



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

CARLOS EDUARDO COSTA BRITO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILOMINERAIS MICÁCEOS A PARTIR  
DE REJEITO DO PROCESSAMENTO DO CAULIM**

ANANINDEUA

2019

CARLOS EDUARDO COSTA BRITO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILOMINERAIS MICÁCEOS A PARTIR  
DE REJEITO DO PROCESSAMENTO DO CAULIM**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado como requisito parcial à  
obtenção do título de Bacharel, Curso de  
Bacharelado em Engenharia de Materiais,  
da Faculdade de Engenharia de Materiais,  
Universidade Federal do Pará.

Orientador: Prof. Edemarino  
Araújo Hildebrando

ANANINDEUA

2019

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a)**

---

B862s Brito, Carlos Eduardo Costa  
Síntese e caracterização de argilominerais micáceos a partir  
de rejeito do processamento de caulim. / Carlos Eduardo Costa  
Brito. — 2019.  
68 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Edemarino Araújo Hildebrando  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de  
Engenharia de Materiais, Campus Universitário de  
Ananindeua, Universidade Federal do Pará, Ananindeua,  
2019.

1. Síntese. 2. Mica. 3. Caulim. 4. Argilominerais. 5.  
Argila. I. Título.

---

CDD 620.14

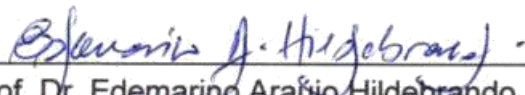
CARLOS EDUAURDO COSTA BRITO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILOMINERAIS MICÁCEOS A PARTIR  
DE REJEITO DO PROCESSAMENTO DO CAULIM**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado como requisito parcial à  
obtenção do título de Bacharel, Curso de  
Bacharelado em Engenharia de Materiais,  
Faculdade de Engenharia de Materiais,  
Universidade Federal do Pará.

Data de Aprovação: 29/11/2019

**Banca Examinadora:**

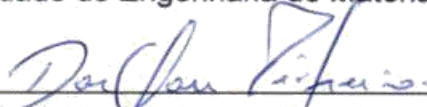


Prof. Dr. Edemarino Araújo Hildebrando

Orientador – Faculdade de Engenharia de Materiais – UFPA



Prof. Dr. Edinaldo José de Sousa Cunha  
Faculdade de Engenharia de Materiais – UFPA



Prof. Me. Darllan do Rosário Pinheiro  
Faculdade de Engenharia Química - UFPA

“Argilominerais sintéticos com composição bem projetada e estruturada fornecem materiais funcionais avançados para novas aplicações ou estudos que precisem de amostras homogêneas e bem definidas”

(ZHANG *et al*, 2010)

Aos meus pais Carlos Alberto e Maria Bernadete.

Aos meus irmãos, Luis Alberto e Maria Clara.

À minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

As primeiras palavras de agradecimento são devotadas à minha mãe, Maria Bernadete Felizarda e Costa, e ao meu pai, Carlos Alberto Cardoso Brito, por me concederem uma educação e qualidade de vida excelente, colocando sempre o meu bem-estar acima de qualquer outra coisa. Também agradeço aos meus irmãos, Luis Alberto Costa Brito e Maria Clara Costa Brito por me acompanharem no dia a dia, e me motivarem a buscar melhoras como ser humano.

A Deus, pela vida, saúde, força e perseverança para batalhar com o qual sou agraciado todos os dias.

Aos meus familiares pelo apoio incondicional e fé que tiveram em mim desde o início da minha caminhada escolar e acadêmica. Em especial à minha avó de coração, Avelina Hesketh, e ao meu tio, Renato Brito, por darem um apoio especial a mim e à minha família durante todos esses anos.

Ao Prof. Dr. Edemarino Araújo Hildebrando, pela orientação, auxílio e apoio durante toda a elaboração e execução deste trabalho, além da amizade que foi crescendo.

Ao companheirismo dos amigos da vida, laboratório e curso, sempre disponíveis para quaisquer que fossem as atividades, desde a diversão até as maiores dúvidas. Mais especificamente, cito o apoio emocional e acadêmico de Amanda Azevedo, Clara Giovana, Diogo Pontes, Hellen Coelho e Thiago Corrêa com quem dividi a maior parte do tempo nos cinco anos de curso e, além disso, me ajudaram bastante com etapas importantes da elaboração deste trabalho. Também agradeço aos amigos do meu grupo de estudos K.R.A.C.K. Kate, Rafaela, Avener e Kazuko, por estarem juntos nos seminários e avaliações disciplinares.

À Faculdade de Engenharia Química (UFPA), por colocar à disposição toda infraestrutura e pessoal para realização deste TCC.

Aos Professores Me. Darllan do Rosário Pinheiro, Me. Lianne Maria Magalhães Dias, Dra. Raimunda Figueiredo da Silva Maia e Dra. Simone Patrícia Aranha da Paz (UFPA) pela oportunidade de realização de ensaios em seus respectivos laboratórios.

À técnica Laura Rafaela da Silva Costa Brito, pelo auxílio e supervisão no estágio, assim como aos demais companheiros de laboratório por proporcionarem uma convivência sadia e prazerosa durante o dia a dia.

A todos que direta ou indiretamente, mesmo que não tenham sido citados, mas que colaboraram de maneira positiva para a realização deste trabalho.

## RESUMO

A região amazônica apresenta grandes depósitos de caulim. No processo de beneficiamento são gerados resíduos que sem destinação correta podem acabar tornando-se um problema ambiental. Além disso, a constante preocupação com o meio ambiente e os avanços na busca por novas tecnologias, fez-se desenvolver os estudos em diversas áreas das ciências dos materiais, tais como a reutilização de materiais e de nanotecnologia. Um exemplo disso são as pesquisas sobre argilas especiais e nanoargilas. O presente trabalho refere-se à síntese e caracterização de material sintetizado a partir de rejeito de caulim, proveniente de uma indústria que realiza o beneficiamento de caulim para cobertura de papel instalada na região Amazônica. O rejeito de caulim foi submetido à caracterização por difração de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX), sendo em seguida, calcinado a 700 °C por duas horas. Para a obtenção do gel de síntese foram utilizados rejeito “in natura” e calcinado, sulfato de manganês e hidróxido de potássio. O gel passou por processo de síntese hidrotermal nos períodos de 24 e 48 horas permanecendo constante a composição molar reacional e a temperaturas variadas (150 e 160 °C). Os produtos de síntese foram caracterizados por DRX, ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Espectroscopia no Infravermelho (FTIR). Os resultados dos ensaios mostram que com a metodologia empregada nas reações de síntese é possível produzir argilominerais micáceos, a partir de metacaulinita, proveniente de rejeito de caulim, assim como do próprio rejeito na sua forma “in natura”, o que representa uma economia do ponto de vista do custo energético do processo de síntese.

**Palavras Chave:** Argila, Argilomineral, Caulim, Síntese, Micas

## ABSTRACT

The Amazon region has large deposits of kaolin, in the process of processing waste is generated that without proper disposal can end up becoming an environmental problem. In addition, with constant concern for the environment and advances in the search for new technologies, studies have been conducted in various areas of material science, such as materials reuse and nanotechnology. An example of this is research on special clays and nanoargiles. The present work refers to the synthesis and characterization of material synthesized from kaolin tailings, from an industry that performs the processing of kaolin for paper covering installed in the Amazon region. The kaolin tailings were characterized by X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (FRX) characterization, and then calcined at 700 °C for two hours. To obtain the synthesis gel, in natura and calcined tailings, manganese sulfate and potassium hydroxide were used. The gel was hydrothermally synthesized at 24 and 48 hours and the reaction molar composition remained constant and at varying temperatures (150 and 160 °C). The synthesis products were characterized by XRD, Scanning Electron Microscopy (SEM), Dispersive Energy Spectroscopy (EDS) and Infrared Spectroscopy (FTIR) assay. The results of the tests show that with the methodology employed in the synthesis reactions, it is possible to produce mycaceous clay minerals from metakaolin from kaolin tailings, as well as from the tailings in their "in natura" form, which represents a cost saving. energy cost of the synthesis process.

**Keywords:** Clay, Clay mineral, Kaolin, Synthesis, Mica.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da estrutura cristalina da caulinita.....	21
Figura 2 - Fluxograma simplificado do beneficiamento de caulim. ....	23
Figura 3 - Representação da estrutura cristalina de argilominerais do tipo 2:1 do grupo das micas. ....	25
Figura 4 - Rocha de mica do tipo muscovita. ....	26
Figura 5 - Autoclaves de aço inoxidável. ....	29
Figura 6 - Fluxograma da Metodologia de Preparação e Síntese das Amostras. ....	34
Figura 7 - Autoclaves de aço inoxidável revestido em teflon usado na síntese.....	36
Figura 8 - Forno tipo mufla usado para a calcinação. ....	37
Figura 9 - Etapas do processo de síntese: (a) amostra sintetizada, (b) filtração, (c) medidor de pH.....	38
Figura 10 - Rejeito de caulim “ <i>in natura</i> ”. ....	38
Figura 11 - Peneira de 150 mesh. ....	39
Figura 12 - Difração de raios X do rejeito do caulim “ <i>in natura</i> ”. ....	40
Figura 13 - Difração de raios X do rejeito do caulim calcinado a 700 °C por 2 horas. ....	41
Figura 14 - Difração de raios X do rejeito do caulim calcinado sintetizado a 150 °C por 24 horas. ....	43
Figura 15 - Difração de raios X do rejeito do caulim calcinado sintetizado a 150 °C por 48 horas. ....	43
Figura 16 - Difração de raios X do rejeito do caulim calcinado sintetizado a 160 °C por 24 horas. ....	44
Figura 17 - Difração de raios X do rejeito do caulim calcinado sintetizado a 160 °C por 48 horas. ....	45
Figura 18 - Difratoograma comparativo entre as amostras sintetizadas provenientes do caulim calcinado: (A) Metacaulim, (B) MCA24, (C) MCA48, (D) MCB24, (E) MCB48. ....	46
Figura 19 - Difratoograma do Rejeito de <i>in natura</i> sintetizado a 150 °C por 24h. ....	47
Figura 20 - Difratoograma do Rejeito de <i>in natura</i> sintetizado a 150 °C por 48h. ....	47
Figura 21 - Difratoograma do Rejeito de “ <i>in natura</i> ” sintetizado a 160 °C por 24h.....	48
Figura 22 - Difratoograma do Rejeito de caulim “ <i>in natura</i> ” sintetizado a 160 °C por 48h. ....	49

Figura 23 - Difratoograma comparativo entre as amostras sintetizadas provenientes do caulim calcinado: (A) Caulinita. (B) MIA24, (C) MIA48, (D) MIB24, (E) MIB48.....	50
Figura 24 - Difratoograma comparativo da variável tempo na síntese: (a) 150 °C com metacaulim, (b) 160 °C com metacaulim, (c) 160 °C com caulim “in natura”. .....	51
Figura 24 - Difratoograma comparativo da variável tempo na síntese: (a) 150 °C com metacaulim, (b) 160 °C com metacaulim, (c) 160 °C com caulim “in natura”. .....	52
Figura 25 - Difratoograma comparativo da variável Temperatura na síntese: (a) 24 horas com metacaulim, (b) 48 horas com metacaulim. ....	52
Figura 25 - Difratoograma comparativo da variável Temperatura na síntese: (a) 24 horas com metacaulim, (b) 48 horas com metacaulim. ....	53
Figura 26 - Fotomicrografias dos Produtos de síntese: (a) MCA24, (b) MCA48, (c) MCB24, (d) MCB48, (e) MIA24, (f) MIA48, (g) MIB24, (h) MIB48. ....	54
Figura 26 - Fotomicrografias dos Produtos de síntese: (a) MCA24, (b) MCA48, (c) MCB24, (d) MCB48, (e) MIA24, (f) MIA48, (g) MIB24, (h) MIB48. ....	55
Figura 26 - Fotomicrografias dos Produtos de síntese: (a) MCA24, (b) MCA48, (c) MCB24, (d) MCB48, (e) MIA24, (f) MIA48, (g) MIB24, (h) MIB48. ....	56
Figura 26 - Fotomicrografias dos Produtos de síntese: (a) MCA24, (b) MCA48, (c) MCB24, (d) MCB48, (e) MIA24, (f) MIA48, (g) MIB24, (h) MIB48. ....	57
Figura 27 - Espectros de EDS das amostras sintetizadas: (a) MCA24, (b) MCB24, (c) MIB48.....	58
Figura 27 - Espectros de EDS das amostras sintetizadas: (a) MCA24, (b) MCB24, (c) MIB48.....	59
Figura 28 - Espectros de DRIFTS das amostras (a) rejeito de caulim; (b) rejeito de caulim calcinado.....	61
Figura 29 – Espectros de FTIR das amostras sintetizadas: (A) MCB48, (B) MIB48.	62

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Sigla das amostras sintetizadas.....	36
---	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - massas dos reagentes utilizadas para a preparação do gel de síntese. ...	35
Tabela 2 – Composição química do rejeito de caulim “in natura” (RCI) em percentagem de óxidos. ....	42

