

Caracterização geoquímica, mineralógica, termogravimétrica, e por espectrometria de infravermelho de argilominerais representativos da porção central da Província Borborema

Luis Gerson Lima Junior* ¹,
Carlos W. Frederico¹,
Marcus V. S. Fernandes¹,
Adonay R. Loiola¹,
Jardel C. R. de Almeida Andrade ¹,
Cícero P. de Moura¹,
Irani C. Mattos ²,
José de A. Nogueira Neto²,
Lindomar R. Damasceno da Silva^{1*}

¹Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química, Bloco 935, Av. Prof. Aurélio Câmara SN, Caixa Postal 6031, Campus Universitário do Pici, 60451-970, Fortaleza, Ceará, Brasil; ²Universidade Federal do Ceará, Departamento de Geologia, Bloco 912, Caixa-Postal: 128181, Campus Universitário do Pici, 60455-780, Fortaleza, Ceará, Brasil.

*Autor para correspondência. telefone: +55 8532262141 / +5585 86608133; E-mail: gersonjunior2@bol.com.br

Resumo

Todas as rochas expostas na superfície sofrem intemperismo. Esse processo leva à formação de minerais secundários, entre eles os argilominerais, que são de larga aplicação em diversos setores produtivos. Os argilominerais são silicatos de alumínio hidratados, plácóides, do grupo da caulinita, montmorillonita, illita, entre outros, constituídos por partículas de diâmetro inferior a 0,002 mm, depositados como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos. Nesse trabalho, foram estudadas caulinita branca e cinza, montmorillonita e nontronita oriundas de depósitos localizados na Paraíba e no Rio Grande do Norte, província Borborema, nordeste do Brasil. Estes materiais apresentam elevado potencial tecnológico, servindo de base de estudo para a produção de adsorventes de contaminantes oriundos de derivados de petróleo, por exemplo. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (ATG), capacidade de troca catiônica (CTC), espectrometria de infravermelho (IR), e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises químicas das argilas estudadas revelaram elevados teores de SiO₂ e Al₂O₃ e teores < 10% para TiO₂, CaO, MgO, Na₂O e BaO; montmorillonita apresenta altos teores de Fe₂O₃ (~13%). A caulinita analisada possui, como impurezas, óxidos e hidróxidos de ferro. A montmorillonita é o principal mineral contido nas argilas bentoníticas da região. As amostras de montmorillonita são argilas naturais e possuem elevada capacidade de adsorção catiônica e, portanto, provavelmente eficiente em posteriores ensaios com essa finalidade.

Palavras-chave: Argilominerais, Província Borborema; Caracterização de minerais.

Abstract

All rocks exposed on the surface undergo weathering that forms secondary minerals, including the clay minerals, which have wide application in various productive sectors. Clays are hydrated aluminum silicates, group of kaolinite, montmorillonite, illite, among others, and consist of particles of diameter less than 0.002 mm deposited as river, marine, lake or eolian sediments. In this work were studied white and gray kaolinite, montmorillonite and nontronite deposits coming from deposits in the States of Paraíba and Rio Grande do Norte, Borborema province, northeastern Brazil. These materials have a high technological potential, as a basis of study for the production of adsorbents of contaminants from oil derivatives, for example. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), cation exchange capacity (CEC), infrared spectrometry (IR) and scanning electron microscopy (SEM). Chemical analysis of the studied clays revealed high SiO₂ and Al₂O₃ contents, and TiO₂, CaO, MgO, Na₂O and BaO contents > 10%; montmorillonite presents Fe₂O₃ >~13%. The analyzed kaolinite has iron oxides and hydroxides as impurities. The montmorillonite is the major mineral in bentonite clay in

the region. The montmorillonite samples of healthy and natural clays have high cation adsorption capacity, and therefore probably effective in subsequent trials for this purpose.

Keywords: *Clay minerals, Borborema Province; Mineral characterization.*

Introdução

Todas as rochas expostas na superfície sofrem intemperismo. Em tal processo um conjunto de alterações físicas, químicas, físico-químicas e biológicas decompõem os minerais levando à formação de minerais secundários (Teixeira et al., 2010; Leinz, 2005). A maioria dos argilominerais são misturas de minerais e ocorrem pela decomposição das rochas se constituem em um dos produtos do intemperismo de larga aplicação em diversos setores produtivos (Teixeira et al., 2010; Suguio, 1980).

Existem cinco vias geoquímicas de meteorização de rochas cristalinas que promovem a formação dos argilominerais: a elitização, que forma hidróxidos; a monossilicização, que corresponde à remoção completa dos cátions básicos, mas só parte da sílica é removida, sendo que a porção que permanece combina-se com a alumina para a formação da caulinita; a biassilitização, que corresponde à neoformação de flossilicatos. Em suas camadas estruturais, o número de folhas de sílica é o dobro do número de folhas de alumina como as illitas, vermiculitas e montmorilonitas; a hemissialitização, que corresponde a um tipo de meteorização intermediária entre a alitização e a monossilicização, a qual permite a formação de aluminossilicatos amorfos ou pouco cristalinos onde a relação Si/Al é igual a 1; e a pseudomonossilicização, que corresponde a um tipo de meteorização, que origina flossilicatos aluminosos como a montmorilonita-Al, a vermiculita-Al e a clorita-Al (Formoso et al., 2003; Gomes, 2002).

Os argilominerais são partículas com granulação muito fina e diâmetro inferior a 0,002mm, formadas no mesmo local da rocha-mãe e pouco atacadas pelos agentes atmosféricos (partículas primárias), transportadas para longe da rocha-mãe pela água e pelo vento (partículas secundárias). São silicatos de alumínio hidratados placóides do grupo da caulinita, montmorillonita, illita e também clorita, além de vermiculita de granulação fina, todos formados diretamente da meteorização de rochas, que podem ser transportadas e depositadas como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos.

Uma estrutura completa de argilominerais consiste nas combinações possíveis entre lâminas octaédricas de alumínio e tetraédricas de silício. Esses minerais podem ser bilaminares, como a caulinita, com camadas em lâminas tetraédricas e octaédricas, e trilaminares, como a montmorillonita e a illita, que possuem uma lâmina octaédrica entre duas tetraédricas (Formoso et al., 2003; Gomes, 2002).

