e esmaltes para unhas e sorventes na proteção e controle do meio ambiente. Ultimamente as argilas organofílicas vêm ganhando enorme evidência devido ao seu uso como cargas em nanocompósitos argila/polímeros.

2.5. Mecanismo de Adsorção de Cátions Orgânicos

A preferência da superfície da argila esmectítica por cátions orgânicos frente aos cátions alcalinos e alcalinos terrosos é atribuída à ação combinada de forças eletrostáticas e não coulombicas.

Foi demonstrado (JOHSTON, 1996 apud GONÇALVES, 2003) que a energia livre de Gibbs, para a reação de troca iônica de surfactantes catiônicos sobre a montmorilonita-Na, aumenta conforme o comprimento da cadeia alquila das moléculas do surfactante aumenta.

A figura 1 apresenta a variação na energia livre de Gibbs de troca em função do comprimento da cadeia dos cátions alquilamônios.

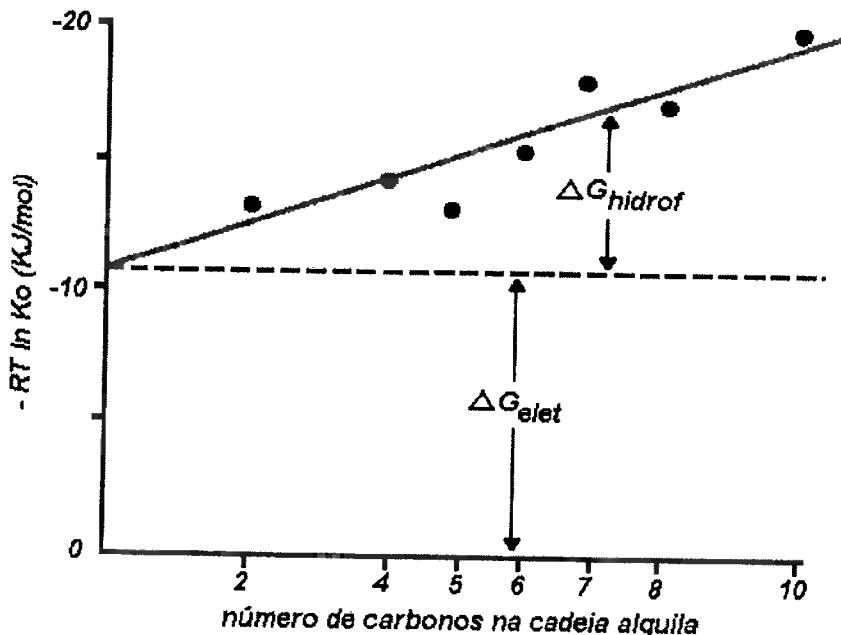


Figura 7: Variação observada na energia livre de troca de íon ($-RT \ln K_0$) para uma série de íons alquilamônios associadas a montmorilonita-Na (JOHSTON, 1996 apud GONÇALVES, 2003).

A energia de estabilização adicional ganha com o aumento no comprimento da cadeia é atribuído às interações de van der Waals entre as cadeias alquilas e a superfície da argila. Em termos de sítios ativos, os cátions são estabilizados pela interação eletrostática do $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ com os sítios de substituição isomórfica via troca iônica e por forças de van der Waals da porção hidrofóbica do cátion orgânico com a parte neutra da superfície siloxano.

Conforme os cátions orgânicos aumenta de tamanho (THENG, 1979 apud GONÇALVES, 2003), a contribuição total das forças de van der Waals aumenta, e pode dominar o processo de adsorção para os cátions orgânicos maiores.

Se as moléculas são grandes, entretanto, um impedimento estérico pode limitar a quantidade adsorvida na região interlamelar. A densidade de carga da argila influenciará a acessibilidade aos sítios de adsorção. Se a densidade de carga da camada do silicato do tipo 2:1 for alta, então cátions orgânicos maiores não podem

ser acomodados devido à expansão restrita da região interlamelar (RAUSSEL-COLOM e SERRATOSA 1998 apud GONÇALVES, 2003).

A organização dos cátions orgânicos intercalados nas regiões interlamelares depende fortemente do seu tamanho e de sua forma, assim como a densidade de carga da argila. A orientação dos cátions alquilamônios na região interlamelar tem uma grande influencia sobre as propriedades hidrofóbicas da argilas (CIONE 2000 apud GONÇALVES, 2003).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

Foi utilizada uma amostra de argila esmectítica policatiônica proveniente do Estado da Paraíba e denominada de Chocolate, fornecida pela empresa DOLOMIL Industrial Ltda, na sua forma bruta. Essa amostra se encontra descrita na Dissertação de Mestrado (UFCG) de Adriana Almeida Silva.

O sal quaternário utilizado foi o Cloreto de Hexadecil Trimetil Amônio (GENAMIN® – CTAC 50), fornecido pela empresa Clariant.

Além destes, também foram utilizados: Carbonato de Sódio Anidro P.A., Água Destilada, Etanol, Gasolina Comum, Óleo Diesel, Tolueno P.A., Xileno P.A.

3.2. Procedimentos Experimentais

Baseado em trabalhos anteriores, optou-se a trabalhar com uma suspensão de argila em água de 4 % em peso de argila e trabalhando com uma massa total de 400 g.

Em um becker de 1000 ml adicionou-se 384 g de água. Iniciou-se a agitação da água e lentamente adicionou-se a argila. Ao término da adição da argila, iniciou-se a contagem do tempo até a contagem de 20 minutos.

Após a agitação a suspensão ficou em repouso por 4 dias à temperatura ambiente.

Mediu-se a massa e, caso necessário, acrescentou-se água até atingir a mesma massa inicial da suspensão (400 g).

Acrescentou-se 5 ml de solução de carbonato de sódio (20 g de carbonato de sódio / 100 ml de água) e iniciou-se o aquecimento da suspensão em um fogão a gás. Ao se iniciar a ebulação da suspensão, iniciou-se a contagem do tempo, contando tempos diferentes para cada amostra.