## LISTA DE SIGLAS

CADAM.....	Caulim da Amazônia
Caemi .....	Caulim Mineração e Metalurgia
DRX .....	Difração de Raios-X
EDS.....	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FRX.....	Fluorescência de Raios-x
FTIR.....	Espectroscopia no Infravermelho
MEV.....	Microscopia Eletrônica de Varredura
µm .....	Micômetro
°C .....	graus Celcius
θ .....	graus Theta

## Sumário

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>1.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>1.2 OBJETIVOS.....</b>	<b>16</b>
1.2.1 OBJETIVO GERAL .....	16
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>2 JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>17</b>
<b>3 Revisão da Bibliografia.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1 Materiais Cerâmicos.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2 Argilas .....</b>	<b>19</b>
<b>3.3 Argilominerais .....</b>	<b>19</b>
<b>3.4 Caulim .....</b>	<b>20</b>
3.4.1 Beneficiamento de Caulim .....	22
<b>3.5 Mica .....</b>	<b>24</b>
<b>3.6 Argilas sintéticas.....</b>	<b>27</b>
<b>3.7 Síntese de Argilominerais .....</b>	<b>28</b>
<b>3.8 Síntese Hidrotermal.....</b>	<b>28</b>
<b>3.9 Mica Sintética e Suas Aplicações .....</b>	<b>30</b>
<b>4 Materiais e Métodos .....</b>	<b>33</b>
<b>4.1 Materiais.....</b>	<b>33</b>
<b>4.2 Procedimento Experimental .....</b>	<b>34</b>
4.2.1 Preparação de formulações para a etapa de síntese.....	35
<b>4.3 Processamento e síntese dos materiais e preparação das amostras .....</b>	<b>36</b>
<b>4.4 Caracterização da Matéria-Prima .....</b>	<b>39</b>
<b>4.5 Caracterização do Produto de Síntese .....</b>	<b>39</b>
<b>5 Resultados e Discussão .....</b>	<b>40</b>
<b>5.1 Caracterização da Matéria-Prima .....</b>	<b>40</b>
<b>5.2 Análise Mineralógica do Produto Sintetizado.....</b>	<b>42</b>
<b>5.3 Análise Morfológica do Material Sintetizado .....</b>	<b>53</b>
<b>5.4 Ensaio de Espectroscopia no Infravermelho .....</b>	<b>60</b>
<b>6 Conclusão .....</b>	<b>63</b>
<b>6.1 Sugestões para Trabalhos Futuros .....</b>	<b>63</b>
<b>Referências .....</b>	<b>64</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO

Os estudos da engenharia no ramo das ciências dos materiais vêm trazendo muitos avanços para a humanidade em relação a vários aspectos como a reutilização, aprimoramento ou reaproveitamento e criação de novos materiais levando assim benefícios em alguns setores da sociedade.

Um desses avanços são nos estudos do uso de materiais a base de argilominerais que vão desde a cerâmica tradicional até o ramo da moderna nanotecnologia. As nanotecnologias têm um vasto leque de aplicações, exemplo disso é a aplicação na área da física, química e ciência dos materiais. Nas últimas décadas tem-se testemunhado ainda um rápido crescimento em pesquisa e desenvolvimento neste segmento, especialmente com relação aos materiais nanoestruturados, sendo uma importante classe destes, as nanoargilas (ANANDÃO, *et al.*, 2011).

Dentre as nanoargilas, que podem ser naturais ou sintéticas, temos os argilominerais, termo que é usado para designar especificamente os silicatos de alumínio hidratados, que são hidrofílicos e conferem plasticidade às argilas, resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactação, entre outras propriedades. Sendo o principal componente das argilas, com cerca de 90% de peso em massa constituída por argilominerais (PINNAVAIA, BEALL, 2001; ABCERAM, 2016).

Entre estes materiais (argilominerais), temos os que podem ser utilizados na elaboração de novos produtos, dentre os quais destacamos os argilominerais micáceos uma vez que estes possuem uma estrutura lamelar do tipo 2:1 (duas camadas tetraédricas de sílica envolvendo uma camada octaédrica de alumina) com espessura na ordem de poucos nanômetros (KOMARNENI *et al.*, 1998; LANTENOIS *et al.*, 2008).

Uma das possíveis aplicações desses materiais é na confecção de nanocompósitos. A incorporação de pequenos teores, cerca de 5%, destas nanocargas ao polímero pode levar a melhorias nas suas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e na inflamabilidade, em magnitude só alcançada quando se utilizam altos teores de cargas tradicionais. O fator principal para tal desempenho

resulta da possibilidade das lamelas de silicatos esfoliarem e se dispersarem individualmente na matriz polimérica e da alta razão de aspecto apresentada por estas cargas (LI e SHIMIU, 2005; BRITO, 2008; OLIVEIRA, 2012).

Apesar deste tipo de carga ser bastante comum na natureza, um dos principais motivos para se buscar a utilização de argilominerais sintéticos, é que as suas ocorrências em depósitos naturais apresentam vários inconvenientes, dentre os quais, a existência de impurezas, o que limita de sobremaneira, o seu uso em potencial em determinadas aplicações industriais (CHOI *et al.*, 2009). Com o uso de argilominerais sintéticos é possível evitar esses tipos de problemas. Pois, a síntese de argilominerais, permite de certa forma controlar a quantidade de substituições isomórficas nos sólidos sintetizados levando assim a modificações na composição e propriedade dos mesmos, e conseqüentemente, ao surgimento de novas aplicações em uma ampla diversidade de produtos da indústria contemporânea (ZHANG *et al.*, 2010).

Assim, este trabalho tem como objetivo realizar estudos e sintetizar argilominerais micáceos a partir de rejeito de caulim.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 OBJETIVO GERAL**

Este trabalho tem como objetivo produzir material micáceo a partir de rejeito de caulim.

### **1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar ensaios de síntese hidrotermal em escala de laboratório, com o material “in natura” e ativado termicamente, avaliando em seguida as fases formadas como produtos de síntese, visando sua aplicação como adsorventes e nanocargas minerais.
- Verificar a influência das variáveis tempo e temperatura na eficácia do processo de síntese.
- Utilizar um material alternativo, de baixo custo e abundante (rejeito de caulim), transformando-o em produto mais nobre e de maior valor agregado.

## 2 JUSTIFICATIVA

O estado do Pará e até a região amazônica como um todo é uma fonte muito importante de recursos naturais e por conta dessa abundância, indústrias dos mais diversos setores são atraídas para a região, dentre elas as indústrias de processamento mineral. Exemplo disso são empresas que trabalham no ramo de beneficiamento de argilas, como o caulim, muito presente, principalmente no estado do Pará. Buscando a melhoria na produção e preocupação com o meio ambiente tem feito as empresas buscarem novos métodos de preservação ambiental (SANTOS. 2017).

A exploração dos recursos naturais desencadeia um processo de contínua degradação, visto que são produzidos resíduos não aproveitados lançados indiscriminadamente ao meio ambiente. O setor mineral gera grandes quantidades de resíduos de diversos tipos e níveis de periculosidade, como por exemplo, a indústria de beneficiamento do caulim, a qual produz resíduos à base de sílica e caulinita em grandes quantidades. A extração desse minério produz um percentual de resíduos correspondente a 80 a 90% do volume total explorado, representando, assim, um grande impacto ambiental (ANJOS, NEVES, 2011).

Essa atividade de extração e beneficiamento de caulim no Pará tem muita força, o problema é a quantidade de resíduos gerada o que se torna um assunto alarmante, pois o seu depósito principalmente em lagoas de sedimentação, embora atóxicos, sempre há a preocupação com possíveis rompimentos de barragens e causando vazamento de caulim para lagos e rios, provocando a contaminação da água e ocasionando a morte de peixes. Assim sendo, nota-se a importância da valorização na reutilização dos rejeitos provenientes do beneficiamento de caulim e dar uma destinação adequada. Este trabalho visa contribuir no sentido de dar um fim alternativo para o caulim tido como rejeito, tornando-o num subproduto, sendo utilizado como matéria-prima na síntese de argilominerais micáceos.

### 3 Revisão da Bibliografia

#### 3.1 Materiais Cerâmicos

Dentre os tipos de materiais existentes em nosso planeta podemos destacar os materiais cerâmicos utilizados a milênios, e por muito tempo eram considerados apenas como matéria prima queimada, tratando-se de materiais que para se ter as propriedades desejadas atingidas eram necessários tratamentos térmicos em alta temperatura, onde no processo de fabricação das cerâmicas, deve haver um rigoroso controle de modo, que as fases presentes no produto final sejam as desejadas e estejam nas proporções e distribuição adequadas. No entanto, notou-se um recente avanço no estudo desses materiais e percebeu-se que há um leque muito mais vasto no que diz respeito a classificação das cerâmicas (SHACKELFORD,2008; CIUCCIO, 2010).

Um dos pontos importantes no recente avanço sobre o uso das argilas se dá muito em virtude da facilidade em ser encontrada. O interesse na pesquisa e uso das argilas tem ganhado força devido à busca por materiais que não agridam tanto o meio ambiente quando descartados. Com a possibilidade de ser modificada quimicamente, a argila permite o seu uso em diversos tipos de aplicações tecnológicas, agregando valor a esse abundante recurso natural (TEIXEIRA NETO, 2009; SILVA, 2013).

Materiais cerâmicos são compostos não metálicos formados entre os elementos metálicos e não-metálicos. Frequentemente são óxidos, nitretos e carbetos. A grande variedade de materiais que se enquadra nesta classificação inclui cerâmicos que são compostos por minerais argilosos, cimento e vidro. Estes materiais são tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e calor (por possuir baixa condutividade elétrica), e são mais resistentes a altas temperaturas e ambientes abrasivos do que os metais e polímeros. Com relação ao comportamento mecânico, os cerâmicos são duros, porém muito quebradiços. Há duas classificações principais para os materiais cerâmicos, sendo estes cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas. Onde as cerâmicas tradicionais seriam aquelas 'mais simples' geralmente aplicadas em revestimentos, algumas já utilizadas há milhares de anos pela humanidade, como porcelanas, tijolos, louças, vidros, entre

outros. Materiais obtidos de uma matéria prima mais 'pura', como os materiais de engenharia, por exemplo, são considerados cerâmicas avançadas (SHACKELFORD, 2008)

### **3.2 Argilas**

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. Todas as argilas são constituídas por argilominerais, que são compostos quimicamente por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda certo teor de elementos alcalinos terrosos. Além dos argilominerais, as argilas, geralmente podem conter matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais (SOUZA SANTOS, 1989).

É um material oriundo da decomposição, durante milhões de anos, das rochas feldspáticas, muito abundantes na crosta terrestre. De modo geral, o termo argilas refere-se às partículas do solo das quais podem fazer parte diferentes tipos de argilominerais como os silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (são filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros  $\text{SiO}_4$ , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes; a maioria dos argilominerais, naturalmente, é constituído essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de  $2\mu\text{m}$  (COELHO, 2006; TEIXEIRA NETO, 2009).

Alguns exemplos das aplicações das argilas são que as mesmas são usadas como adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e em aterros sanitários. São usadas para ajustar as propriedades reológicas de fluidos de perfuração de petróleo e de tintas, como carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos e fármacos e como suporte para catalisadores (TEIXEIRA NETO, 2009).

### **3.3 Argilominerais**

São filossilicatos hidratados que se apresentam na forma de cristais muito pequenos (menores que  $4 - 8 \mu\text{m}$ ) como lamina hexagonais ou fibras. A estrutura

cristalina desses minerais, com poucas exceções, consiste de um arranjo de folhas, formando as camadas, o que justifica a denominação de silicatos em folhas ou filossilicatos. As suas camadas individuais são compostas de duas, três ou quatro folhas com estruturas tetraédricas de  $\text{SiO}_2$  e estruturas octaédricas de brucita  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ .

Nas folhas de tetraedros, o cátion predominante é o de silício ( $\text{Si}^{4+}$ ), que pode ser substituído por alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) e ocasionalmente por ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Porém, as folhas octaédricas são formadas pelo compartilhamento das arestas dos octaedros geralmente pelos cátions  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2-}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , mas todos os outros elementos de transição e o lítio também podem estar presentes (MOORE e REYNOLDS, 1989).

Os principais grupos de argilominerais são illita, montmorilonita e caulinita, e o que diferencia esses argilominerais é basicamente o tipo de estrutura e as substituições que podem ocorrer, do alumínio por magnésio ou ferro e do silício por alumínio ou ferro, principalmente, e consequente neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions (ABCERAM, 2000).