No Brasil, o clima tropical a temperado favorece o intemperismo, aumentando a quantidade de gás carbônico e ácido orgânicos no solo, o qual é constituído por um sistema de três fases: sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é formada por matéria orgânica e inorgânica. A fase inorgânica mineral é representada por partículas de diversos tamanhos resultantes da decomposição das rochas que deram origem ao solo. A fase orgânica tem sua origem nos restos vegetais, animais e microorgânicos, que ocorrem em diversos estágios de decomposição ou ainda vivos. A fase líquida é composta pela água do solo, sais dissolvidos e material coloidal em suspensão, enquanto que a fase gasosa é composta pelo ar retido no solo que difere do ar atmosférico pela proporção composicional dos seus constituintes (Teixeira et al., 2010; Leinz, 2005; Suguio, 1980; Formoso et al., 2003; Gomes, 2002).

O reconhecimento dos processos naturais relacionados à gênese dos argilominerais é de fundamental importância para a sua compreensão e para se conseguir o domínio de suas propriedades. Tais propriedades encontram diversas aplicações industriais e, portanto, são de interesse e de alcance social, fato que já é bem conhecido na literatura especializada. Esse trabalho tem por objetivo reconhecer argilominerais constituintes da fase mineral de alguns depósitos localizados na Paraíba e no Rio Grande do Norte, evidenciando suas propriedades, possibilitando trabalhos futuros voltados para o segmento de materiais de engenharia e tratamento ambiental, bem como fornecer informações úteis sobre materiais para trabalhos posteriores.

Propriedades físicas e mineralógicas de minerais de argila

A caulinita possui grande uso industrial em papel, cerâmicas e plásticos, devido à sua cor branca, baixa granulometria natural e reatividade química. A caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é a combinação mais simples entre os argilominerais e se constitui em uma das principais espécies de argilominerais estudados, sendo composta por uma lâmina octaédrica de alumínio (gibbsita ou brucita) ligada a uma lâmina tetraédrica de silício (grade 1:1), que distam entre si 0,437 nm em um conjunto de 40 a 50 camadas estruturais. Forma-se, preferencialmente, em ambientes de altas concentrações de cálcio, pH entre 5 e 7, e meio rico em Si^{4+} e Al^{3+} ou, ainda, pela lixiviação e oxidação de rochas ricas em Mg^{2+} , Ca^{2+} e Fe^{2+} , bem como a partir de minerais do grupo da montmorillonita (Zorano et al., 2005; Loiola, 2006; Oliveira et al., 2006).

O grupo da caulinita compreende dois subgrupos: o da

caulinita e o da serpentina, que, em conjunto, englobam dez espécies distintas. No subgrupo da caulinita, ocorre caulinita, haloisita- $4\text{H}_2\text{O}$, haloisita- $2\text{H}_2\text{O}$ (metahaloisita), alofano, nacrita, diquita. Nessas espécies, a maior desordem resulta em maior abundância. Entre tais espécies, ocorre substituição isomórfica mais significativa e elas possuem maior capacidade de troca catiônica (CTC), maior área específica, maior plasticidade e maior viscosidade. De modo geral, sua formação pode ocorrer, preferencialmente, a partir de rochas ácidas (granito), ricas em Na e K, ou de rochas básicas (basaltos), ricas em Ca e Mg. Na região estudada, os depósitos dessas espécies vêm sendo explorados há muito tempo de forma aleatória e rudimentar, o que tem ocasionado perdas significativas do minério em função do beneficiamento inadequado (Formoso et al., 2003). Esmectita são argilominerais do tipo 2:1, expansíveis em água e se constituindo em solventes po-

lares. Podem ser di ou trioctaédricas. Nas dioctaédricas, dois ou três sítios de coordenação gerados pelo empilhamento de hidroxilas são preenchidos por Al^{+3} e Fe^{+3} , enquanto que, nas trioctaédricas, todos os sítios são ocupados por cátions divalentes (Mg, Fe). As esmectitas podem ser divididas em aluminosas (montmorilonita) e ferruginosas (nontronita) (Zorano et al., 2005; Loiola, 2006; Oliveira et al., 2006; De Moura, 2007; Amorim, 2005).

A montmorilonita é um mineral de fórmula empírica $[M^{+1}_{0,67} (Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4]$, onde M^{+1} é um cátion monovalente. Ocorre como placas muito finas flexíveis e onduladas com perfil irregular (grade 2:1) e distância interplanar basal de 1,54 nm. Apresenta-se em cores variáveis (cinza, marrom, verde, branco), devido à substituições isomórficas pela presença de cátions como Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} , bem como devido à presença de matéria orgânica e às associações com outros minerais. Ocorre em camadas contínuas de dezenas a centenas de metros. A origem desses argilominerais está associada à deposição de partículas heterogêneas de granulometria fina e de natureza vítrea. Essas partículas são

provenientes de rochas vulcânicas extrusivas, tais como tufas, cinzas, vidros vulcânicos, riolitos e andesitos, e ocorrem, preferencialmente, em ambientes mal drenados de deposição marinha, de pH neutro a alcalino, e ambientes ricos em cátions. A via geoquímica de formação da montmorilonita é, predominantemente, detrítica, ocorrendo por bisialitização, em zonas aplainadas, com clima semiárido, zonas enriquecidas em Si, Ca, Mg, PO_4^- , CO_3^- e SO_4^- , de pH entre 6 e 8, cuja pedogênese se baseia na neoformação de flossilicatos por herança, ou, ainda, por transformação de outros minerais argilosos (Zorano et al., 2005; Loiola, 2006; Oliveira et al., 2006; De Moura, 2007; Amorim, 2005). A nontronita é um mineral composto por aluminossilicatos hidratados de ferro, e magnésio, de fórmula empírica $[M^{+1}_{0,67} (AlFeMg)_2Si_8O_{20}(OH)_4]$, onde M^{+1} é um cátion monovalente, predominantemente sódio. Esse mineral ocorre, nos materiais estudados, nesse trabalho, como um mineral associado à bentonita e, portanto, é citado, embora não se constitua em material alvo de pesquisa pelos autores do referido trabalho (De Moura, 2007).

Aspectos mineralógicos e geoquímicos das ocorrências de argilominerais na porção central da província Borborema

As jazidas mais importantes de caulinita estão situadas nos Estados Unidos, Brasil, Reino Unido, Rússia, França, Espanha, entre outros países. No Brasil, um dos principais depósitos está associado à Província Pegmatítica da Borborema, localizada nos Estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte. Na região Junco do Seridó (PB) e Equador (RN), ocorrem diversos depósitos de caulinita, associados à alteração de pegmatitos. Os pegmatitos caulinizados são corpos intrusivos nas rochas metassedimentares do Grupo Seridó, de idade neoproterozóica, e possuem grande variação de tamanho, podendo chegar a algumas dezenas de metros de largura. A jazida de caulinita estudada, nesse trabalho, ocorre na Formação Equador, no município de Boa Vista, no Estado da Paraíba nas coordenadas: $7^{\circ}15'S$ e $36^{\circ}15'W$ (Souza Santos, 1989; Nogueira, 2007; Silva et al., 2006; Menezes et al., 2001; CPRM, 2005; Petta et al., 2003; Zorano et al., 2005).