Os tempos de cada amostra foram: 0 (amostra A) , 30 (Amostra B), 60 (Amostra C), 120 (Amostra D) e 180 minutos (Amostra E).

Após 24 horas mediu-se a massa e, caso necessário, acrescentou-se água até atingir a mesma massa inicial da suspensão (400 g).

Agitou-se mais 5 minutos e mediu-se a viscosidade.

Agitou-se mais 10 minutos em liquidificador e mediu-se a viscosidade.

Misturou-se todas as amostras e agitou-se por mais 5 minutos e mediu-se a viscosidade da mistura.

Devido a limitação do becker, dividiu-se a amostra em dois beckeres de 2 litros de forma a terem o mesmo volume da suspensão.

Iniciou-se a agitação e acrescentou-se o sal quaternário (100 meq / 100 g de argila) e mediu-se 30 minutos de agitação.

Filtrou-se a amostra sob vácuo e lavou-se a amostra com 4 litros de água.

Secou-se a amostra em estufa a 60° C por 48 horas e a amostra foi desagregada manualmente em almofariz.

Em um liquidificador fez-se suspensões das amostras em óleo diesel nas seguintes proporções: 8, 6, 4, 2 %.

Agitou-se por 10 minutos e mediu-se a viscosidade.

3.3. *Métodos de caracterização*

3.3.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

As composições químicas das argilas foram determinadas por espectrometria de fluorescência de raios-X, empregando amostras fundidas em matriz de borato. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Petrologia e Metalogenia IGCE-Rio Claro, SP.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

O aparelho utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30. As amostras receberam recobrimento em ouro “SPUTTERIM”. Esta análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais – PMT da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP, e foram tiradas 3 micrografias com aumento de 50X, 500X e 1000X para cada amostra. As medidas dos diâmetros médios foram efetuadas por analisador de imagens na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.3.3. Análise Térmica Diferencial

As Análises Térmicas foram realizadas no laboratório do CTgás/Natal/RN, em um equipamento da marca Shimadzu, modelo DTA 50, com uso de vazão de 100ml/min. de ar desde temperaturas ambientes até 1000°C com uma razão de aquecimento de 10° C / min. Alfa alumina foi utilizada como material de referência para as análises de ATD.

3.3.4. Difração de Raios-X

Foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios-X sobre uma amostra em forma de pó, compactado sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Shimadzu, modelo XDR 6000, com radiação $\text{K}\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 40mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s, pertencente ao Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LMPSol/PMT/EPUSP).

3.3.5. Inchamento de Foster

A medida do inchamento de Foster foi realizada adicionando-se lentamente 1 g de argila em uma proveta (100 ml de capacidade) contendo 50 ml do líquido em estudo. Após 24 horas de repouso à temperatura ambiente, fez-se a leitura do inchamento e a argila foi agitada mecanicamente, com um bastão de vidro, por 2 minutos e deixada em repouso por mais 24 horas e então realizou-se outra leitura do inchamento. Esta medida do inchamento é representada por ml/g de argila. Foram

utilizados para esta análise os líquidos orgânicos: etanol, gasolina, óleo diesel, tolueno e xileno.

3.3.6. Capacidade de Adsorção em Solventes Orgânicos

O teste de avaliação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos constou do seguinte procedimento: em vasilha de Pyrex colocou-se o solvente a ser testado até uma altura de 2 cm. Em uma cesta (fabricada manualmente a partir de tela de aço inoxidável com abertura de 0,044mm) colocou-se 1,00 g do material adsorvente (argila natural e argila organofílica) a ser testado. Esse conjunto é pesado e colocado na vasilha com o solvente, onde permanece por 15 minutos. Após esse tempo, deixou-se escorrer o excesso por 15 segundos e realizou-se uma nova pesagem, e calculou-se a diferença entre as massas do conjunto após a adsorção e o conjunto antes da adsorção. Esse teste foi baseado no método "Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents" utilizando a norma ASTM F 726 –99.

3.3.7. Viscosidade

A viscosidade foi medida em um viscosímetro BROOKFIELD MODEL DV-II +. Antes de medir a viscosidade, as amostras foram agitadas 5 minutos, com exceção das amostras delaminadas em liquidificador que foram direto para o viscosímetro. Foram utilizadas as hastas 4, 6 e 7.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios realizados, referentes à caracterização das argilas naturais e organofílicas.

4.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Através dos resultados da análise química por fluorescência de raios-X, como mostrado na tabela 1, podemos verificar que os componentes mais abundantes na amostra são SiO_2 e Al_2O_3 , perfazendo mais de 75 % da amostra. Verificamos também a quantidade muito maior de SiO_2 em relação a Al_2O_3 por ser uma argila do tipo 2:1.

Tabela 1 - Resultado da análise química para a argila esmectítica natural chocolate (composição em %)

AMOSTRA	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Perda ao Fogo	Soma
Chocolate Natural	57,36	18,18	8,94	1,17	0,04	3,31	1,19	0,60	0,45	0,07	8,70	99,99