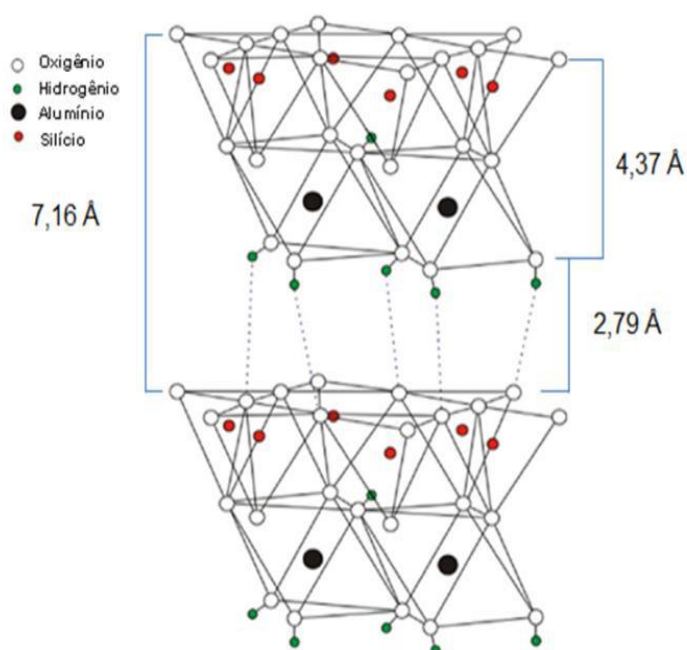
Recentemente, o desenvolvimento de nanociência e nanotecnologia acendeu uma nova rodada de interesse em argilominerais. Com base em suas camadas nanotamanho, bem como a nano-dimensão de espaço interlamelar, argilominerais podem agir como nanomateriais naturais ou como nano-reatores para a fabricação de nanoespécies, nanopartículas ou nanodispositivos (ZHOU *et al.*, 2006).

### 3.4 Caulim

O caulim é um silicato de alumínio classificado como mineral industrial, que ganhou destaque a partir da década de 1990 no Brasil, sendo utilizado na indústria nacional de cerâmica, fertilizante, tinta, borracha, papel e na indústria farmacêutica. Uma das argilas industriais mais utilizadas mundialmente, pelo fato de possuir muitas propriedades naturais, como por exemplo: brancura, granulometria muito fina das partículas, pequena abrasão e grande inércia ou estabilidade química. É um material inorgânico, atóxico, incombustível, insolúvel em água, imputrescível, neutro, imune ao ataque de microrganismos e mudanças bruscas de temperatura (SANTOS e LIMA, 2012).

O caulim é utilizado para denominar a rocha que contém a caulinita e também o produto resultante de seu beneficiamento (CABRAL,2009). A unidade estrutural básica corresponde à composição química  $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ou  $4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{MgO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  (GOMES, 1988). A fórmula química da caulinita pode ser descrita como resultante da deposição de dois moles de gibbsita (variedade polimórfica do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) sobre dois moles de sílica, mantendo-se as estruturas dos dois compostos (tipo 1:1) (GARDOLINSKI, FILHO, WYPYCH, 2003). Apresenta a seguinte composição percentual mássica de referência: 46,54%  $\text{SiO}_2$ ; 39,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 13,96% de  $\text{H}_2\text{O}$  (WEBMINERAL, 2012). A Figura 1 apresenta a estrutura cristalina da caulinita.

Figura 1 - Representação da estrutura cristalina da caulinita.



Fonte: SILVA; SANTANA, 2013.

A primeira aplicação industrial do caulim foi na fabricação de artigos cerâmicos, entretanto, atualmente o caulim é utilizado nos mais diversos setores industriais (CONAMA, 2001). Os principais produtores de caulim do Brasil são os Estados do Pará e Amapá com 70% da produção e os 30% restantes estão divididos entre São Paulo, Espírito Santo, Santa Catarina e Minas Gerais. As empresas mais importantes são: As nortistas: Cadam (Caulim da Amazônia), Caemi (Caulim

Mineração e Metalurgia), Imerys Rio Capim e o Grupo Mineiro: Klabin (SANTOS e LIMA, 2012).

Apesar de sua elevada importância sócio-econômica para o país, sua extração e beneficiamento provocam impactos ambientais. A extração e o beneficiamento do caulim produzem uma enorme quantidade de resíduos, estimada em torno de 80 a 90% do volume bruto explorado. Esses resíduos são, em geral, descartados indiscriminadamente em campo aberto, desprezando-se as exigências de utilização de aterros e provocando uma série de danos ao meio ambiente e à saúde da população residente nas regiões circunvizinhas aos depósitos de resíduos (REZENDE, 2008; CABRAL, 2009).

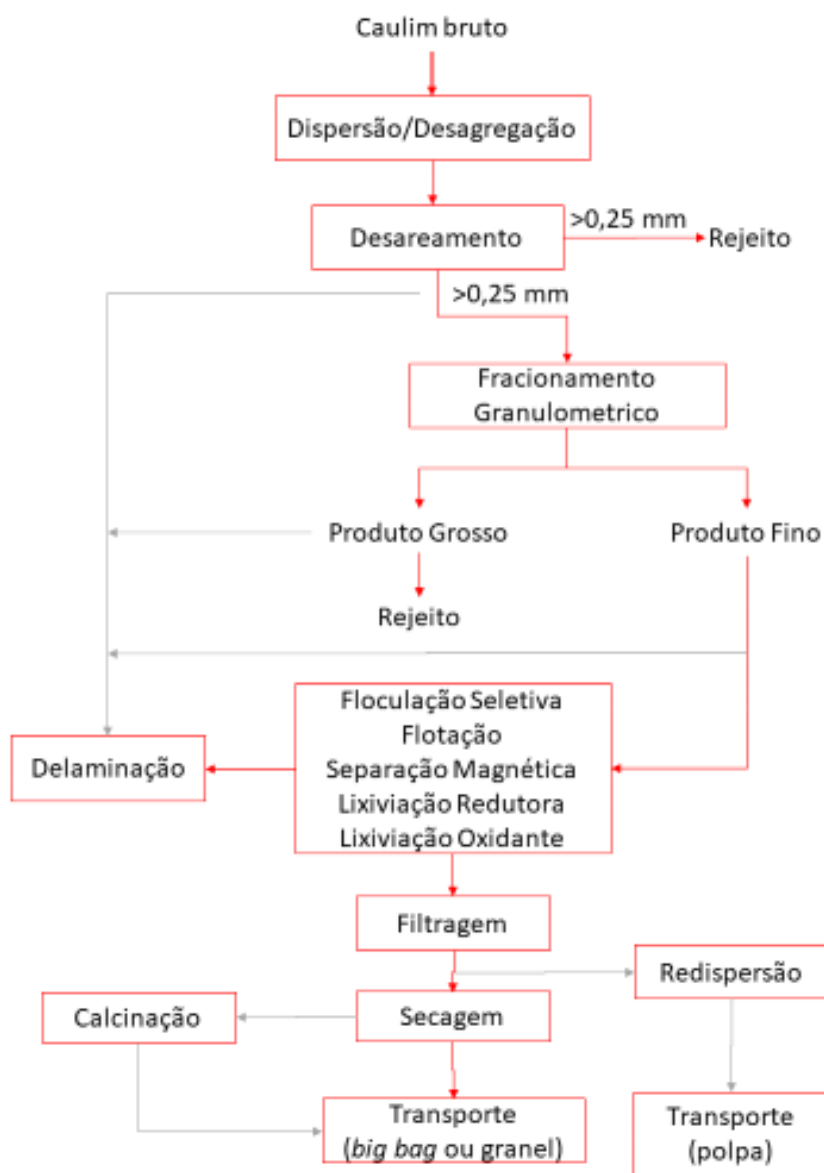
#### 3.4.1 Beneficiamento de Caulim

Normalmente, os caulins ocorrem associados a diversas impurezas e, geralmente, no seu estado natural, não atendem às especificações de mercado, sendo necessário submetê-los a processos de beneficiamento eficientes, para adequá-lo ao uso industrial (CETEM, 2008). Os processos de beneficiamento empregados dependem do uso a que se destina. Existem basicamente dois processos de beneficiamento do caulim, o via seca e o via úmida.

O processo de beneficiamento a seco é mais simples, sendo realizado quando o caulim já apresenta alvura e distribuição granulométrica adequadas, bem como baixo teor de quartzo. Nesse processo, o caulim bruto é inicialmente fragmentado (britador) abaixo de 2,54 cm (1"), sendo em seguida conduzido para secagem em secadores rotativos. Após seco, o caulim é pulverizado em moinhos de rolos, para então ser classificado, por tamanho, através de um processo denominado flotação com ar (*air flotation*), onde as partículas mais finas são conduzidas para o topo do aero-separador por uma corrente de ar quente, havendo assim a separação de partículas por tamanho. No entanto, dificilmente se encontram caulins, no estado natural, com esses pré-requisitos, predominando, assim, o beneficiamento realizado a úmido.

O beneficiamento a úmido (Figura 2) envolve as etapas de dispersão, desareamento, fracionamento em hidrociclone ou centrífuga, separação magnética, floculação seletiva, alvejamento químico, filtragem e secagem (LUZ, COSTA, CHAVES, 1995; MONTE *et al.*, 2001).

Figura 2 - Fluxograma simplificado do beneficiamento de caulim.



Fonte: adaptado de CETEM, 2008.

Na dispersão, o caulim bruto é transformado em polpa nos agitadores móveis (*blungers*), através da adição de água, dispersante químico (hexametáfosfato de sódio ou poliácridatos) e reagentes que regulam pH (hidróxido de sódio ou carbonato de sódio). A concentração de sólidos a ser utilizada depende das operações subsequentes, podendo variar de 20 a 50%.

Vale lembrar que quanto menor for a concentração, menor será a quantidade de dispersantes requerida; no entanto, maior será o tempo de secagem, reduzindo assim a produção. Em seguida, a polpa de caulim é conduzida para a etapa de

desareamento, visando a remoção de impurezas com granulometria superior a 0,25 mm (60 malhas). Para tal, são utilizados tanques de sedimentação, classificadores hidráulicos ou peneiras, capazes de remover materiais como o quartzo, a mica e alguns óxidos de ferro e de titânio que, na sua maior parte, apresentam granulometria superior a 0,25 mm e/ou densidade maior que a do caulim. As indústrias consumidoras exigem que o caulim fornecido apresente poucas variações em sua distribuição granulométrica. Por isso, é comum realizar a etapa de separação por tamanho das partículas utilizando o princípio de sedimentação, seja ela utilizando a ação da gravidade (tanques de sedimentação ou hidroclassificadores) ou mediante a ação de um campo centrífugo (hidrociclones ou centrífugas).

O caulim, em muito de seus usos, apresenta como principal característica a sua elevada alvura. Para tal, faz-se necessária a remoção das impurezas prejudiciais à cor branca do caulim. A remoção de impurezas como o anatásio, o rutilo, a hematita, a mica e a pirita é feita mediante a utilização de equipamentos de separação magnética, capazes de gerar campos magnéticos de até 50 kGauss.

Em muitos casos, após a separação magnética, o caulim ainda não apresenta alvura compatível com o seu uso, sendo necessária a remoção das impurezas remanescentes através de floculação seletiva (LUZ, MIDDEA, 2004a; 2004b) e/ou alveamento químico (lixiviação oxidante ou redutora) da fração não magnética.

### **3.5 Mica**

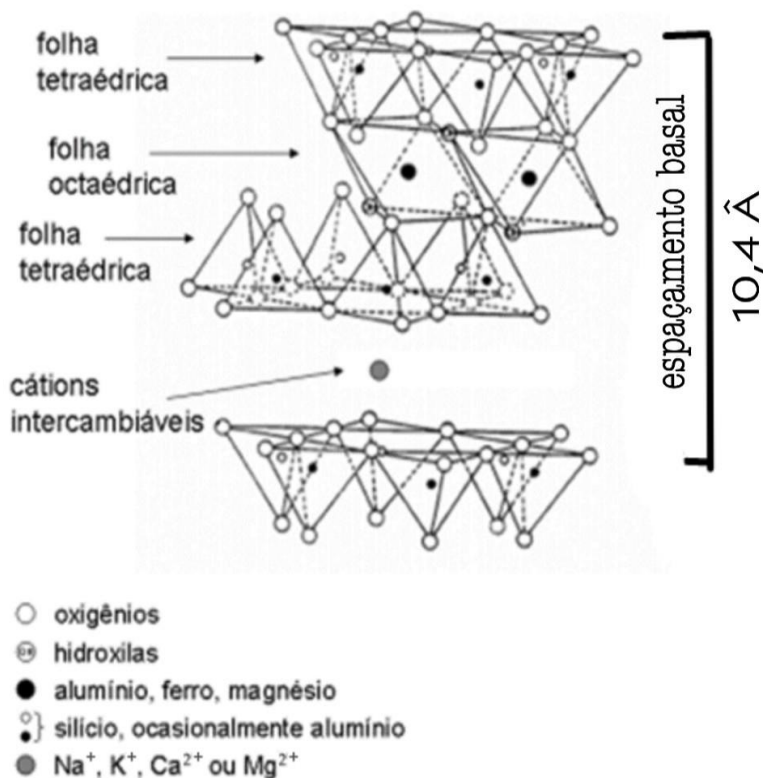
Micas são minerais funcionais com propriedades muito raras e exclusivas, que determinam sua funcionalidade de alto desempenho em vários tipos de materiais como tinta, papel, borracha, plásticos, adesivos, eletrodos e outros.