Os depósitos de montmorilonita (bentonita), de cores vivas e variadas, da bacia de Boa Vista no Estado da Paraíba, são estudados há, praticamente, quatro décadas e estão entre os principais do Brasil. Fazem parte de uma associação vulcano-sedimentar, com deposição pelítico-arenosa e extrusões basálticas em ambiente continental do tipo lacustrino a flúvio-deltaico, ocorrendo em regiões ricas em silício e/ou associados a camadas de basalto (Zorano et al., 2005; Loiola,

2006; Oliveira et al., 2006; De Moura, 2007; Amorim, 2005).

Essas unidades encontram-se sobrepostas por olivina-basaltos. Ocorrem sotopostas à camada arenítica e às lentes conglomeráticas, com espessura de 4-30 e 1,5-5 m; em alguns locais, são camadas maciças métricas e decimétricas. A principal fonte desses argilominerais parece estar associada à desvitrificação de basaltos piroclásticos, que intrudiram pequenas bacias de água doce, embora uma origem vulcanogênica seja possível, uma vez que, quando a origem é vulcanogênica a principal fonte tem composição ácida (dacítica). Há relação entre a sedimentação e o vulcanismo na região, como pode atestar a nítida associação de argilas bentoníticas com derrames basálticos, a extrema continuidade lateral do acamamento dos argilominerais e a sua composição mineralógica. Todo esse processo faz presumir que a formação desses argilominerais seria por deposição de material fino proveniente de atividades vulcânicas, provavelmente poeiras e cinzas vulcânicas, que se depositaram por decantação em ambiente lacustrino raso, calmo e sem declives acentuados. De fato, camadas montmoriloníticas podem ser originadas por alteração de cinzas vítreas, ou quedas de dacitos ou traquito (Zorano et al., 2005; Loiola, 2006; Oliveira et al., 2006; De Moura, 2007; Amorim, 2005).

Procedimento experimental

Na caracterização dos argilominerais estudados, foram adotadas as técnicas descritas a seguir. A composição química das amostras foi determinada por fluorescência de raios X envolvendo, primeiramente, a dissolução da amostra em matriz vítrea ou em ácido fluorídrico. Tais amostras foram analisadas em um equipamento Rigaku ZSXMini II, para a quantificação de elementos do F ao U. Os difratogramas de raios X (DRX) foram realizados em difratômetro de pó Philips. Foi usada radiação de cobre ($Cu K\alpha$; $\lambda = 1,54056\text{\AA}$) com tubo operando em 40kV e 40mA, usando-se uma geometria

Bragg-Brentano com velocidade de $0,5^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$ (2θ). O refinamento, usando o método Rietveld, foi feito com o padrão de difração de pó, usando-se o *software* DBWS9807. As análises foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, pelo Laboratório de Raios X (De Moura, 2007).

As curvas termogravimétricas (TG) das amostras foram obtidas a partir de cerca de 10 mg de argilomineral aquecidos em atmosfera de nitrogênio e de ar sintético à razão de $10^{\circ}C/\text{min}$, na faixa de temperatura de 30 a $1100^{\circ}C$ em um apare-

lho Shimadzu ATG-50H. A capacidade de troca catiônica foi determinada pelo método do acetato de amônio (Kjeldahl) e pelo método do KCl. As análises de espectroscopia de absorção, na região do infravermelho foram feitas em pastilha de KBr 5% m/m e à pressão de, aproximadamente, 20 kgf/cm², com *background* no vazio. Os espectros foram obtidos em espectrômetro de infravermelho transformado de Fourier IR-PRESTIGE-21 da Shimadzu. As morfologias dos argilominerais foram avaliadas através da microscopia eletrônica de

varredura (MEV) PHILIPS, modelo LX-30, em porta-amostra de latão, e foram metalizadas com camada de grafita. As imagens de elétrons secundários foram geradas com o equipamento operando 15 kV. Essas análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará (De Moura, 2007). As amostras estudadas de caulinita foram cedidas pela Empresa de Mineração CAULISA S/A e as bentonitas, pela empresa Bentonita do Nordeste.

Resultados e discussões

As análises químicas dos minerais estudados revelaram elevados teores de SiO₂ (~48 a 71%) e Al₂O₃, (~14 a 44%, exceto nontronita, que apresenta teor ~5%). Os outros constituintes ocorrem em concentrações < 10%. A montmorilonita

apresenta teor de Fe₂O₃ alto (~14%), (Tabela 1).

Os parâmetros cristalográficos das amostras estudadas estão listados na Tabela 2.

| teor (%) | caulinita branca | caulinita cinza | montmorilonita | nontronita |
|--------------------------------|------------------|-----------------|----------------|---------------|
| SiO ₂ | 52,84 | 54,00 | 48,35 | 71,56 |
| Al ₂ O ₃ | 44,00 | 14,30 | 18,87 | 4,84 |
| TiO ₂ | 0,02 | n.d. | 1,28 | n.d. |
| Fe ₂ O ₃ | 0,60 | 1,17 | 13,69 | 5,48 |
| CaO | n.d. | 0,07 | 4,64 | n.d. |
| MgO | 0,04 | 0,20 | 4,23 | 1,03 |
| Na ₂ O | 0,06 | 5,90 | n.d. | n.d. |
| K ₂ O | 0,05 | 17,70 | n.d. | n.d. |
| CrO | n.d. | n.d. | 0,88 | n.d. |
| PO ₄ | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| BaO | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| MnO | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| NA. | 2,39 | 6,70 | 8,05 | 17,10 |
| TOTAL | 100,00. | 100,04 | 99,99 | 100,01 |
| Relação Si/Al | 1,23 | 3,80 | 2,62 | 14,82. |

n.d. – não detectável. NA – não avaliado

Tabela 1 - Principais constituintes das argilas estudadas da região de Campina Grande e Boa Vista, Paraíba

| Amostra | Parâmetros Cristalográficos | | | | | | | Densidade calculada | Volume de célula |
|--------------------------------|-----------------------------|-------|------|-------|--------|-------|------|---------------------|------------------|
| | A (Å) | b(Å) | c(Å) | α(°) | β(°) | γ(°) | | | |
| Caulinita | 5,15 | 8,94 | 7,41 | 91,70 | 104,86 | 89,82 | 2,60 | 164,95 | |
| Grafita | 2,46 | 2,46 | 6,73 | 90,0 | 90,0 | 120,0 | 2,30 | 347,55 | |
| montmorilonita-15 ^a | 5,17 | 5,17 | 6,73 | 90,0 | 90,0 | 120,0 | 2,30 | 347,55 | |
| nontronita | 5,26 | 9,15 | 9,80 | 90,0 | 101,0 | 90,0 | 2,75 | 464,07 | |
| quartzo | 4,92 | 4,92 | 5,41 | 90,0 | 90,0 | 120,0 | 2,63 | 113,59 | |
| Tricasilita | 15,34 | 15,34 | 8,50 | 90,0 | 90,0 | 120,0 | 2,64 | 1732,19 | |