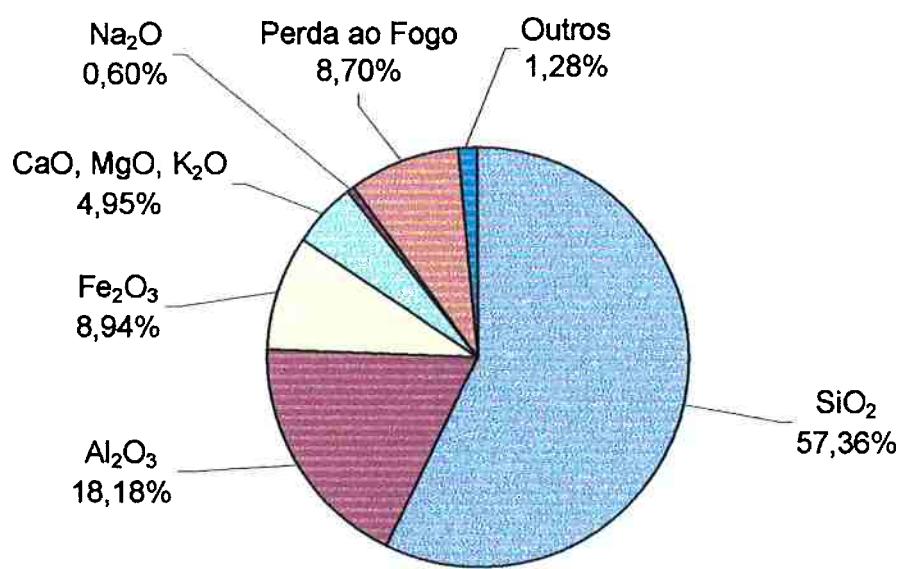


Figura 8: Distribuição das substâncias na argila chocolate natural

Podemos observar que a amostra é policatiónica, com um baixo teor de Na₂O, justificando o baixo inchamento em água dessa amostra.

4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

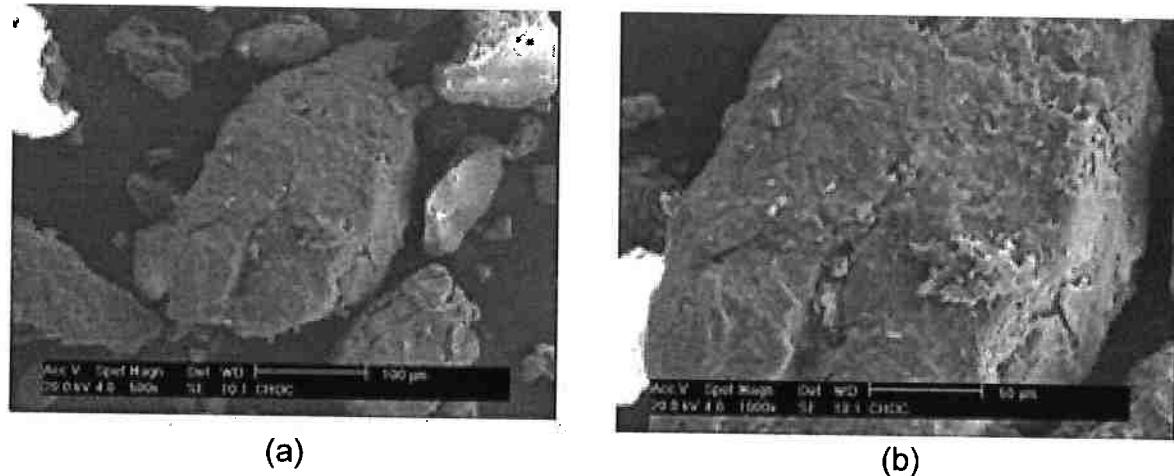


Figura 9 – Micrografias da argila esmectítica chocolate natural.

(a) aumento 500X e (b) aumento 1000X

O diâmetro médio das partículas da argila natural é de 151 μm .

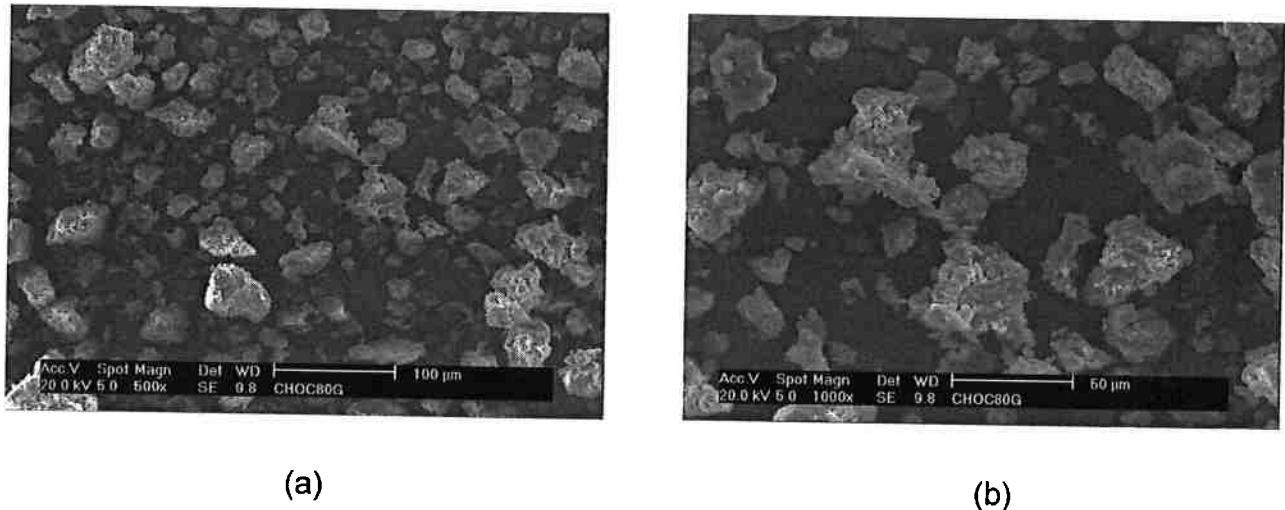


Figura 10: Micrografias da argila esmectítica chocolate organofílica

(a) aumento 500X (b) aumento 1000X.

O diâmetro médio das partículas da argila organofílica é de 19 μm .