A unidade estrutural básica das micas apresenta-se como um sanduíche - lamela- onde duas camadas tetraédricas de sílica envolvem uma camada octaédrica de alumina. Nas camadas de sílica há a substituição de um quarto do silício por alumínio, gerando um excesso de carga elétrica negativa que é compensado por átomos de potássio, cálcio, magnésio, lítio, sódio ou ferro, dependendo do tipo de mica. No caso da moscovita, o potássio exerce a função de cátion de compensação ficando entre as lamelas em posição equidistante a doze átomos de oxigênio, sendo

seis de cada lamela adjacente. Dentro das camadas que compõem o sanduíche as ligações covalentes de silício-oxigênio e alumínio-oxigênio são bastante energéticas e, portanto, apresentam dificuldade de ruptura. Por sua vez, os sucessivos sanduíches se unem por ligações frágeis estabelecidas pelos cátions de compensação. Como consequência, as unidades estruturais são facilmente separadas resultando na clivagem perfeita. (ERNST, 1971).

Apresenta estrutura 2:1, sendo as duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica, sendo os tetraedros de silício e octaedros de alumínio, conforme representado a seguir na Figura 3:

Figura 3 - Representação da estrutura cristalina de argilominerais do tipo 2:1 do grupo das micas.



Fonte: adaptado de TEIXEIRA NETO, 2009.

A estrutura das micas é semelhante as das esmectitas que, comparativamente, no entanto, apresentam menor quantidade de cátions de compensação e maior quantidade de água entre as lamelas, o que resulta na propriedade de inchamento, característica dessas argilas. A mais importante das micas, a moscovita, é um filossilicato de alumínio e potássio ( $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH},\text{F}_2)$ ),

que cristaliza no sistema monoclinico e caracteriza-se pela clivagem basal perfeita e hábito laminar (Figura 4). As lâminas são flexíveis e elásticas com brilho vítreo, variando de incolor a verde pálido (DANA, 1957).

Figura 4 - Rocha de mica do tipo muscovita.



Fonte: CETEM, 2008.

As micas destacam-se por se fragmentarem perfeitamente em lamelas ou folhas como se fosse um maço de papéis espalhadas sobre uma mesa. O termo mica é empregado no mercado de cargas minerais para exprimir uma característica lamelar sobre a sua funcionalidade. Possui propriedades mecânicas / físico-químicas especiais e únicas proporcionado pela sua estruturação em camadas e composição química rica em potássio e alumínio. Algumas de suas aplicações são como reforço mecânico, na pigmentação, isolamento elétrico, dentre outros (SENA, 2019).

A mica é um mineral de silicato em camadas que é importante na formação de rochas minerais. Geralmente, forma um arranjo hexagonal em forma de folha. Existe um decote completo em qualquer forma ou fundo e é muito finamente descascado por fora. Dentre os minerais, a clivagem da mica é a mais completa, e a peças cortadas têm alta elasticidade (PARK *et al*, 2019).

Por muitos anos, as micas foram usadas no isolamento de sistemas de máquinas rotativas de alta potência. As duas formas de mica mais comumente usadas são muscovita e flogopita. As micas possuem uma combinação de

propriedades químicas, físicas, elétricas, térmicas e mecânicas não encontradas em qualquer outro produto e isso fez deles um importante componente de sistemas de isolamento de alta tensão. Enquanto micas são resilientes e incompressíveis, elas também são facilmente clivadas em filmes finos, que podem ser incolores e transparentes. (HEPBURN; KEMP; SHIELDS, 2000) .

### 3.6 Argilas sintéticas

Para se determinar argilas sintéticas, a expressão “Argilas Especiais” foi introduzida e está correntemente sendo utilizada pela revista inglesa “*Industrial Minerals*”, desde 1985, para designar um grupo de argilas que se distingue das “Argilas Industriais” por serem comercialmente raras, ocorrerem em quantidades grandes em localidades restritas, por serem produtos industriais modificados quimicamente e, por isso, possuírem elevado valor agregado. A maior parte das Argilas Especiais foi desenvolvida comercialmente para produtos novos ou incomuns, ou para aplicações específicas. Esses desenvolvimentos foram baseados nas características especiais da composição química e da estrutura cristalina de alguns argilominerais (COELHO, 2007).

Argilominerais sintéticos com composição bem projetada e estruturada fornece materiais funcionais avançados para novas aplicações ou estudos que precisem de amostras homogêneas e bem definidas. Portanto, os minerais argilosos sintéticos são de grande importância industrial e acadêmica (ZHANG et al., 2010).

O principal foco de modificação de argilas vem sendo direcionado à ciência dos materiais, o qual o objetivo é a obtenção de argilas organofílicas para aplicação em nanocompósitos poliméricos. Diversas rotas podem ser empregadas na modificação de argilas. Essas rotas incluem técnicas como: troca de íons por íons de sais quaternários de amônio, adsorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, graftização de compostos orgânicos, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intra-partícula, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação de argilas minerais esmectíticas e tratamentos físicos como liofilização, ultra-som e plasma (PAIVA, MORALES, DÍAZ, 2008).

Hildebrando *et al.* (2014), sintetizou argila Zn-estevensita do grupo das esmectitas a partir de metassilicato de sódio pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) e

nitrate de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) pelo método de decomposição de ureia e síntese hidrotermal branda.

Devido à alta pureza química, homogeneidade das amostras sintéticas e capacidade de controlar e ajustar com precisão sua composição e estrutura, a síntese de esmectitas mostrou-se um assunto importante. Com isso em vista vários trabalhos surgiram discutindo as abordagens para a síntese de esmectita sob diferentes conjuntos de condições (baixa temperatura e pressão, síntese hidrotermal moderada, síntese hidrotérmica extrema e presença de flúor) (KLOPROGGE, 1998; KLOPROGGE, FROST, 1999; ANDREIUX, PETIT, 2010).

### **3.7 Síntese de Argolominerais**

O sistema hidrotermal tem sido amplamente utilizado nos últimos anos para a síntese de materiais, principalmente na síntese de materiais nanoestruturados (CIVIDATTI, 2014).

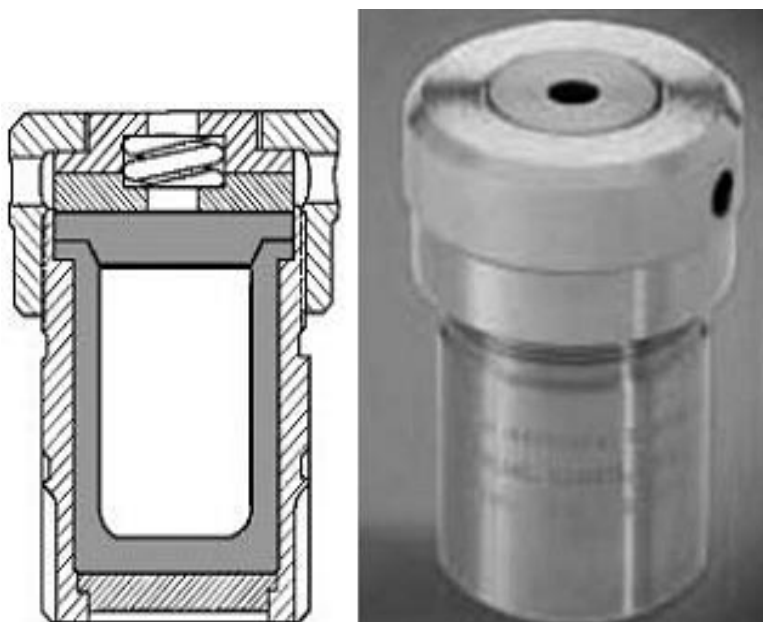
A síntese de argilas fornecem novas opções de sólidos em camadas e podem ser adaptados para promover propriedades específicas. Dão uma melhor compreensão de vários processos envolvidos na formação de minerais naturais (ZHANG *et al.*, 2010).

A importância da síntese se dá porque apesar dos minerais argilosos serem onipresentes na natureza, minerais sofrem de vários inconvenientes (BERGAYA, LAGALY, 2006). A existência de impurezas, composição mineralógica aleatória em depósitos, podem exibir variações e limitar o uso potencial de argila minerais. No entanto, materiais de fase pura e homogêneos podem ser obtida através de síntese controlável, que permite controlar a quantidades de substituições isomórficas nos sólidos sintéticos. Além disso, vários minerais argilosos interessantes não estão disponíveis em quantidade suficiente. O conhecimento adquirido da tecnologia de síntese pode contribuir para uma melhor compreensão dos mecanismos de formação de tais minerais, a modificação na composição e propriedades, e conseqüentemente, o estabelecimento de novas aplicações (ZHANG *et al.*, 2010).

### **3.8 Síntese Hidrotermal**

A síntese hidrotérmica refere-se à síntese por reações químicas de substâncias em uma solução aquecida selada acima da temperatura e pressão ambiente. Envolve a preparação de novos materiais, o entendimento dos mecanismos das reações hidrotérmicas e o desenvolvimento de novos métodos e técnicas sintéticas. A compreensão do mecanismo das reações hidrotérmicas é particularmente necessária para a aplicação adequada de um método a uma síntese específica e a exploração de novos materiais com as propriedades desejadas. Basicamente, o mecanismo de reações hidrotérmicas seguem um modelo de nucleação líquida (BARRER, 1983). A Figura 5 mostra um tipo de autoclave utilizado na síntese hidrotermal construído em aço inoxidável.

Figura 5 - Autoclaves de aço inoxidável.



Fonte: Hildebrando, 2012a.

Esse método é diferente do método nas reações no estado sólido, onde o mecanismo de reação envolve principalmente a difusão de átomos ou íons na interface entre os reagentes. No entanto, na região supercrítica da água, menos dados estão disponíveis no momento e apenas são conhecidos os de água pura e soluções simples de água salgada. Novos métodos e estratégias desempenham um importante papel na investigação da síntese hidrotérmica. Os vários métodos, como crescimento induzido por sementes de cristal, técnica de agente direcionador de estrutura, mineralização, modelagem, complexidade, soluções não aquosas de solventes, rotas de alta temperatura e pressão, e técnica de pressão e controle

redox do ambiente tornam as reações hidrotérmicas particularmente disponíveis para novos materiais sólidos avançados (DEMAZEAU, 1999).

A síntese hidrotérmica tem sido bem sucedida para o preparação de sólidos importantes como cristais micoporosos, condutores superiônicos, sensores químicos, sólidos eletronicamente condutores, cerâmicas complexas de óxido e fluoretos, materiais magnéticos e fósforos de luminescência. É também um caminho para materiais condensados exclusivos incluindo partículas nanométricas, géis, filmes finos, equilíbrio sólidos defeituosos, estruturas helicoidais e quirais distintas, e materiais de seqüência de empilhamento particularmente. além do que, além do mais à síntese de novos materiais, síntese hidrotérmica tem sido importante em biologia e ciências ambientais, por exemplo, na origem da vida e na processo de oxidação supercrítica da água para decomposição resíduos orgânicos (FENG; XU, 2001).

O tratamento hidrotérmico é um processo promissor também para melhorar a cristalinidade de materiais como cátodo de óxido de metal e transição, além dos materiais argilosos. Isso é porque a reação hidrotérmica pode ser realizada em uma baixa temperatura, enquanto sob alta pressão em condições seladas (WU *et al.*, 2010).

A síntese hidrotermal é bastante utilizada porque além de obter o óxido anidro diretamente em solução aquosa com a pressão correspondente ao vapor saturado da água e temperaturas relativamente baixas, sintetiza-se o material em etapa única, sem necessidade de moagem, calcinação, obtendo um material com bom nível de cristalinidade e uniformidade no tamanho das partículas, o que torna o método hidrotérmico economicamente viável (SUCHANEK, 2009).

### **3.9 Mica Sintética e Suas Aplicações**

Por serem minerais funcionais com propriedades raras e exclusivas, as micas possuem funcionalidade de alto desempenho em vários tipos de materiais como tinta, papel, borracha, plásticos, adesivos, eletrodos e outros. As micas sintéticas por apresentarem um grau de pureza mais elevado, possui um leque de aplicações ainda maior.

Como a mica sintética (fluoroflogopita) e mica moscovita natural tem uma estrutura de camada significativa, e excelente estabilidade térmica e química, foi realizado estudo com sua aplicação em polarizador de raio gama (CUI *et al*, 2001).

Além disso, o uso de materiais micáceos vêm sendo estudados como filmes flexíveis para a armazenagem a altas temperaturas. Isto porque os dielétricos usados para armazenamento de energia atraíram enorme atenção nos últimos anos por causa de suas notáveis vantagens em velocidade de descarga de carga ultrarrápida, alta densidade de potência e amplas aplicações em dispositivos eletrônicos e de energia. No entanto, a densidade e eficiência energética relativamente baixas desse tipo de material há muito tempo dificultam a compactação, a confiabilidade e a segurança dos sistemas de energia elétrica. Além disso, alta resistência a temperatura também é desejada devido à crescente demanda de dispositivos de alta potência e grande eletricidade sob temperatura elevada, como veículos elétricos, aeroespacial, exploração de energia subterrânea e até mesmo algumas condições suaves, como capacitores embutidos, que exigem uma temperatura de operação superior a 140 °C. Em materiais dielétricos, os polímeros têm flexibilidade extraordinária e alta resistência à ruptura. Entretanto, a maioria dos polímeros só pode ser submetida a baixas temperaturas de operação. Então, verificou-se o uso da mica fluoroflogopita que além de ter sido usada por muito tempo para capacitores a granel, materiais isolantes de portas, etc, tem as vantagens da alta temperatura de trabalho (até 1100 °C), alta resistência à ruptura, perda dielétrica transparente e baixa e ainda uma constante dielétrica considerável (cerca de 5-7, que é quase o dobro da maioria dos polímeros de alta temperatura), tornando assim a fluoroflogopita mica uma alternativa promissora para ser os materiais dielétricos flexíveis, mas resistentes a altas temperaturas (XU *et al*, 2018).