Tabela 2 - Principais constituintes da caulinita branca, caulinita cinza, montmorilonita e nontronita da região de Campina Grande e Boa Vista, Estado da Paraíba

Caulinita

A caulinita branca (Al₂(Si₂O₅)(OH)₄), principal componente do caulim, foi identificada por refinamento da estrutura

observada no difratograma de raios X. Ela pertence ao grupo espacial C1. A amostra analisada apresenta elevada

correlação entre os difratogramas obtidos, não sendo detectável a presença de impurezas significativas na amostra (Loiola R., 2006).

Na caulinita, a perda de umidade e de água adsorvida dá-se a, aproximadamente, 175°C, enquanto que a 540°C inicia-se a reação de desidroxilação, completada pelo pico endotérmico, e a 600°C forma-se metacaulinita. O fenômeno da desidroxilação da caulinita foi observado na análise termodiferencial a 517 e 537°C, quando a desidroxilação das estruturas das caulinitas gera uma fase metaestável, denominada metacaulinita, que pode ser representada pela desidratação do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gerando o $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Loiola R., 2006; Qtaitat et al., 2005).

A análise do espectro de infravermelho da caulinita

(bem como da montmorilonita, em região próxima) apresenta, entre 3695 e 3655 cm^{-1} , absorções referentes ao estiramento das hidroxilas externas (livre da superfície interna, $\text{Al}_2\text{O}-\text{H}$) e, em 3626 cm^{-1} , das hidroxilas octaédricas internas ($\text{Al}_2\text{O}-\text{H}$), que se encontram voltadas para as cavidades interlamelares. Entre 3000 e 2840 cm^{-1} , ocorre absorções pela matéria orgânica (ácidos húmicos e fúlvicos), sendo que tais absorções podem ser associadas ao estiramento de ligações C-H de alcanos. Já entre 1679 e 1652 cm^{-1} , ocorrem bandas de deformação d H-O-H (absorção de água) e, entre 1652 e 1635 cm^{-1} , ocorrem absorções devido à forte interação O-H, fato que propicia a existência de sítios ácidos (Loiola R., 2006; Qtaitat et al., 2005) (Tabela 3).

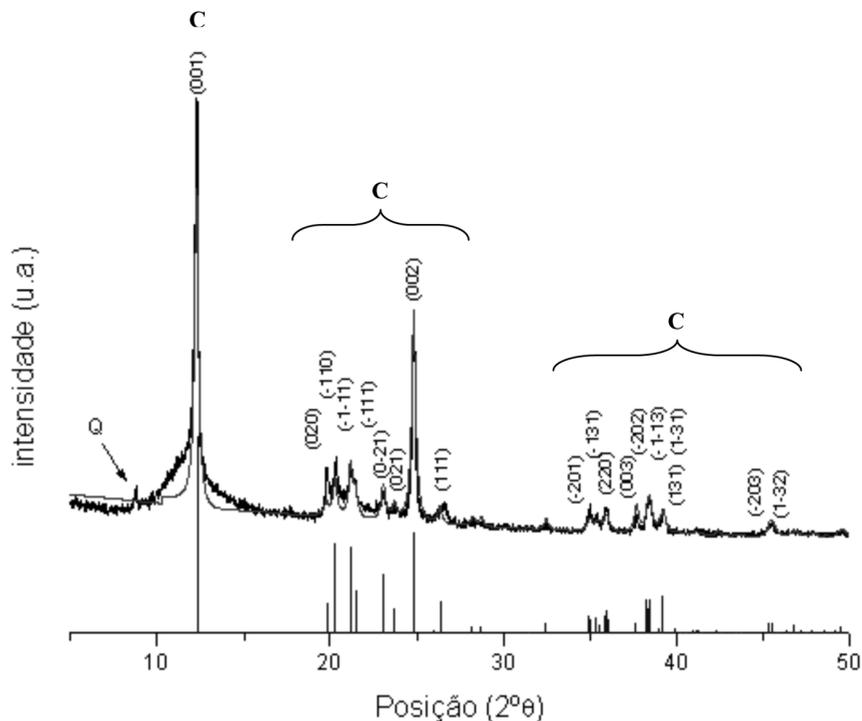


Figura 1 – Difratograma de raios-X após refinamento pelo método de Rietveld da Caulinita Branca do município de Campina Grande, Paraíba. Q = quartzo; C = caulinita

Quanto à forma dos cristais de caulinita, em micrografia eletrônica, pode-se observar que ocorrem cristais lamelares entre 0,0005 e 0,001 mm, com formas irregulares. Nas imagens obtidas, não foi possível observar as propriedades cristalinas da caulinita. No entanto, pôde-se observar que as dimensões de seus cristais são bastante inferiores aos limites de resolução, para imageamento pela técnica utilizada. A amostra apresenta-se como uma

massa homogênea (Figura 2).

A montmorilonita descrita a seguir e as caulinitas branca e cinza estudadas apresentam valores mínimos de CTC (capacidade de troca catiônica), respectivamente, 95; 6,50 e 25,30 meq/100g argila. Esse resultado era esperado, em função da distância interplanar extra que se encontra presente nas montmorilonitas, fato que não ocorre com a caulinita. A espectroscopia de absorção, na região do infraver-

melho, mostra que, entre 400 e 1.200 cm^{-1} , encontram-se vibrações Si-O, que podem pertencer, tanto ao quartzo, quanto à muscovita e à caulinita. Reflexões em regiões próximas a 900 cm^{-1} correspondem à vibração de deformação das ligações Al-OH-Fe. Esse tipo de ligação é indicativo da substituição de Al por Fe, na estrutura cristalina da caulinita presente na região (De Moura, 2007).