4.3. Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS)

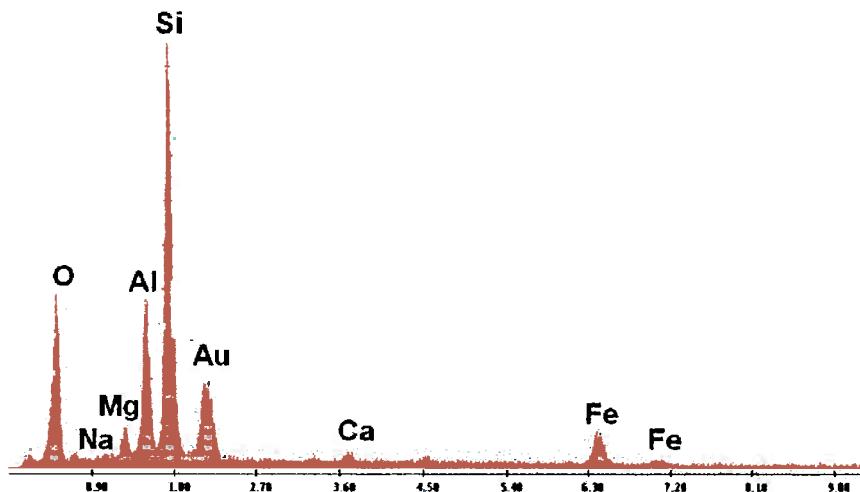


Figura 11: Espectrometria por dispersão de energia da argila esmectítica chocolate natural

Os dados complementam as observações efetuadas anteriormente no item referente às análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios-X. A presença do ouro se deve a cobertura condutora que foi adicionada à amostra para realização da microscopia eletrônica de varredura.

No espectro seguinte, podemos verificar o aparecimento do pico referente à presença de carbono na amostra, devido a troca iônica dos íons metálicos pelo sal quaternário adsorvido às camadas da argila.

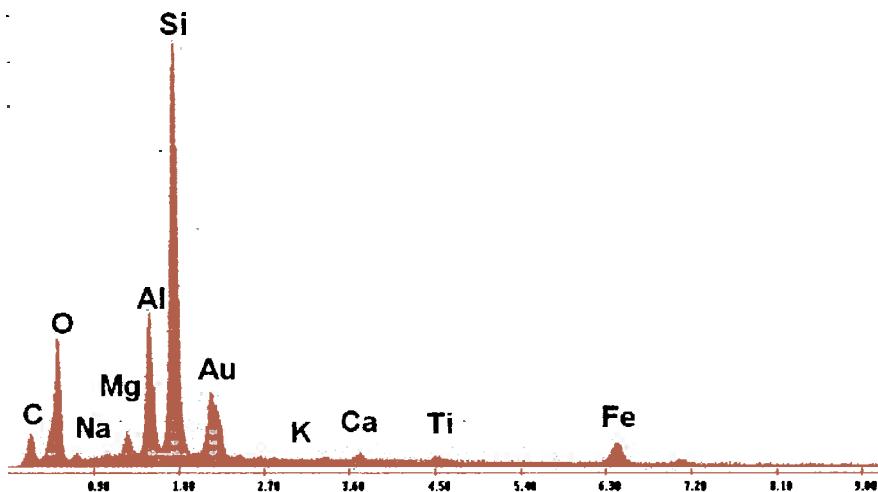


Figura 12: Espectrometria por dispersão de energia da argila esmectítica chocolate organofílica.

4.4. Análise Térmica Diferencial

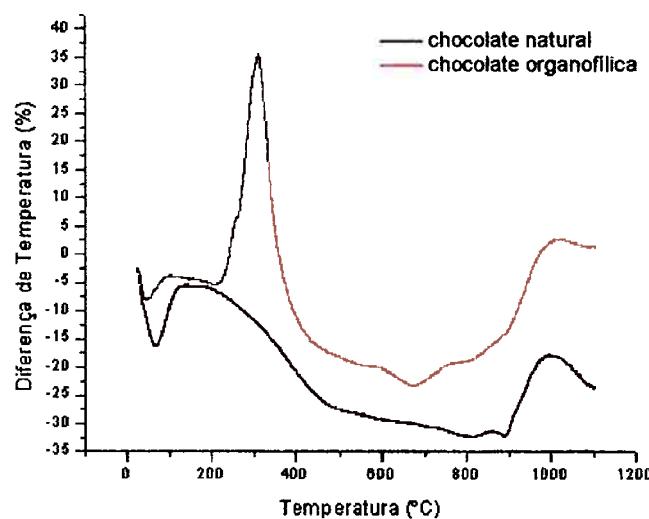


Figura 13: Análise térmica diferencial das argilas esmectítica chocolate natural e organofílica

Os picos da ATD da amostra natural são similares aos das argilas esmectíticas paraibanas. O da amostra organofílica evidencia a queima da matéria orgânica entre aproximadamente 300 e 400°C.

4.5. Difração de Raios-X

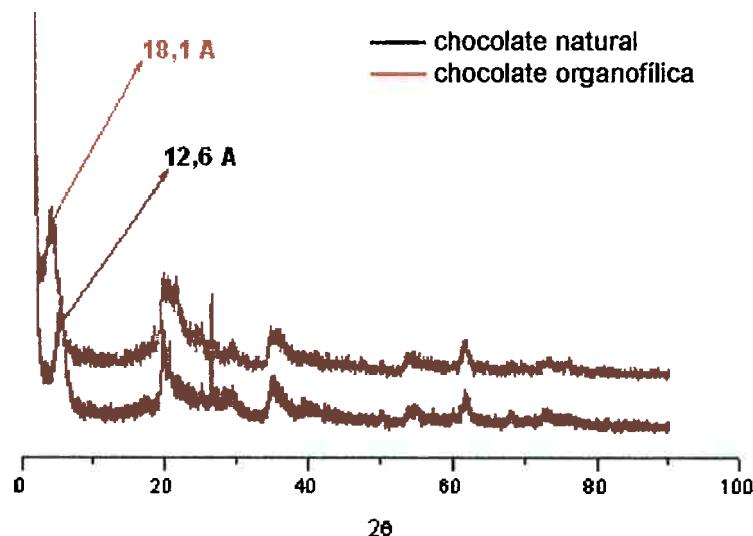


Figura 14: Difração de raio-x das amostras de argila chocolate natural e organofílica.