Outra aplicação é na produção de bionanocompósitos, materiais versáteis que podem ser empregados em engenharia de tecidos, ossos artificiais, terapia gênica, biossensores, sistemas de administração lenta de medicamentos e materiais de embalagem de alimentos e que fazem o reforço da matriz inorgânica com biomoléculas como polissacarídeos, amido, quitosana, celulose, peptídeos, proteínas, enzimas e DNA. Até agora, principalmente argilas de esmectita, hidróxidos duplos em camadas e hidroxiapatita são empregadas como matriz inorgânica para a síntese de bionanocompósitos por serem ambientalmente benignos e

Bio-compatível. Resultados mostraram que a mica com baixa carga de inchamento parece ser um bom material hospedeiro gama de moléculas orgânicas (SHARMA, KOMARNENI, 2009).

Atualmente, o vasto significado comercial de biopolímeros tem impulsionado um intenso estudo de nanocompósitos de celulose regenerada reforçados com nanocargas inorgânicos e fibras. A incorporação de materiais inorgânicos com polímeros ganhou muito interesse na aplicação industrial e pesquisa acadêmica devido ao fato de serem potencialmente melhoradas propriedades mecânicas e aumentou a estabilidade térmica e as propriedades de barreira à água. Mica é argila de silicatos em camadas com característica semelhante à montmorilonita, porém a dimensão lateral da mica é visivelmente mais larga (300–1000 nm) comparada à montmorilonita (80–100 nm).

Assim, isso aumenta a área da superfície das nanocargas, o que melhoraria as propriedades da matriz. A mica é um mineral de argila instratificado não expansível com pares alternativos de camada dioctahédica. Sendo assim, torna-se interessante o estudo da incorporação de mica nos nanocompósitos de celulose regenerada (HANID, WAHIT, GUO, 2015).

Cuadros e Linares (1995), produziram mica/ilita a partir de esmectita. Como fonte de esmectita foi selecionada uma bentonita do depósito Serrata de Nfjar (Almerfa, sudeste da Espanha). O material de partida foi tratado hidrotermicamente em reatores de aço inoxidável com revestimento de teflon. As temperaturas de síntese foram de 60, 120, 175 e 200 °C.

Voncken *et al.* (1991), mostrou que muitos cientistas investigaram as substituições na mica do tipo moscovita sintética. Mg-moscovita sintético, Fe-moscovita, OH-moscovita, Rb-moscovita e Cs-moscovita foram obtidos a partir de diferentes misturas de partida.

Komarneni *et al.* (1998), sintetizou Na-4-mica a partir de metacaulinita e MgO. O processo da produção dessa argila passa por uma síntese em faixas de temperatura entre 850-890 °C, com o gel de síntese sendo preparado a partir de NaF, MgO e metacaulinita.

Choi *et al.* (2009), conseguiu a partir de metacaulim (que foi obtido da calcinação de caulinita a 700 °C por 18 horas) sintetizar Mn-mica. A principal fonte de manganês adotada foi o carbonato de manganês (MnCO<sub>3</sub>). O método adotado

para a realização da síntese foi o método hidrotermal. O processo adotou várias composições molares para a confecção do gel utilizado na síntese, que ocorreu em períodos de 24 e 48 horas a temperaturas de 100 a 200 °C.

## **4 Materiais e Métodos**

### **4.1 Materiais**

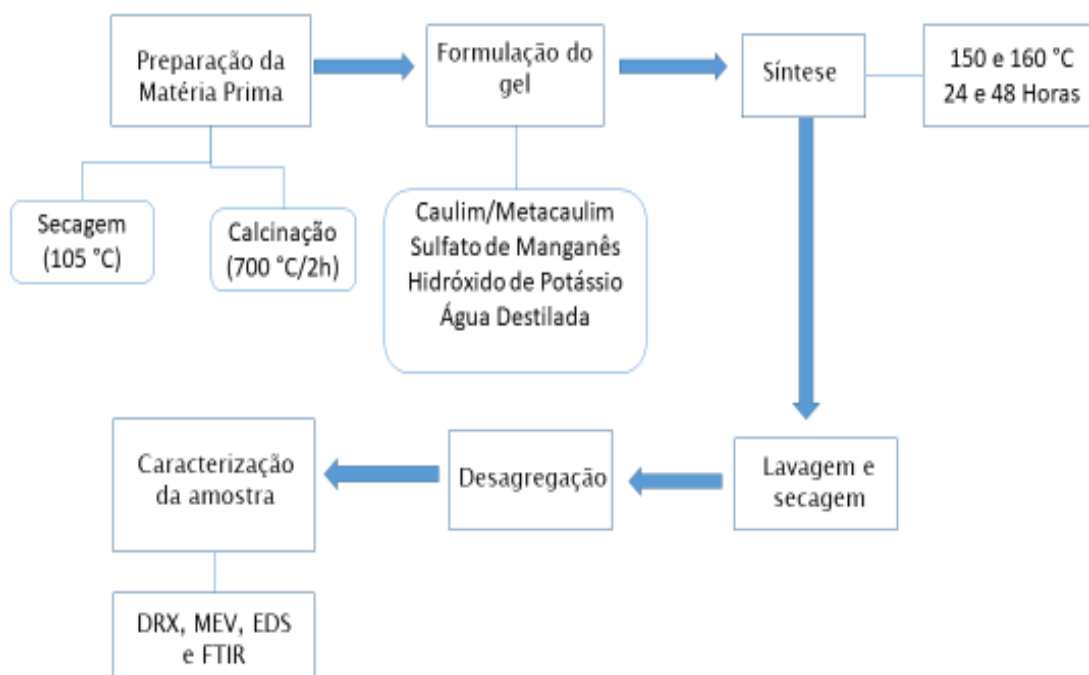
Os materiais utilizados neste trabalho foram o rejeito do beneficiamento de caulim coletado em uma indústria que beneficia Caulim para a cobertura de papel localizado no Estado do Pará, Sulfato de Manganês P.A. (marca Êxodo Científica), Hidróxido de Potássio P.A. (marca Isofar) e água destilada.

#### **4.2 Procedimento Experimental**

O rejeito primeiramente passou por etapas de secagem a temperatura de 105 °C por 24 horas em estufa no Laboratório de Análises Químicas de Materiais, da Faculdade de Engenharia Química (FEQ/UFPA), em seguida, desagregado utilizando uma grau e pistilo de porcelana para prosseguir para a etapa de síntese.

A síntese dos materiais micáceos seguiu em parte a metodologia experimental proposta por Choi *et al* (2009), sendo realizadas alterações quanto ao tempo de calcinação a 700 °C por 18 horas para 2 horas realizada no laboratório de química da UFPA Campus Ananindeua em forno tipo mufla, e quanto ao reagente que serviu como fonte de manganês. O fluxograma da Figura 6 demonstra de forma resumida o processo de síntese que será descrito de forma detalhada nos sub-tópicos seguintes.

Figura 6 - Fluxograma da Metodologia de Preparação e Síntese das Amostras.



Fonte: Autoria Própria, 2019

#### 4.2.1 Preparação de formulações para a etapa de síntese

A formulação do gel foi preparada usando como base a proporção molar de 23,04  $K_2O$ : 4,5  $Al_2O_3$ : 10  $MnO$ : 9,01  $SiO_2$ : 1380  $H_2O$ , tendo como precursores dos óxidos apresentados o rejeito de caulim ou metacaulim, Sulfato de Manganês, Hidróxido de Potássio e água como meio reacional.

A Tabela 1 apresenta as massas dos reagentes utilizadas para a preparação do gel de síntese, com base em cálculo para 40 ml de  $H_2O$ :

Tabela 1 - massas dos reagentes utilizadas para a preparação do gel de síntese.

Reagentes	Massa (g)
Caulim	1,867
Metacaulim	1,505
Sulfato de Manganês	2,721
Hidróxido de Potássio	9,334

Fonte: Autoria própria, 2019.

Como observado no fluxograma (Figura 6), rejeito de caulim “*in natura*” e metacaulim foram utilizados na reação sendo avaliada a formação do material

micáceo em diferentes temperaturas (150 e 160 °C) e tempo (24 e 48 h). Para melhor organização cada amostra foi codificada conforme descrito no Quadro 1.

Quadro 1 – Sigla das amostras sintetizadas.

Amostra	Sigla
Sintetizada com Metacaulim 150 °C/24 horas	MCA24
Sintetizada com Metacaulim 150 °C/48 horas	MCA48
Sintetizada com Metacaulim 160 °C/24 horas	MCB24
Sintetizada com Metacaulim 160 °C/48 horas	MCB48
Sintetizada com Caulim 150 °C/24 horas	MIA24
Sintetizada com Caulim 150 °C/48 horas	MIA48
Sintetizada com Caulim 160 °C/24 horas	MIB24
Sintetizada com Caulim 160 °C/48 horas	MIB48

Fonte: Autoria Pópria, 2019.

#### 4.3 Processamento e síntese dos materiais e preparação das amostras

Para o processamento e síntese do material micáceo foi empregado o método hidrotérmico utilizando autoclaves de aço inoxidável (capacidade de 48 mL) conforme representado na Figura 7:

Figura 7 - Autoclaves de aço inoxidável revestido em teflon usado na síntese.



Fonte: Autoria própria, 2019.

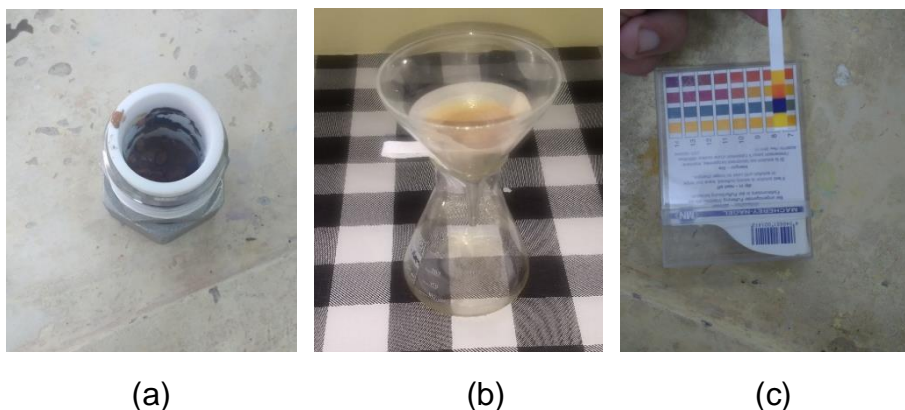
Na primeira série de experimentos, o processo de síntese foi realizado na temperatura de 150 e 160 °C em estufa do Laboratório de Catálise e Biocatálise, localizado na Faculdade de Engenharia Química da UFPA, por período de tempo de 24 e 48 horas, o gel de síntese foi preparado misturando-se metacaulim calcinado em forno tipo mufla (Figura 8) do Laboratório de Química localizado na UFPA Campus Ananideua, hidróxido de potássio e sulfato de manganês, em bateladas calculadas de forma estequiométricas, conforme descrito anteriormente no item preparo de formulações. Durante os experimentos, o gel não passou por etapa de envelhecimento, o volume de água adicionado nas autoclaves foi constante, e as reações de síntese ocorreram sem agitação (Figura 9a). Após o processo de síntese os produtos foram lavados, através de filtração simples (Figura 9b), com água destilada até pH 7-8 (Figura 9c).

Figura 8 - Forno tipo mufla usado para a calcinação.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Figura 9 - Etapas do processo de síntese: (a) amostra sintetizada, (b) filtração, (c) medidor de pH.



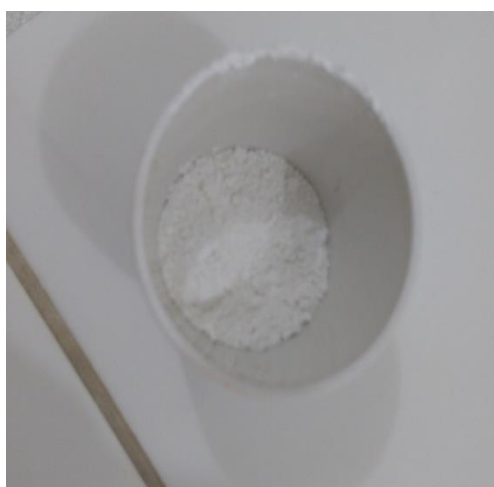
Fonte: Autoria própria, 2019.

A segunda etapa consistiu na síntese realizada a temperatura de 150 e 160 °C por 24 e 48 horas, seguindo a mesma formulação da etapa anterior, no entanto, as amostras foram preparadas utilizando-se caulim na sua forma “*in natura*” (Figura 10).

Os produtos resultantes da síntese foram submetidos à secagem a 100 °C por 24 horas sendo em seguida encaminhados para realização de ensaios por DRX, MEV, EDS e FTIR.

Como agente mineralizante foi usado hidróxido de potássio de grau analítico. O rejeito foi calcinado a 700 °C por um período de 2 horas em um forno tipo mufla (Figura 8) e depois o mesmo foi peneirado em peneira de 150 mesh (Figura 11).