Montmorilonita

Diferentemente da caulinita branca, as amostras de montmorilonita apresentaram grafita como impureza associada. O padrão comparado adotado denomina-se montmorilonita-15^a ($[\text{Ca}_{0,2}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$). Para a nomenclatura ICSD, é cálcio magnésio alumino silicato

hidroxi-hidratado, com sistema cristalino. No padrão de difração da montmorilonita, as reflexões são típicas em 7,06° (001); 19,7° e 59,83° (061) e 60,78° (060) e estas reflexões foram reconhecidas nas amostras estudadas. A grafita [C] pertence ao grupo espacial P63/mmc, sistema cristalino he-

| Modos Vibracionais | cm^{-1} | | | |
|----------------------------|-----------------|------------------|----------------|------------|
| | Caulinita Cinza | Caulinita Branca | Montmorilonita | Nontronita |
| n O-H (LSI-externa) | 3.697 | 3.695 | 3.678 | n. d. |
| | 3.655 | 3655 | 3649 | n. d.. |
| n O-H (interna) | 3624 | 3622 | 3628 | 3630 |
| n H-O-H | 3437 | 3412 | 3450 | 3450 |
| n C-H | 2926 | 2926 | 2929 | 2929 |
| | 2854 | 2854 | 2858 | 2860 |
| d O-H | 1681 | 1679 | 1683 | 1683 |
| n O-H (interna) e n C-H | 1656 | 1652 | 1653 | 1653 |
| | 1633 | 1635 | não detectado | n. d. |
| | 1564 | 1543 | 1560 | 1558 |
| | 1504 | 1504 | 1521 | 1521 |
| n Si-O---H-OH | 1400 | 1400 | 1427 | 1429 |
| n Si-O-Si | 1031 | 1027 | 1051 | 1039 |
| d Al-OH-Al ^{Oh} | 914 | 914 | 918 | 920 |
| d Al-OH-Fe ^{Oh} | n. d. | n. d. | n. d. | 883 |
| d Al-OH-Mg ^{Oh} | n. d. | n. d. | 849 | 837 |
| SiO ₂ (Quartzo) | 794 | 794 | 798 | 792 |
| d R-OH | 698 | 698 | 671 | 690 |
| Si-O, Al-O | 536 | 536 | 524 | 522 |
| | 470 | 470 | 470 | 470 |

Tabela 2 Bandas características de absorção na região do infravermelho das argilas estudadas da região de Campina Grande, Paraíba.

Legenda:

n estiramento;
d deformação;
n.d. não detectado.

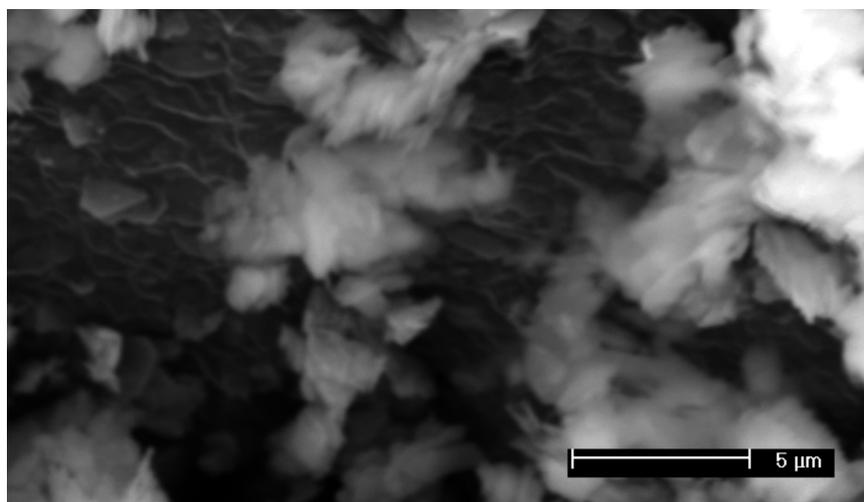


Figura 2 – Micrografia em microscópio eletrônico de varredura da caulinita branca do depósito de Boa Vista, região de Campina Grande (PB).

xagonal. Os valores hkl da grafita são: 26,4°2' (002), 44,3°2' (101), 54,4°2' (004) e os demais são da montmorilonita (De Moura, 2007).

A análise termogravimétrica (ATG) e a análise térmica diferencial (ATD) demonstraram, nas montmorilonitas, até 100°C, uma perda de água adsorvida, que se encontrava coordenada aos cátions de troca. O valor de temperatura de 58,13°C, obtido pela derivada da curva termogravimétrica, representa o momento de maior velocidade de desagregação da água adsorvida ao sistema (De Moura, 2007).

A CTC da montmorilonita foi realizada pelos métodos parcial e total. O somatório dos valores parciais, obtidos para os cátions analisados, dos argilominerais homoionizados por

dialise (MN3) indicam Al³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺ com 130,58 mEq/100g. As amostras MN0 (argila não-tratada) apresentaram um valor para Al³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ igual a 108,88 mEq/100g, concordando com os valores obtidos para os mesmos íons analisados da amostra homoionizada por batelada (MN2). A CTC obtida parcialmente apresentou 13,5 meq de Al³⁺; 6,74 meq de Ca²⁺; 17,58 meq de Mg²⁺; 5,2 meq de Na⁺ e 1,04 meq of K⁺. A CTC total, obtida pelo método de Kjeldahl, resultou em 95,6 mEq, para cada 100g de argila. Os valores parciais obtidos, para o material estudado, corroboram com aqueles observados na literatura, estimando-se para a montmorilonita, valores de CTC situados entre 80 e 150 mEq/100g de material seco a 100°C (De Moura, 2007).