O pico d001 da argila natural evidencia uma distância interplanar de 12 Å. Essa distância aumentou para 18 Å na argila organofílica evidenciando a efetiva troca catiônica do cátion quaternário deslocando os cátions sódio. Os outros picos são usuais às argilas esmectíticas provenientes do Estado da Paraíba e incluem como principais impurezas a caulinita e ao quartzo.

4.6. Capacidade de Adsorção em Solventes Orgânicos

Através deste ensaio podemos verificar o aumento na adsorção de solvente orgânico, evidenciando a mudança do comportamento da argila hidrofilica para organofílica.

Tabela 2: Tabela com os valores do ensaio de adsorção para a argila esmectítica chocolate natural.

SORVENTE	PESO DO CONJUNTO TOTAL (g) P_1	PESO APÓS 15 MIN. (g) P_2	SORVIDO (g) $P_2 - P_1$
Etanol	142,62	145,18	2,56
Gasolina	94,19	95,69	1,50
Óleo Diesel	72,93	74,98	2,05
Óleo Lubrificante	143,17	143,88	0,71
Querosene	142,70	143,59	0,89
Tolueno	94,27	96,11	1,84
Xileno	82,56	83,69	1,13

Tabela 3: Tabela com os valores do ensaio de adsorção para a argila esmectítica chocolate organofílica.

SORVENTE	PESO DO CONJUNTO TOTAL (g) P_1	PESO APÓS 15 MIN. (g) P_2	SORVIDO (g) $P_2 - P_1$
Etanol	51,62	55,84	4,22
Gasolina	92,17	107,53	15,36
Óleo Diesel	179,36	183,82	4,46
Óleo Lubrificante	112,93	114,47	1,54
Querosene	179,86	182,46	2,60
Tolueno	142,93	150,83	7,90
Xileno	48,47	55,79	7,32

Para a caracterização do óleo lubrificante foi necessário executar o ensaio em estufa a 90° C, devido a sua viscosidade, ficando os mesmos 15 minutos para a adsorção. E para escorrer o excesso de óleo, a cesta contendo a argila foi pendurada na boca de um becker, com a ajuda de pregadores de roupa, e esse conjunto ficou dentro de uma estufa a 90° C por mais 15 minutos.

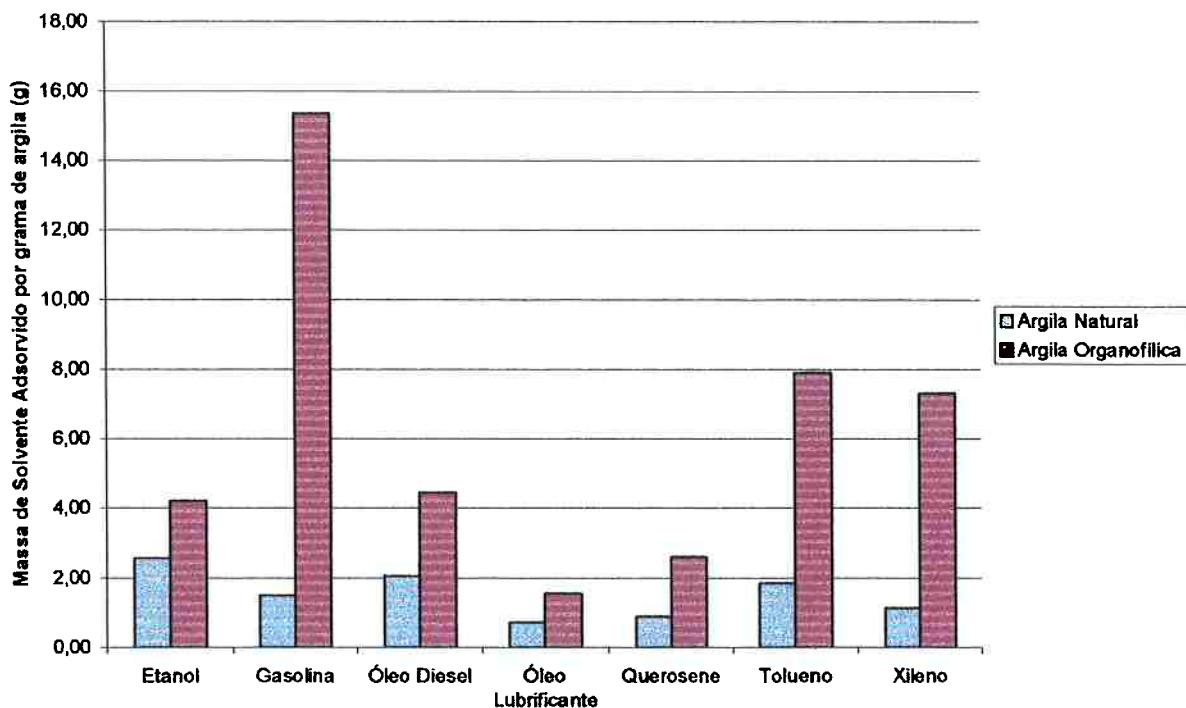


Figura 15: Gráfico da Capacidade de Adsorção em Solvente Orgânico das argilas esmectítica chocolate natural e organofílica

4.7. Inchamento de Foster

Nesse ensaio, como as provetas utilizadas marcavam apenas volumes acima de 5 ml, as amostras que obtiveram um inchamento abaixo de 5 ml/g foram consideradas como se não houvessem inchadas, como ocorreu com o ensaio para o etanol.

Considerando-se altos inchamentos como aqueles maiores a 8 ml/g, estes foram obtidos nos seguintes líquidos: gasolina, tolueno e xileno com e sem agitação e em óleo Diesel com agitação. Os altos inchamentos obtidos constituem-se em mais uma evidência da efetiva obtenção da argila organofílica.

Os inchamentos para a argila natural não foram divulgados neste trabalho, pois para todos os solventes o inchamento ficou abaixo de 5 ml/g.