Figura 10 - Rejeito de caulim “*in natura*”.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Figura 11 - Peneira de 150 mesh.



Fonte: Autoria própria, 2019.

#### 4.4 Caracterização da Matéria-Prima

A composição química do material de partida foi determinada através de análise por fluorescência de raios X (FRX). Para verificar as fases mineralógicas do rejeito “in natura” e do rejeito calcinado efetuou-se análises de difração de raios X (DRX) utilizando-se um difratômetro modelo BRUKER-binary V3, localizado no Laboratório de Caracterização Mineral da Faculdade de Geociências, da UFPA.

#### 4.5 Caracterização do Produto de Síntese

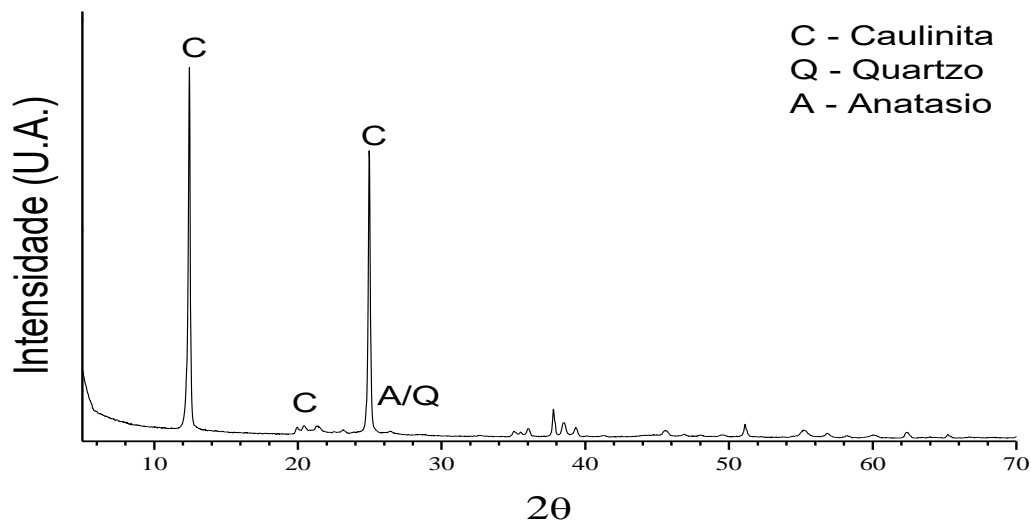
As amostras sintetizadas passaram por caracterização por DRX, também em um difratômetro modelo BRUKER-binary V3. Foi feita também análise morfológica (MEV) das amostras utilizando-se um microscópio modelo TM3000 (HITACHI), localizado no Laboratório MATCAM do PRODERNA, na UFPA, que também foi responsável pela análise de EDS. Além dessas, a análise de FTIR também foi realizada. Os espectros no infravermelho das amostras requeridas foram obtidos por reflectância total atenuada (ATR), utilizando-se um espectrômetro da marca Thermo, modelo Nicolet iS50 FT-IR do Laboratório de Caracterização Mineral do Instituto de Geociências da UFPA, na região espectral de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , a 100 scans e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . A aquisição dos dados foram realizadas através do *software* OMNIC. Como pré-tratamento, as amostras foram secas a 105 °C por 24 horas.

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Caracterização da Matéria-Prima

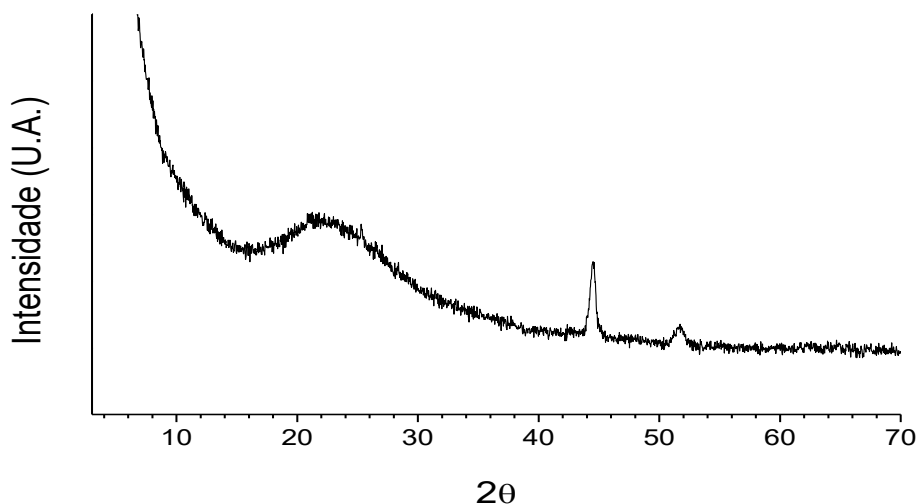
As Figuras 12 e 13 mostram a análise mineralógica por difração de raios X do rejeito de caulim “in natura” e calcinado a 700 °C num tempo de 2 horas. Observamos no rejeito de caulim a presença de picos característicos do argilomineral caulinita como constituinte principal conforme apresentado no difratograma com os picos principais em  $2\theta = 12,45^\circ$  (7,11 Å);  $20,42^\circ$  (4,35 Å) e  $24,96^\circ$  (3,57 Å) conforme apresentado por MAIA, 2007; e Hildebrando, 2012a, que utilizaram argilas da mesma região. Segundo Hildebrando *et al* (2012b) o rejeito de caulim tem como constituinte predominantemente a fase mineralógica caulinita, contendo também como minerais acessórios quartzo e anatásio.

Figura 12 - Difração de raios X do rejeito do caulim “in natura”.



Fonte: autoria própria, 2019.

Figura 13 - Difração de raios X do rejeito do caulim calcinado a 700 °C por 2 horas.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Calcinando o rejeito, observa-se pela Figura 13 que os picos referentes ao mineral caulinita desaparecem, ficando somente o pico relacionado ao quartzo em  $2\theta = 26,47^\circ$ .

A Tabela 2 a seguir apresenta a composição química do rejeito de caulim realizada por Fluorescência de Raios X (FRX). Observa-se que os óxidos principais que compõem o rejeito são o  $\text{SiO}_2$  (46,51%) e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (38,46%) que significa que o referido material é composto por minerais que apresentam em sua constituição principalmente o alumínio e o silício que são os principais constituintes das argilas caulínicas (MAIA, 2007). Os mesmos podem estar relacionados ao argilomineral caulinita e ao mineral quartzo como pode ser observado pela DRX apresentado anteriormente.

Tabela 2 – Composição química do rejeito de caulim “in natura” (RCI) em percentagem de óxidos.

Óxidos	RCI%
SiO <sub>2</sub>	46,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,94
TiO <sub>2</sub>	1,01
PF	13,05

Fonte: HILDEBRANDO, 2012b.

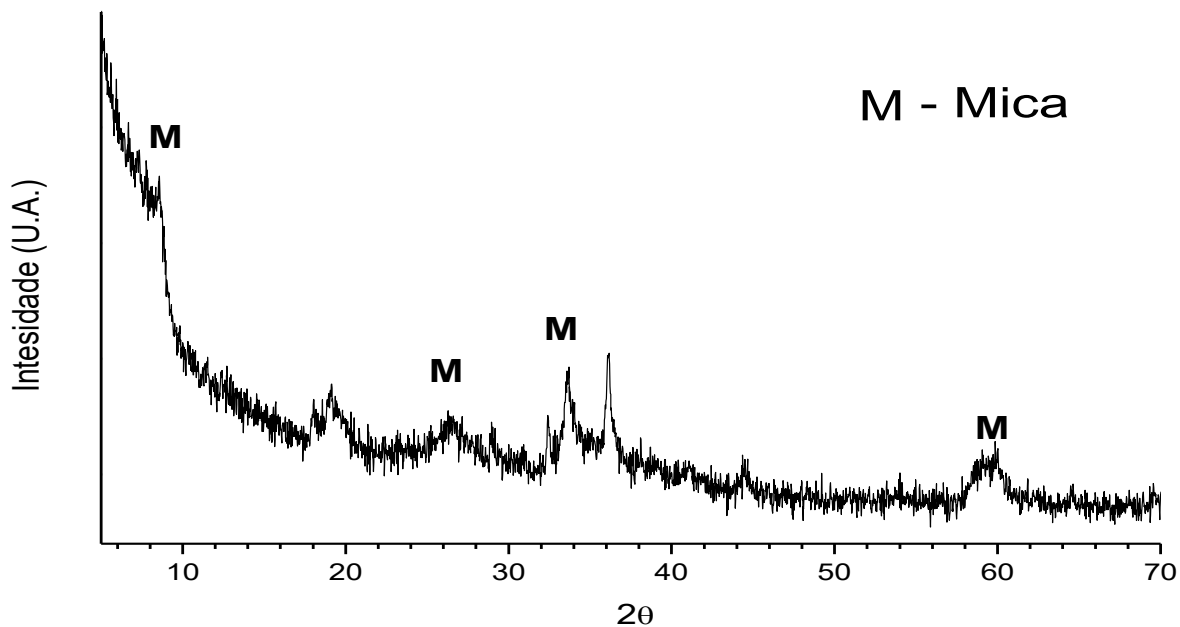
Óxido de ferro e titânio também fazem parte do rejeito de caulim; no entanto, fases minerais relacionados aos mesmos não foram observadas na difração de raios X. A perda ao fogo (PF) de 13,05% observada na Tabela 1 se encontra muito próxima do valor da perda ao fogo teórica atribuída a caulinita (DOS SANTOS *et al*, 2013).

## 5.2 Análise Mineralógica do Produto Sintetizado

Para a interpretação dos difratogramas das amostras sintetizadas além da comparação com os resultados foi adotada também como ficha padrão PDF 14-0233 para avaliar as fases referentes às micas.

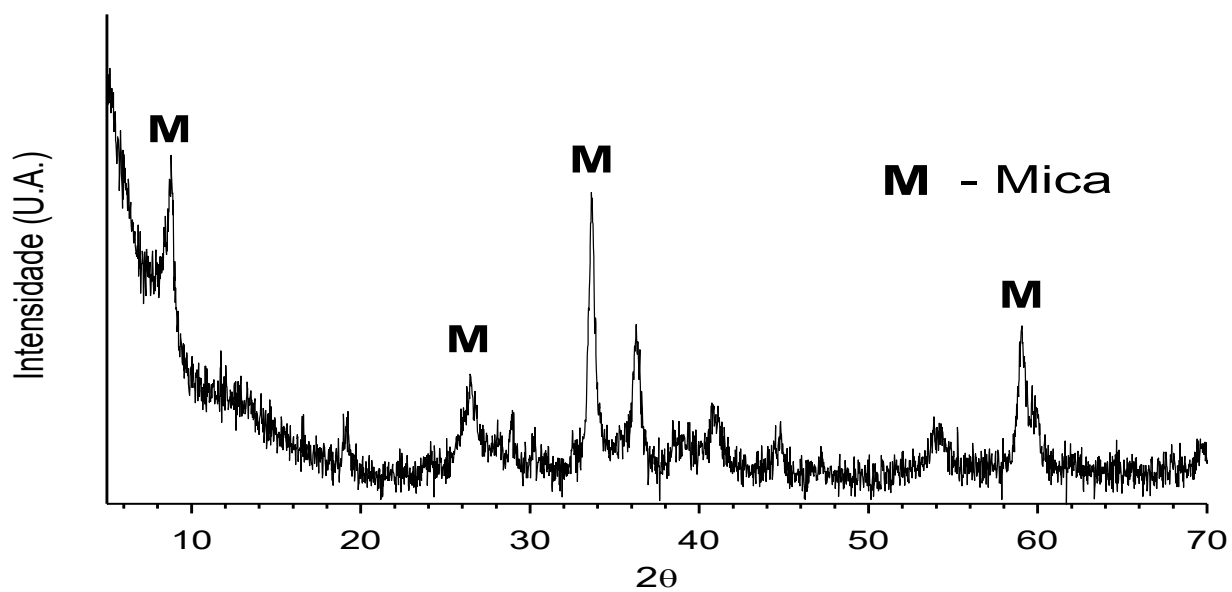
As Figuras 14 e 15 mostram a análise mineralógica por difração de raios X do rejeito de caulim calcinado sintetizado a 150 °C durante os períodos de 24 e 48 horas. Observou-se em ambas as amostras a presença de picos na região de  $2\theta = 8,9^\circ$  (10, 16 Å),  $26,74^\circ$  (3,33Å) e  $33,67^\circ$  (2,65 Å) característicos de argilomineral do tipo mica como constituinte principal, outro importante o pico em  $2\theta = 60^\circ$  característico de argilas do tipo 2:1, também nota-se outros picos surgindo principalmente na amostra de 48 horas, como em  $2\theta = 26^\circ$ , que pode sugerir o reaparecimento da fase mineral de quartzo. É de se ressaltar que os principais picos se acentuam no material sintetizado pelo maior período, o que pode evidenciar que o tempo é um fator importante na cristalização dessa nova fase mineral, sendo necessária a realização de outros ensaios para se ter uma análise mais precisa a respeito desses minerais.