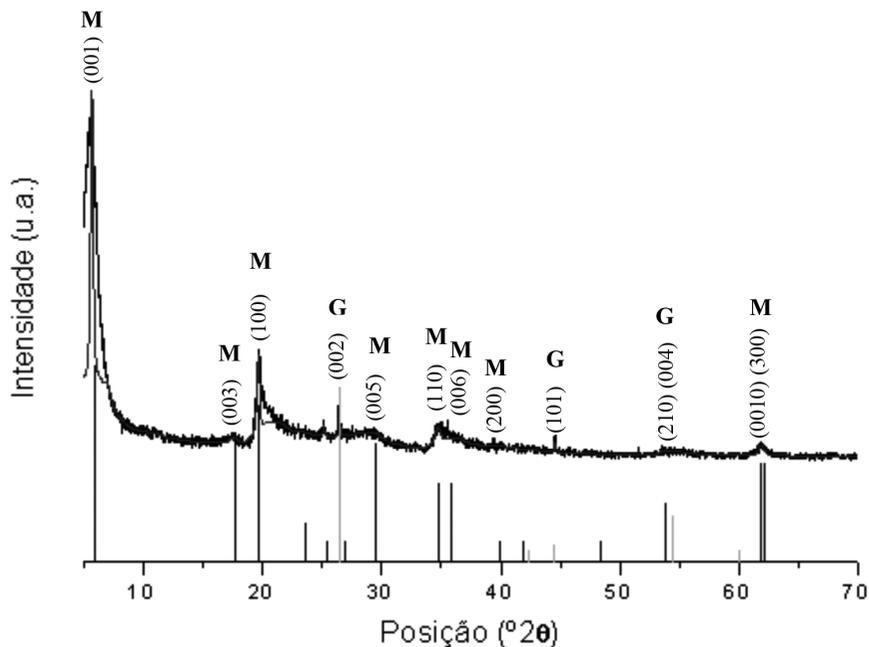


Figura 3 – Difratoograma de raios-x após refinamento pelo método de Rietveld da montmorilonita natural e grafita

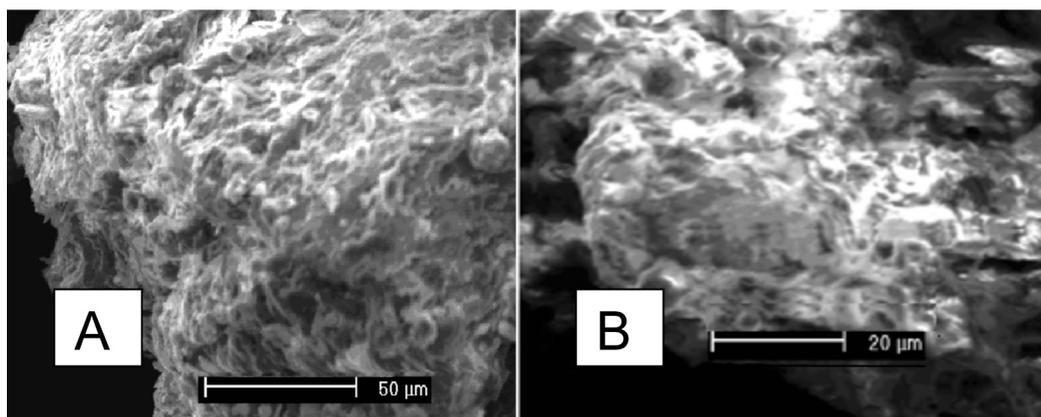


Figura 4 – Micrografia Eletrônica de Varredura da Montmorilonita A) Natural e B) Calcina-da a 900°C.

O espectro IV da montmorilonita natural homoionizada (MN2) evidencia bandas de absorção em 473 cm^{-1} da ligação Si-O-Si e das ligações Si-O-M dos tetraedros que informam a ocorrência de isomorfismo. Em regiões próximas a 514 cm^{-1} , aparecem bandas referentes à ligação Si-O-Al, sendo o silício ligado ao sítio tetraédrico e o alumínio, ao sítio octaédrico do argilomineral. Ocorrem, ainda, bandas em 657 cm^{-1} de SiO_2 , em 910 cm^{-1} da ligação Al-OH dos octaedros dos argilominerais, duas bandas do estiramento da ligação Si-O-Al, uma em 1633 cm^{-1} e outra em 3424 cm^{-1} , associadas à presença de hidroxilas nas montmorilonitas referentes à água de hidratação. Por fim, ocorre uma banda associada às pontes de hidrogênio interlamelares OH---H da deformação axial da hidroxila estrutural e ocorrem vibrações de estiramento das ligações nos octaedros, em 3.638 cm^{-1} , típicas de esmectitas dioctaédricas. Os espectros de infravermelho das amostras estudadas parecem caracterizar um material argiloso com grande capacidade de hidratação, tanto nos planos dos argilominerais, como entre moléculas em pontes de hidrogênio. A capacidade de hidratação de argilominerais está relacionada às propriedades importantes, como plasticidade, resistência mecânica, retração linear de secagem, compactação, tixotropia, viscosidade,

entre outras. Em 3000 cm^{-1} , ocorrem bandas associadas ao estiramento de C-H de alcanos, para a montmorilonita, indicando a presença de matéria orgânica. Esse fato leva a se concluir sobre a necessidade de remoção da matéria orgânica, a fim de facilitar a análise por difração de raios X, por infravermelho, entre outras análises (De Moura, 2007).

Em microscopia eletrônica de varredura, as amostras de montmorilonita mostram grãos de aspecto heterogêneo e distribuição irregular, com partículas de tamanhos variados, alguns exibindo faces características da natureza lamelar conhecida desses materiais. Observam-se, também, tactóides, formados pelo empilhamento dessas partículas lamelares e que lhes confere elevada capacidade de adsorção frente a outros argilominerais que não possuem acentuada essa característica (De Moura, 2007).

Observam-se, também, os tactóides ligados entre si, formando aglomerados de diversas dimensões. A calcinação promove uma contração das lamelas, diminuindo a área superficial dos argilominerais. Tal processo pode ser observado em análise de difração de raios X, quando se verifica o fenômeno de diminuição da distância interplanar dos argilominerais, tanto caulinita, quanto montmorilonita (Figura 5).

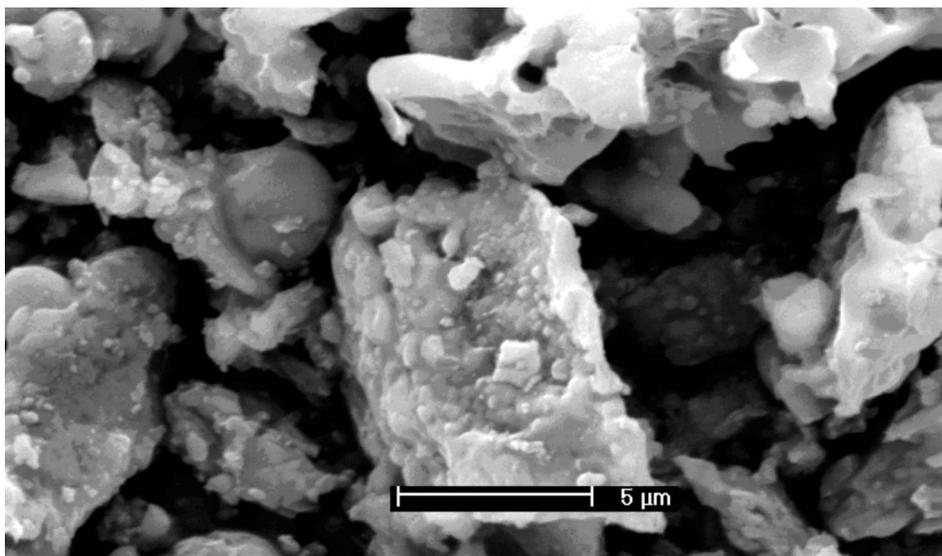


Figura 5 – Micrografia em microscópio eletrônico de varredura da montmorilonita estudada do depósito de Boa Vista (PB), apresentando partículas de tamanhos variados e aleatoriamente distribuídas.