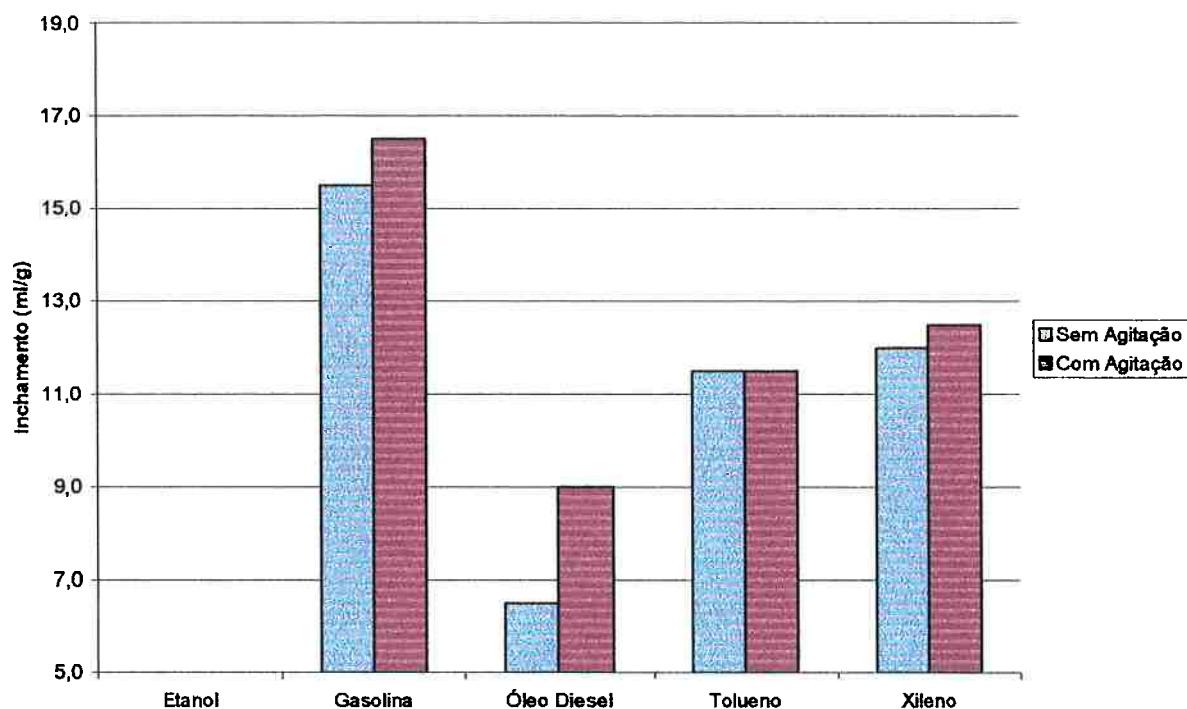


Figura 16: Gráfico de inchamento da argila chocolate organofilica em solventes orgânicos

4.8. Viscosidades

Apesar de visualmente as amostras apresentarem diferenças (as diferentes bateladas correspondentes às trocas por sódio), as viscosidades medidas, após a agitação, foram semelhantes. Isso provavelmente se deve à precisão do aparelho.

Tabela 4: Viscosidade (em cP) após adição de carbonato de sódio e aquecimento

Amostra	A	B	C	D	E	F
Temperatura (° C)	24,5	22,9	23,5	24,3	27,4	22,3
Velocidade de Rotação (rpm)	0,5	1600	1600	2000	2000	1600
	1,0	800	800	800	1000	600
	2,0	500	300	400	400	300
	2,5	320	240	320	320	240
	4,0	200	150	200	200	150
	5,0	160	120	160	160	120
	10	80	80	80	80	60
	20	40	40	50	50	40
	50	24	24	28	28	24
	100	20	20	24	22	20

Tabela 5: Viscosidade (em cP) após delaminação em liquidificador

Amostra	A	B	C	D	E	F
Temperatura (° C)	23,5	23,7	23,7	23,2	23,4	21,8
Velocidade de Rotação (rpm)	0,5	1600	2000	1600	1200	1600
	1,0	800	1200	800	600	800
	2,0	400	500	400	300	400
	2,5	240	480	320	240	320
	4,0	200	300	250	150	200
	5,0	120	280	200	120	160
	10	60	180	120	60	100
	20	40	100	70	40	60
	50	28	60	48	24	36
	100	24	50	42	20	34

Inicialmente o procedimento foi testado em chapa elétrica, mas o sistema não estava passando dos 87° C e então se optou por fazer as amostras em fogão a gás sem agitação. Mas a amostra F foi feita em chapa elétrica e com agitação, mas como o becker foi coberto com papel alumínio para proteger o agitador do vapor, o sistema alcançou a temperatura de ebulição (isso foi constatado apenas após as amostras de A a E já terem sido feitas em fogão a gás), e se adicionou 0,90 g de carbonato de sódio anidro diretamente a suspensão antes do aquecimento.

Como praticamente não houve diferença nas viscosidades de cada amostra, optou-se por misturá-las e homogeneizar, para fazer a troca pelo cátion orgânico com a mistura das amostras.

Tabela 6: Viscosidade (em cP) da mistura das suspensões

Amostra	Mistura
Temperatura (° C)	25,4
Velocidade de Rotação (rpm)	
0,5	1600
1,0	800
2,0	400
2,5	320
4,0	200
5,0	160
10	80
20	50
50	32
100	26

Antes de se fazer a suspensão de argila organofílica seca em óleo diesel, utilizando uma parte da argila organofílica úmida, estimou-se um valor para a umidade e tentou-se fazer uma suspensão de 8 % em massa de argila organofílica em óleo diesel, e separou-se uma amostra dessa mesma argila organofílica úmida para verificar a real concentração da suspensão feita. Os dados dessa experiência foram os seguintes:

Umidade estimada: **60 %**

Massa da argila úmida utilizada para se fazer a suspensão: **78,35 g** (para se fazer uma suspensão de 4 % em óleo diesel)

Massa do vidro de relógio: **38,486 g**

Massa da amostra úmida: **1,55 g**

Massa do conjunto após 48 horas em estufa a 60° C: **38,700 g**

Através desses dados pode-se verificar que a umidade era maior do que a estimada (86,2 %) e portanto a suspensão tinha aproximadamente 3 % (real). E para a diluição para 6 % (estimado) houve um outro erro nos cálculos e adicionou-se apenas 133 g de óleo diesel, de modo que a suspensão passou para 2,2 % (real).