Figura 14 - Difração de raios X do rejeito do caulim calcinado sintetizado a 150 °C por 24 horas.



Fonte: Autoria própria, 2019.

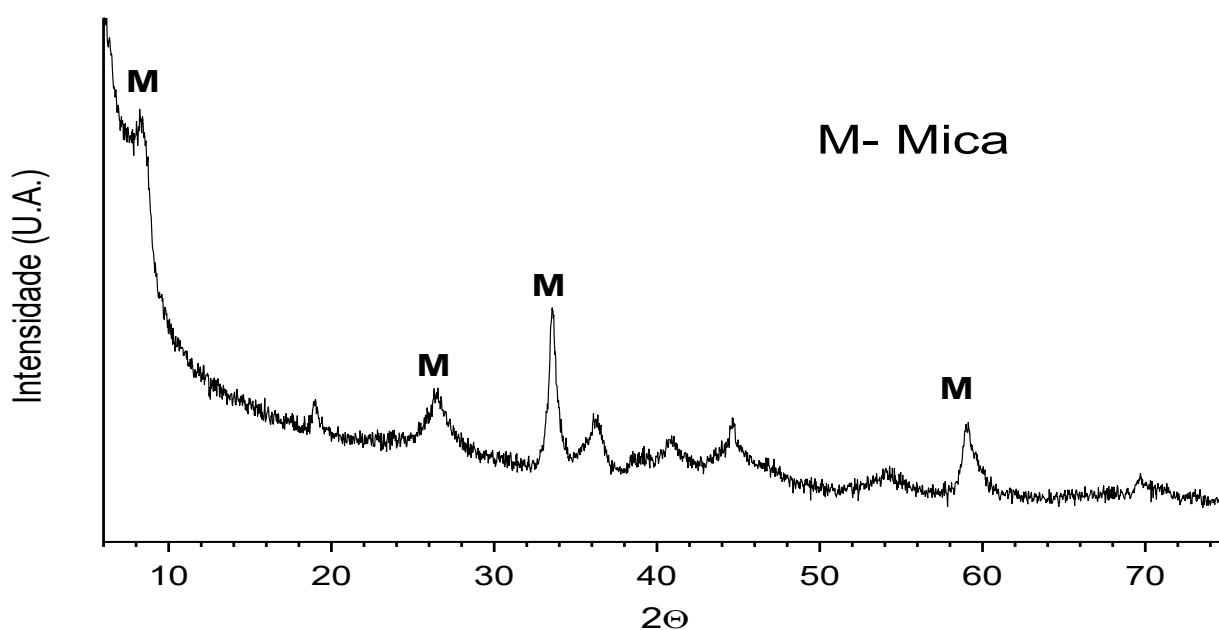
Figura 15 - Difração de raios X do rejeito do caulim calcinado sintetizado a 150 °C por 48 horas.



Fonte: Autoria própria, 2019.

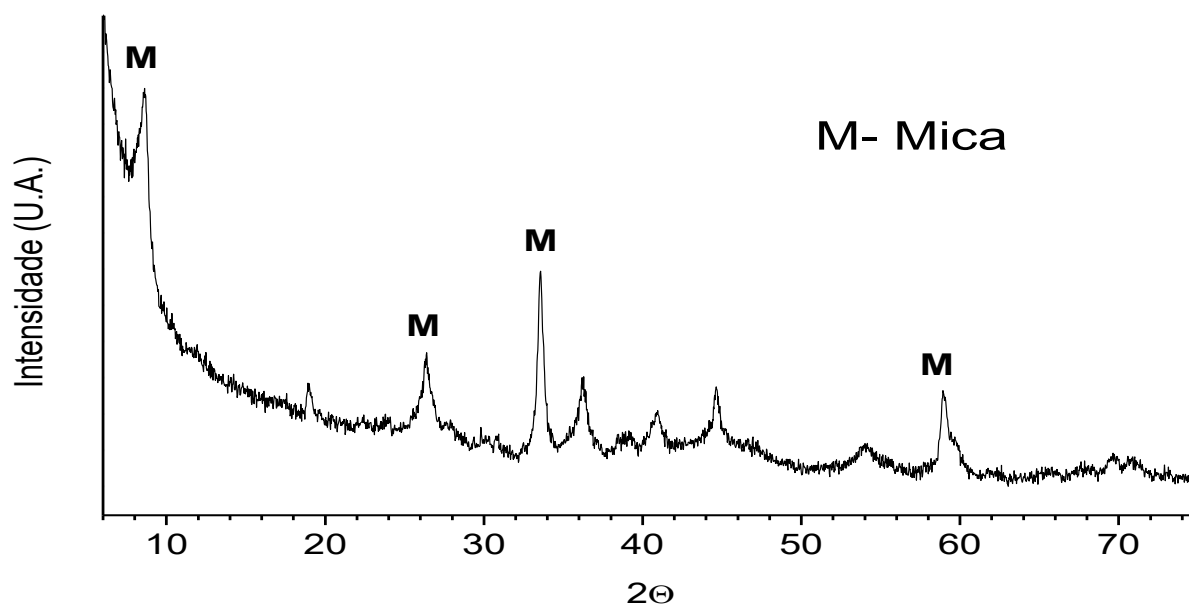
As Figuras 16 e 17 mostram os difratogramas do rejeito de caulim calcinado e sintetizado a 160 °C por 24 e 48 horas respectivamente. Os picos que surgem seguem padrão semelhante aos picos apresentados nas figuras 13 e 14, com picos em  $2\theta = 8,69^\circ$  (10, 16 Å),  $26,53^\circ$  (3,35Å) e  $33,67^\circ$  (2,65 Å), se mostrando mais evidentes e mais bem definidos que as amostras sintetizadas a 150 °C.

Figura 16 - Difração de raios X do rejeito do caulim calcinado sintetizado a 160 °C por 24 horas.



Fonte: Autoria própria, 2019.

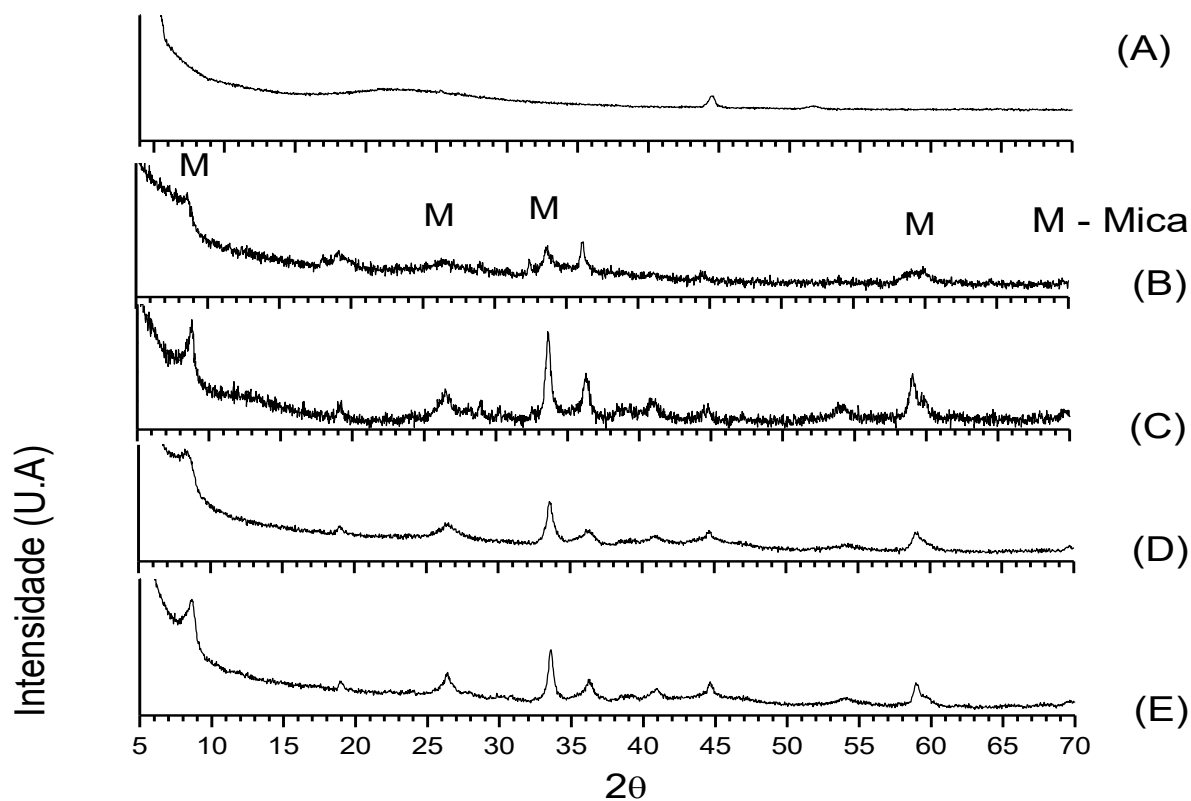
Figura 17 - Difração de raios X do rejeito do caulim calcinado sintetizado a 160 °C por 48 horas.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Foi feita uma comparação entre as 4 amostras provenientes de metacaulim, representadas pela Figura 18, a seguir:

Figura 18 - Difratoograma comparativo entre as amostras sintetizadas provenientes do caulim calcinado: (A) Metacaulim, (B) MCA24, (C) MCA48, (D) MCB24, (E) MCB48.

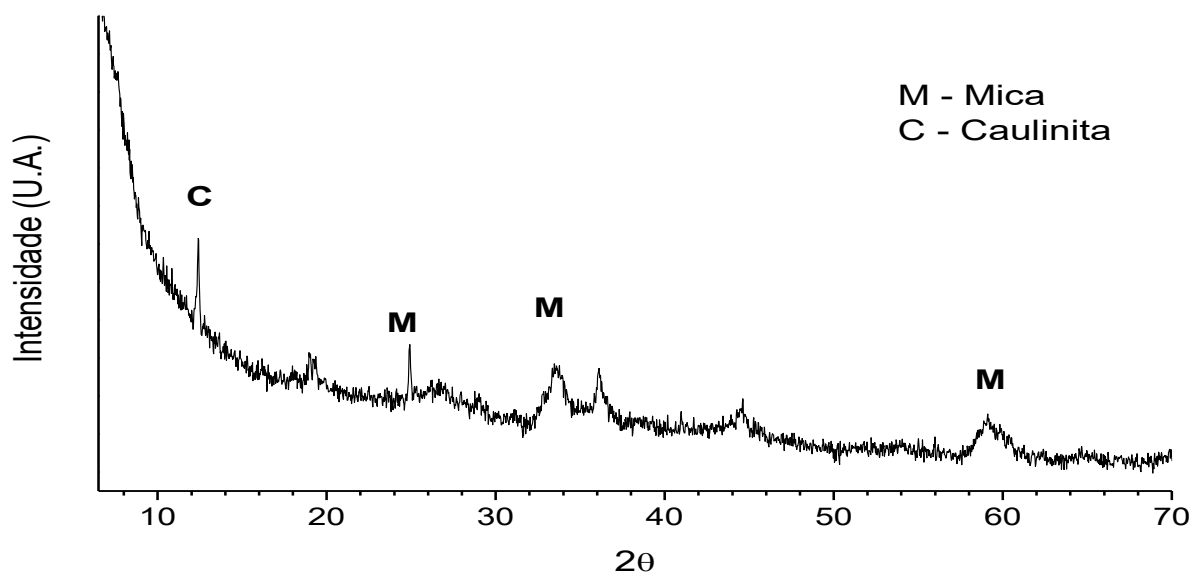


Autor: Aatoria Própria, 2019.

De acordo com a análise da Figura 18, é evidente a transformação do padrão difratométrico das amostras em relação ao metacaulim. É importante ressaltar que todas as amostras sintéticas apresentadas acima apresentam picos nas mesmas regiões  $2\theta = 8,69^\circ$  (10, 16 Å),  $26,08^\circ$  (3,54Å) e  $33,63^\circ$  (2,66 Å), em que se mostram mais evidentes e cristalinos na amostra MCB48.