Nontronita

A nontronita é um mineral com fórmula química $[\text{Na}_{0,33}\text{Fe}_{3+2}(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$. Pertence ao grupo espacial C12/m1, cujo sistema é cristalino. O difratograma da Figura 6 mostra nontronita contendo quartzo e tricassilita. O quartzo pertence ao grupo espacial P3121, cujo sistema é cristalino hexagonal. A tricassilita possui fórmula química $[(\text{K}_{0,667}\text{Na}_{0,333})(\text{AlSiO}_4)]$ e pertence ao grupo espacial P63, cujo sistema é cristalino hexagonal (De Moura, 2007).

Na região entre 3.695 e 3.655 cm^{-1} , as absorções são referentes ao estiramento de hidroxilas externas (livre da superfície interna, $\text{Al}_2\text{O}-\text{H}$) e, em 3.626 cm^{-1} , à hidroxilas octaédricas internas ($\text{Al}_2\text{O}-\text{H}$). As hidroxilas da superfície interna estão voltadas para as cavidades interlamelares. Entre 3.750 e 3.000 cm^{-1} , a banda larga, com máximo de absorção, em 3412 cm^{-1} refere-se às vibrações de estiramento dos grupos hidroxilas pertencentes às camadas octaédricas e às moléculas de água coordenadas aos cátions interlamelares. A largura dessa banda é dependente das ligações de hidrogênio e das substituições isomórficas. Observa-se, nessa região, que a banda da vermiculita é mais larga que as demais, fato que ocorre em função das espécies iônicas hidratadas na região

interlamelar (De Moura, 2007).

Na região entre 3.000 e 2.840 cm^{-1} , ocorre matéria orgânica (ácidos húmicos e fúlvicos), em bandas características de estiramentos de ligações C-H de alcanos. Entre 1.679 e 1.652 cm^{-1} ocorrem as bandas de deformação d H-O-H (absorção de água). Na região entre 1.652 e 1.635 cm^{-1} , as absorções são devido a uma forte interação O-H, a qual é propícia à manifestação de acidez. Em 1.408 cm^{-1} , ocorrem as transições rotacionais de estiramento do tipo n Si-O---H-OH. Na região entre 1.150 e 960 cm^{-1} , ocorrem as vibrações de estiramento Si-O, que, entre os argilominerais estudados, são bastante similares. Na região entre 960 e 550 cm^{-1} , as vibrações são atribuídas às deformações d R-O-H dos grupos octaédricos, onde R representa os íons alumínio, ferro ou magnésio. Especificamente, em 918 cm^{-1} , evidenciam-se as bandas características de estruturas dioctaédricas, que podem ser observada, em todos os argilominerais, exceto na vermiculita. Na região abaixo de 550 cm^{-1} , a forte absorção que ocorre se deve às vibrações em plano dos íons octaédricos e a seus oxigênios adjacentes (De Moura, 2006; Amorim L.V. et al, 2005).

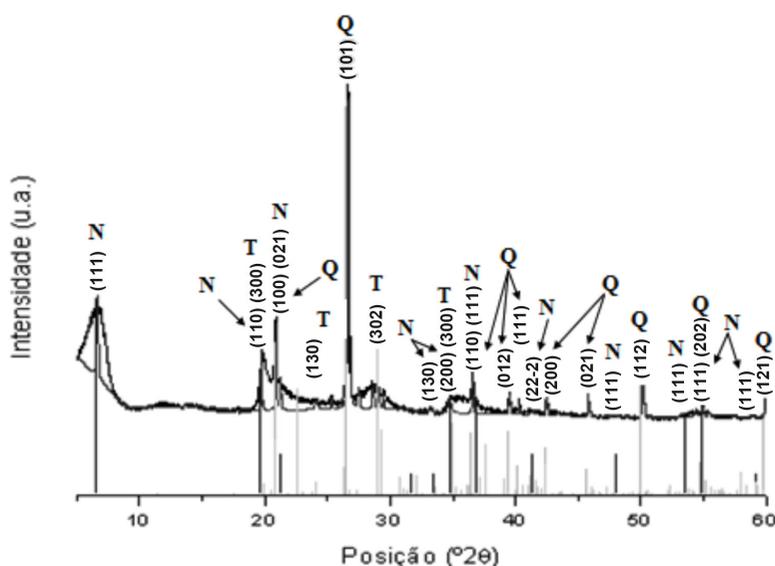


Figura 6 – Difratograma de raios-x após refinamento pelo método de Rietveld da Nontronita Natural: do depósito de Boa Vista na região de Campina Grande. Paraíba. N= nontronita; T=tricassita, Q=quartzo.

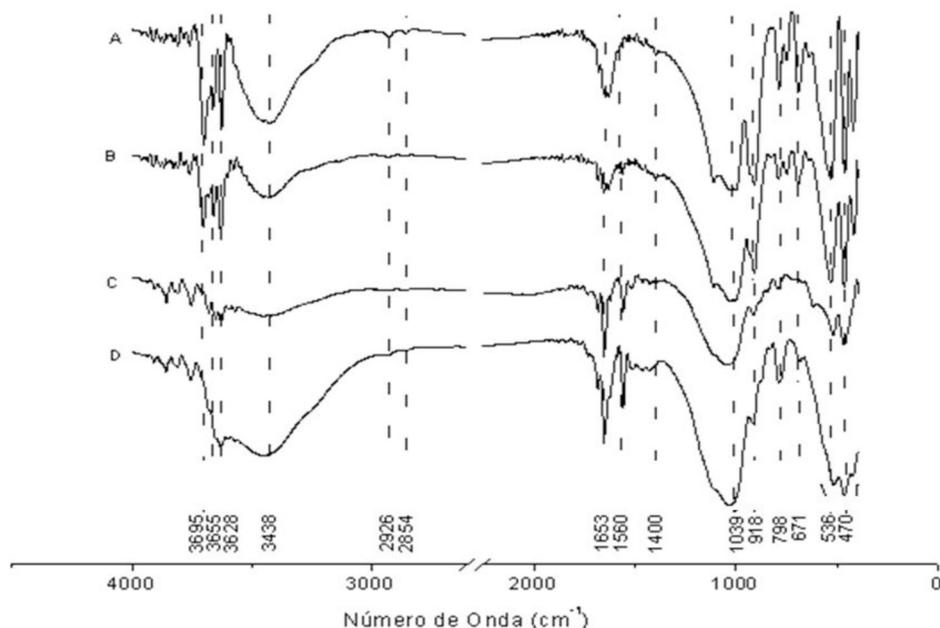


Figura 7 - Espectros na Região do Infravermelho de Caulinita Branca (A), Caulinita (B), Montmorilonita (C), Nontronita (D) estudados.