Para as medidas de viscosidade feitas com a suspensão em água e para viscosidade do óleo diesel, foi utilizada a haste 4, para as suspensões em óleo diesel para a amostra úmida e para a suspensão a 4 e 2 % utilizou-se a haste 6 e para as suspensões em óleo diesel a 8 e 6 % utilizou-se a haste 7.

Um fenômeno que pôde ser observado foi o aquecimento da suspensão enquanto era agitada no liquidificador, que pode ser observado na temperatura em que foram feitas as medidas das viscosidades. Além do aquecimento, havia a liberação de um vapor, com exceção da amostra com 8 % de argila, que sofria muito pouco a agitação na parte superior onde fazia contato com o ar, enquanto que a parte inferior, que ficava próximo da lâmina do liquidificador, sofria uma agitação bem mais forte.

Tabela 7 Viscosidade (em cP) das argilas organofílicas em óleo diesel

Amostra	Óleo Diesel	8 %	6 %	4 %	2 %	3 % (úmido)	2,2 % (úmido)
Temperatura (° C)	26,6	40,5	38,9	35,0	38,5	32,0	38,0
Velocidade de Rotação (rpm)	0,5	400	200000	128000	24000	4000	14000
	1,0	200	100000	60000	12000	2000	7000
	2,0	100	50000	20000	7000	1000	3500
	2,5	80	32000	17600	4800	800	2400
	4,0	50	20000	11000	3250	500	3000
	5,0	40	16000	8800	2600	600	3200
	10	20	6000	2400	1600	300	1900
	20	20	3000	1800	950	200	1050
	50	16	2000	1600	400	100	520
	100	20	2000	640	200	40	290

Observa-se na Figura 17 um comportamento tixotrópico o que mostra o potencial desse tipo de amostras no uso como componentes para fluidos de perfuração à base de óleo. Na Figura 18 se observa um aumento acentuado da viscosidade com a concentração da argila o que evidencia, mais uma vez, o forte caráter organofílico da amostra preparada.

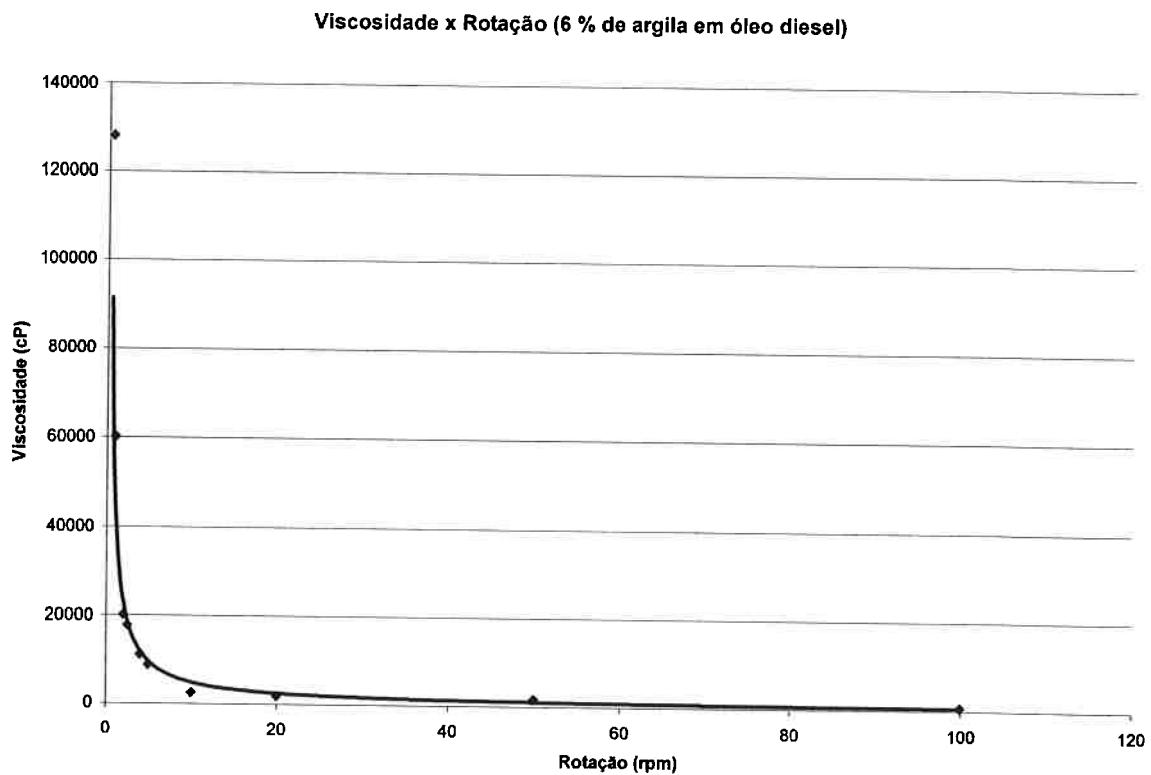


Figura 17: Viscosidade versus rotação do spinner (viscosímetro Brookfield) para a suspensão de 6 % em peso de argila organofílica em óleo diesel.