Conclusões

Os resultados obtidos mostram que as amostras de caulinita analisadas possuem, como impurezas, óxidos e hidróxidos de ferro. A montmorilonita é o principal mineral contido nas argilas bentoníticas da região. Ainda ocorrem nontronita, quartzo e notáveis teores de ferro, que podem ocorrer em função do substrato geológico da região estudada. Tal substrato pode possuir quantidades anormalmente mais elevadas dos referidos materiais.

A amostra de montmorilonita pode ser classificada como argila natural, sendo caracterizada como material de elevada capacidade de adsorção catiônica e, portanto, provavelmente eficiente em posteriores ensaios com essa finalidade. Infelizmente, nesse quesito, as amostras de caulinita apresentaram valores baixos de CTC, o que conduz a uma avaliação, em termos de capacidade de adsorção, contrária à avaliação

feita para a montmorilonita. Isto inviabiliza o uso da caulinita estudada, caso seja modificada através da pilarização ou de outros processos que visem à produção de adsorventes.

As perdas de água adsorvida na caulinita (175° C) e montmorilonita (58° C) ocorrem em temperaturas distintas. Nas montmorilonitas, tais perdas ocorrem com valores mais baixos, justificando-se esses valores pela diferença estrutural entre essas amostras. Quanto à forma, caulinita e montmorilonita também se distinguem entre si. Caulinitas ocorrem como uma massa homogênea de cristais lamelares de formas irregulares, enquanto que a montmorilonita mostra forma heterogênea, distribuição irregular, de partículas de tamanhos variados, sendo que algumas são lamelares em aglomerados (tactóides) ou isolados.

Agradecimentos

Os autores agradecem a valiosa colaboração do prof. Dr. Marcos Sasaki nas difratometrias de raios X e aos órgãos de fomento PETROBRAS, CAPES, CNPq, pelo financiamento

das pesquisas. Aos revisores da revista *Geochimica Brasiliensis*, pela atenção concedida.

Referências Bibliográficas

- GOMES C. S. F. Argilas. Aplicações na indústria. Ed. O liberal, empresa de artes gráficas Ltda. Aveiro. Portugal. 2002.
- GOMES, C.S.F., ARGILAS - O que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 457p. 1986.
- AMORIM L. V.; GOMES C. M.; DA SILVA F. L. H.; FRANÇA K. B.; LIRA H. L.; FERREIRA H. C. Uso da eletrodialise na eliminação de Ca^{2+} e Mg^{2+} e sua influência na reologia de dispersões de argilas bentoníticas da Paraíba. *Cerâmica* vol.51 no.319. 2005.
- CPRM. Atlas do plano estadual de recursos hídricos da Paraíba. Geologia do estado da Paraíba (adaptado da CPRM). 2005.
- DE MOURA, P. C. Síntese, caracterização e avaliação de catalisadores a base de argilas pilarizadas com alumínio e alumínio-lantânio úteis a reação de aminação

- reductiva de aldeídos aromáticos. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará. 2007.
- FORMOSO, M. L. L., CALARGE, L. M., MISUSAKI, A. M., MEUNIER, A., ALVES, D. B., ZALBA, P., ANDREIS, R. R., BOSSI, J. Occurrence of bentonites in southern south america. Proceedings Of 12th International Clay Conference. , v.1, p.93 - 100, 2003
- LEINZ V. Geologia Geral. Companhia Editora nacional. 14^a. Ed. 399 p. 2005.
- LOIOLA R. Diagênese acelerada de caulinita à zeólita Na para uso no abrandamento de águas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará. 2006.
- MENEZES R. R., NEVES G. A., FERREIRA H. C. Mapeamento de argilas do Estado da Paraíba. Cerâmica, vol.47, nº 302. 2001.
- NOGUEIRA A. F. G. da S.. Estudos de caracterização tecnológica e beneficiamento do caulinita da região Borborema-Seridó (RN) Série Rochas e Minerais. CETEM. 27 P.Rio de Janeiro, RJ – Brasil. 2007.
- OLIVEIRA M. P. DE; BARBOSA N. P. Potencialidades de um caulinita calcinado como material de substituição parcial do cimento portland em argamassas. Rev. bras. eng. agríc. ambient. 2006.
- PETTA R. A.; BARBOSA R.V. N. Tectônica e Vulcanismo Meso-Cenozoico na Bacia de Boa Vista (PB). Revista de Geologia, Vol. 16, nº 1, 135-142, 2003.
- QTAITAT, M.A. E AL-TRAWNEH, I.N., Characterization of kaolinite of the Bat-en El-Ghoul region/south Jordan by infrared spectroscopy, Spectrochimica Acta Part A, 61: p. 1519–1523.2005.
- SILVA, A. A.; PEREIRA, K.R DE O.; RODRIGUES, M. G.F; VALENZUELA-DIAZ ,F. R. Caracterização de duos argilominerais esmectíticas do município de Boa Vista-PB/ Sítio Juá. 17^o CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. 2006.
- SOUZA SANTOS, P.S., Ciência e Tecnologia de Argilas. Editor Edgar Blücher 1989. 1(2).
- SUGUIO, K.S.P., Rochas sedimentares: propriedades, gênese, importância econômica. Edgard Blücher/EDUSP, 1980.
- TEIXEIRA W.T., TAIOLI, F., FAIRCHILD, T., TOLEDO, M.C.M. Decifrando a Terra. Editora: Oficina de Textos, São Paulo.557p. 2010.
- ZORANO S. DE S., BARBOSA R.V. N. E SILVEIRA; DIAS, L.G. da, Geology and tectonics of the Boa Vista Basin (Paraiba, northeastern Brazil) and geochemistry of associated Cenozoic tholeiitic magmatism. Journal of South American Earth Sciences. 18: p. 391–405.2005.