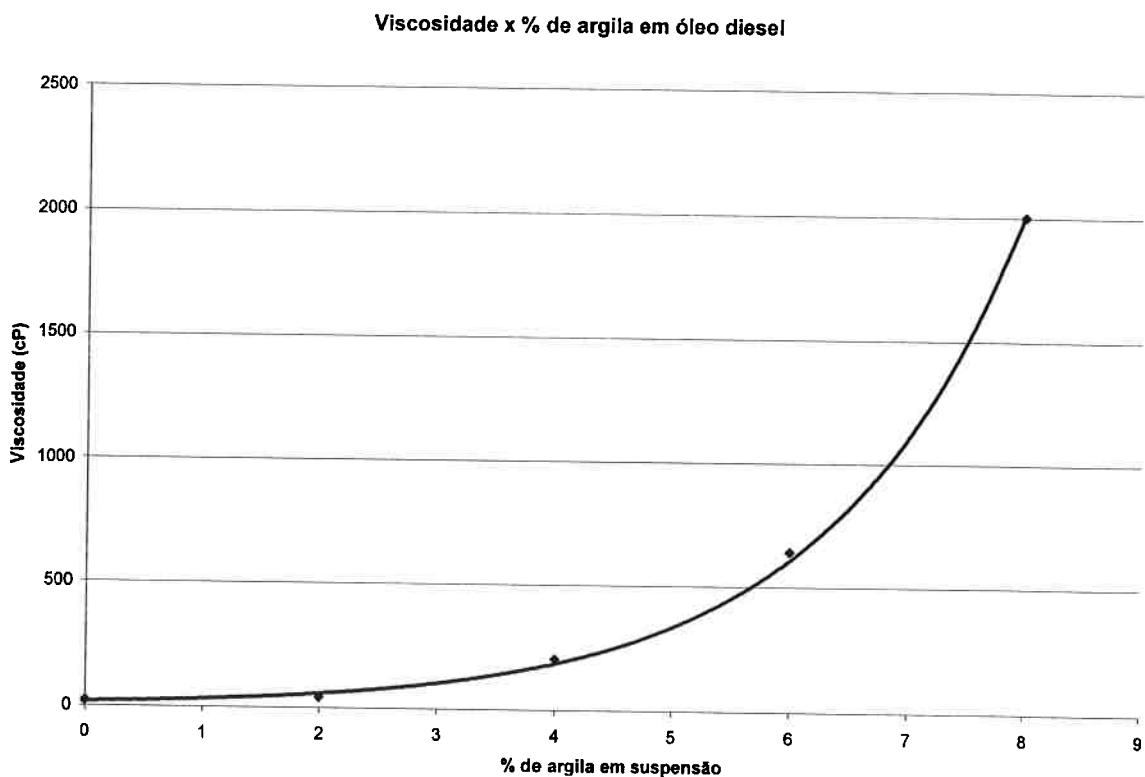


Figura 18: Viscosidade versus % em peso de argila em óleo diesel, para a rotação de 100 rpm

5. CONCLUSÕES

Segundo os objetivos, foi preparada e caracterizada uma argila organofílica a partir de uma argila nacional, utilizando a argila esmectítica chocolate proveniente do Estado da Paraíba.

Através dos ensaios de caracterização foi possível observar as mudanças na composição e nas propriedades físico-químicas da argila., verificando-se a reação de troca iônica com o sal quaternário.

Foram obtidas argilas organofílicas com alta viscosidade em óleo diesel, verificando-se a possibilidade de utilização dessa argila como agente reológico para a preparação de fluido tixotrópico a base de solventes orgânicos.

A argila obtida demonstrou altos rendimentos na adsorção de hidrocarbonetos.

6. LISTA DE REFERÊNCIAS

FERREIRA, J. A. **Estudo das interações entre surfactantes e partículas de argila em suspensão aquosa utilizando corantes catiônicos.** Tese de Mestrando apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, Orientador Prof. Dr. Fergus Gessner, São Carlos, 1998.

GONÇALVES, S. P. C. **Estudo fotofísico de argilas modificadas com detergentes catiônicos.** Tese de Mestrado apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, Orientador Prof. Dr. Fergus Gessner, São Carlos, 2003.

JOSÉ, C. V. **Obtenção e caracterização de argilas organofílicas preparadas em laboratório para adsorção de compostos fenólicos visando seu uso no controle ambiental de poluentes industriais.** Tese de Doutoramento apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Orientador Prof. Dr. Pedro Maurício Büchler, São Paulo, 2003.

RAMOS VIANNA, M. M. G. **Desenvolvimento de argilas organofílicas visando a remediação de áreas contaminadas por componentes da gasolina.** Tese de Doutoramento apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Orientador Prof. Dr. Pedro Maurício Büchler, São Paulo, 2005.

SILVA, A. A. Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água.
Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos, Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Orientadores Prof^a Dr^a Meiry Gláucia F. Rodrigues e Prof. Dr. Francisco R. Valenzuela Diaz, Campina Grande, 2005.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2^a ed. com a colaboração de H. SOUZA SANTOS; 3 vol., Editora Edgar Blucher, São Paulo, 1989 (vol. 1) e 1992 (vol.2 e 3). 1^a ed. **Tecnologia de Argilas.** Edgar Blucher e EDUSP, São Paulo, 1974.

VALENZUELA DÍAZ, F. R. Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas. Tese de Doutoramento apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Orientador Prof. Dr. Pérsio de Souza Santos, São Paulo, 1994.

OLIVEIRA, M. L. Sumário Mineral 2005 – Bentonita. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/portal/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2005/sumariomineral2005.htm>>. Acesso em: 23 de novembro de 2005.

PEREIRA, E. O Uso de Inibidores de Argilas como Solução de Problemas em Sondagens. Disponível em: <http://www.systemmud.com.br/index.php?pg=literatura&sub=literatura_home&artigo=lit_006>. Acesso em 23 de novembro de 2005.

PEREIRA, E. Bentonitas da Paraíba: a exaustão de uma riqueza brasileira.

Disponível em:

<<http://www.perfuradores.com.br/index.php?pg=colunistas&coluna=cl fluidos cia>>.

Acessado em: 23 de novembro de 2005.