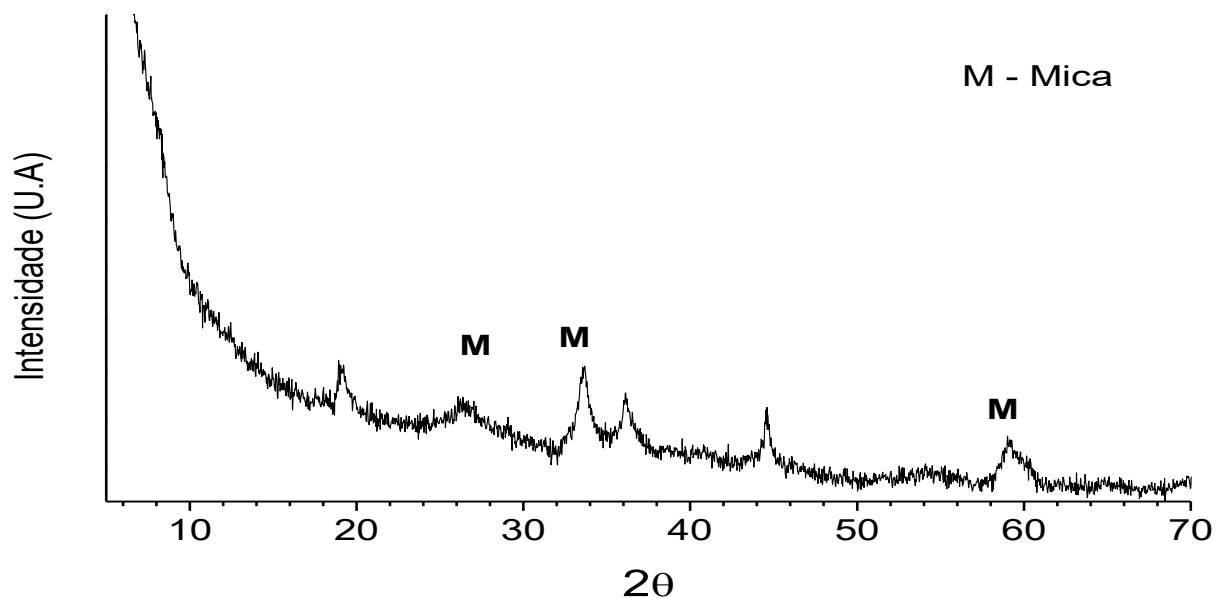
As Figuras 19 e 20 mostram os difratogramas das amostras sintetizadas a  $150^\circ\text{C}$  por 24 e 48 horas respectivamente a partir de caulim “*in natura*”. Os picos que surgem seguem padrão semelhante aos picos apresentados nas demais figuras, com picos em  $2\theta = 25,08^\circ$  (3,54Å) e  $33,86^\circ$  (2,66 Å).

Figura 19 - Difratoograma do Rejeito de in natura sintetizado a 150 °C por 24h.



Fonte: Autoria Própria, 2019.

Figura 20 - Difratoograma do Rejeito de in natura sintetizado a 150 °C por 48h.

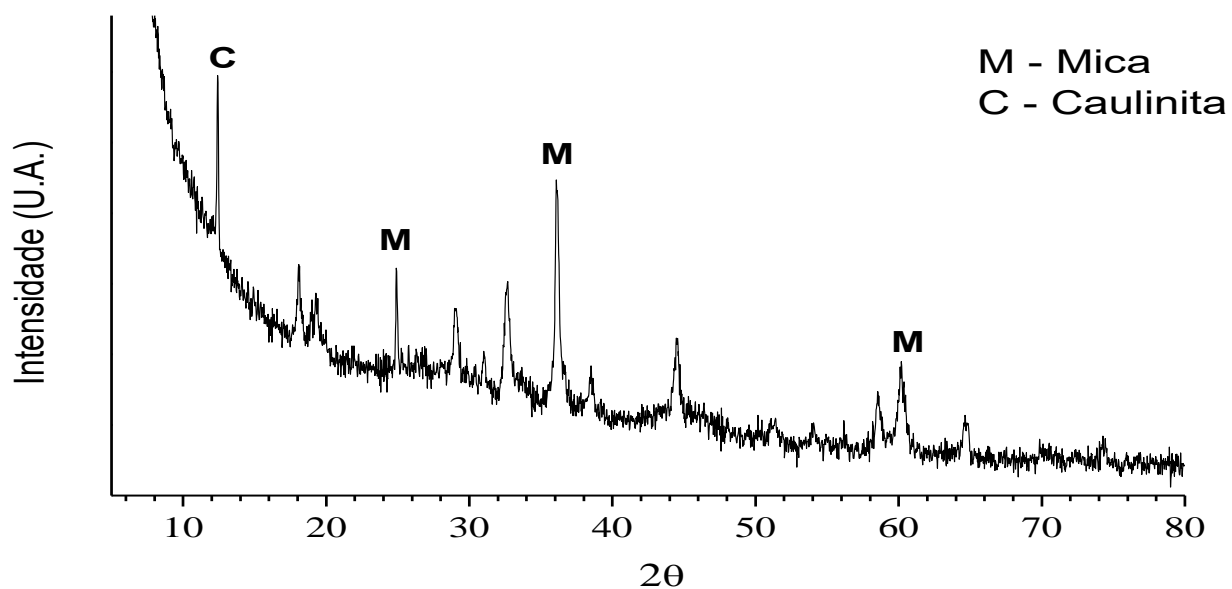


Fonte: Autoria Própria, 2019.

A Figura 21 e 22 mostram os difratogramas das amostras sintetizadas a partir do rejeito de caulim “in natura” a 160 °C por 24 e 48h. Nota-se também um padrão difratométrico similar às demais amostras sintetizadas, mostrando inclusive o pico característico da fase mineral de mica (região  $2\theta=9^\circ$ ) na amostra sintetizada a 48

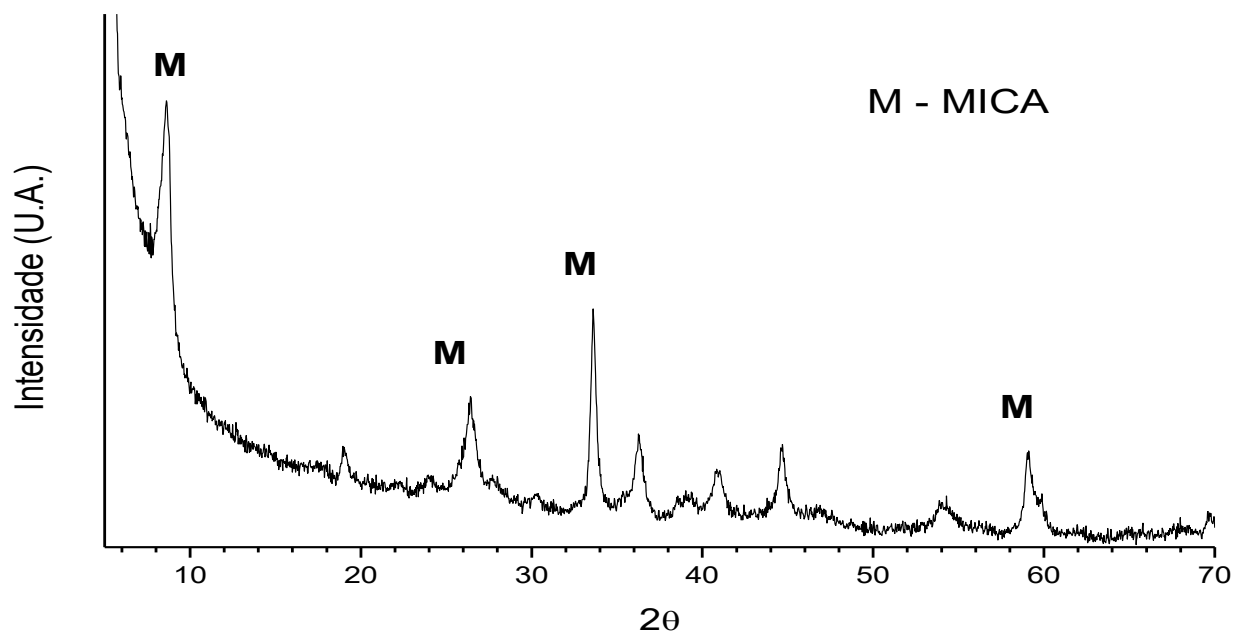
horas, já na amostra sintetizada a 24 horas o mesmo pico não se mostra evidente, podendo estar relacionado à falta de ativação térmica do material de partida.

Figura 21 - Difratograma do Rejeito de “*in natura*” sintetizado a 160 °C por 24h.



Fonte: Autoria própria, 2019.

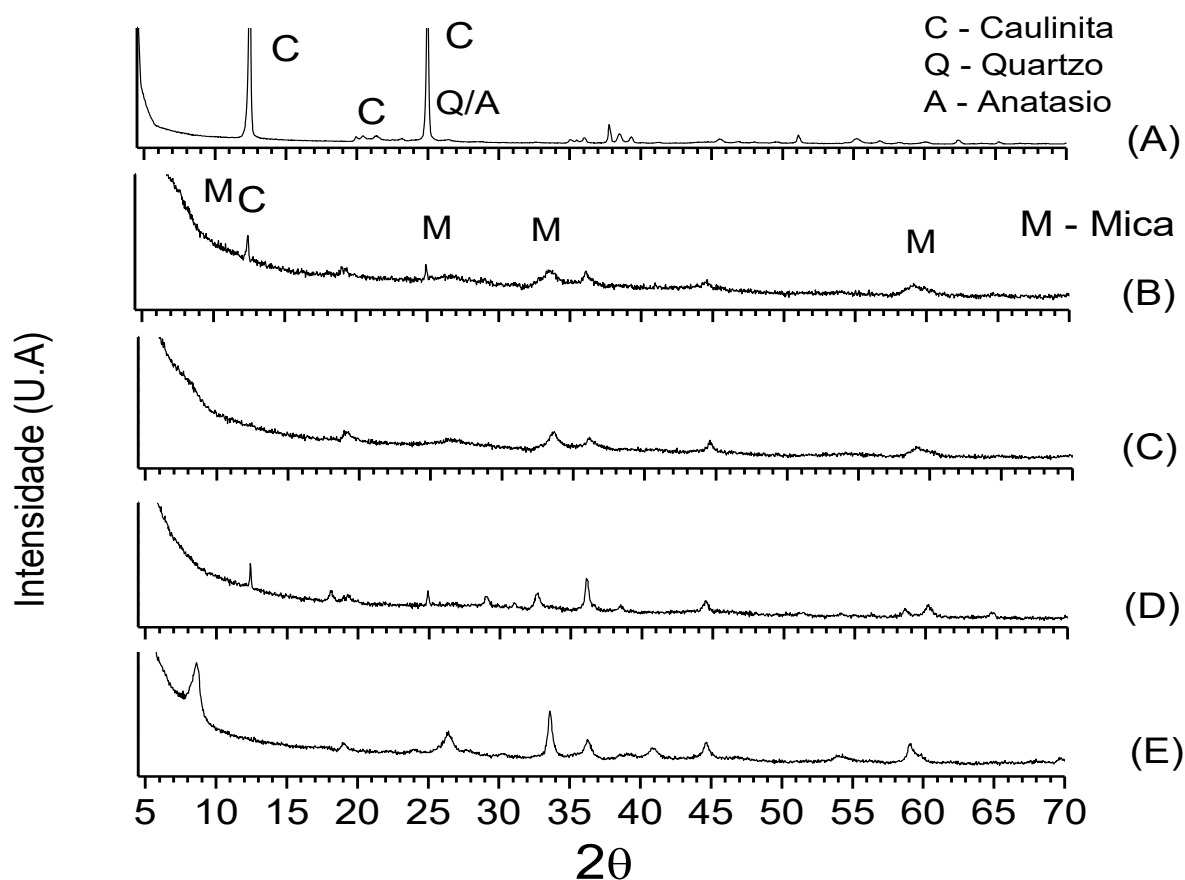
Figura 22 - Difratoograma do Rejeito de caulim "in natura" sintetizado a 160 °C por 48h.



Fonte: Autoria própria, 2019.

A fim de entender melhor os resultados foi feita uma comparação entre as 4 amostras provenientes de caulim "in natura", representadas pela Figura 23, a seguir:

Figura 23 - Difratoograma comparativo entre as amostras sintetizadas provenientes do caulim calcinado: (A) Caulinita. (B) MIA24, (C) MIA48, (D) MIB24, (E) MIB48



Fonte: Autoria Própria, 2019.

De acordo com a Figura 23, apenas a amostra MIB48 apresentou o pico em  $2\theta = 8,69^\circ$  ( $10,16 \text{ \AA}$ ) que é característico das micas, no entanto, o restante dos picos da difração se assemelha com as demais amostras. Tal dificuldade de cristalização da fase mineral micácea pode estar ligada à falta de ativação térmica. Além disso, reflexões basais características da caulinita em  $2\theta = 12,45^\circ$  ( $7,11 \text{ \AA}$ ) estão presentes ainda nas amostras MIA24 e MIB24, pode estar relacionado à uma fase intermediária na conversão de caulinita para mica, o que pode indicar que com o material sendo sintetizado sem calcinação necessita de um tempo e temperaturas maiores para concluir o processo de forma mais eficaz.

As Figuras anteriores apresentam as curvas de difração dos produtos obtidos após o processo de síntese. Observa-se nestas a formação de mica através de reflexões em cerca de  $2\theta = 8,4^\circ$  ( $10,4 \text{ \AA}$ );  $18,9^\circ$  ( $4,68 \text{ \AA}$ );  $26,4^\circ$  ( $3,37 \text{ \AA}$ ); e  $36,2^\circ$  ( $2,48 \text{ \AA}$ ) as quais são concordantes com os picos listados em (MELO, 2005; CHOI, *et al*,

2009; COSTA, MEXIAS, GOMES, 2010). Os difratogramas mostram ainda outros picos, evidenciando o possível surgimento de outras fases minerais.

As Figuras 24a (150 °C com metacaulim), 24b (160 °C com metacaulim) e 24c (160 °C com caulim “*in natura*”) mostram os comparativos da influência do tempo no rendimento do processo de síntese entre as amostras sintetizadas.

Figura 24 - Difratograma comparativo da variável tempo na síntese: (a) 150 °C com metacaulim, (b) 160 °C com metacaulim, (c) 160 °C com caulim “*in natura*”.

(Continua)

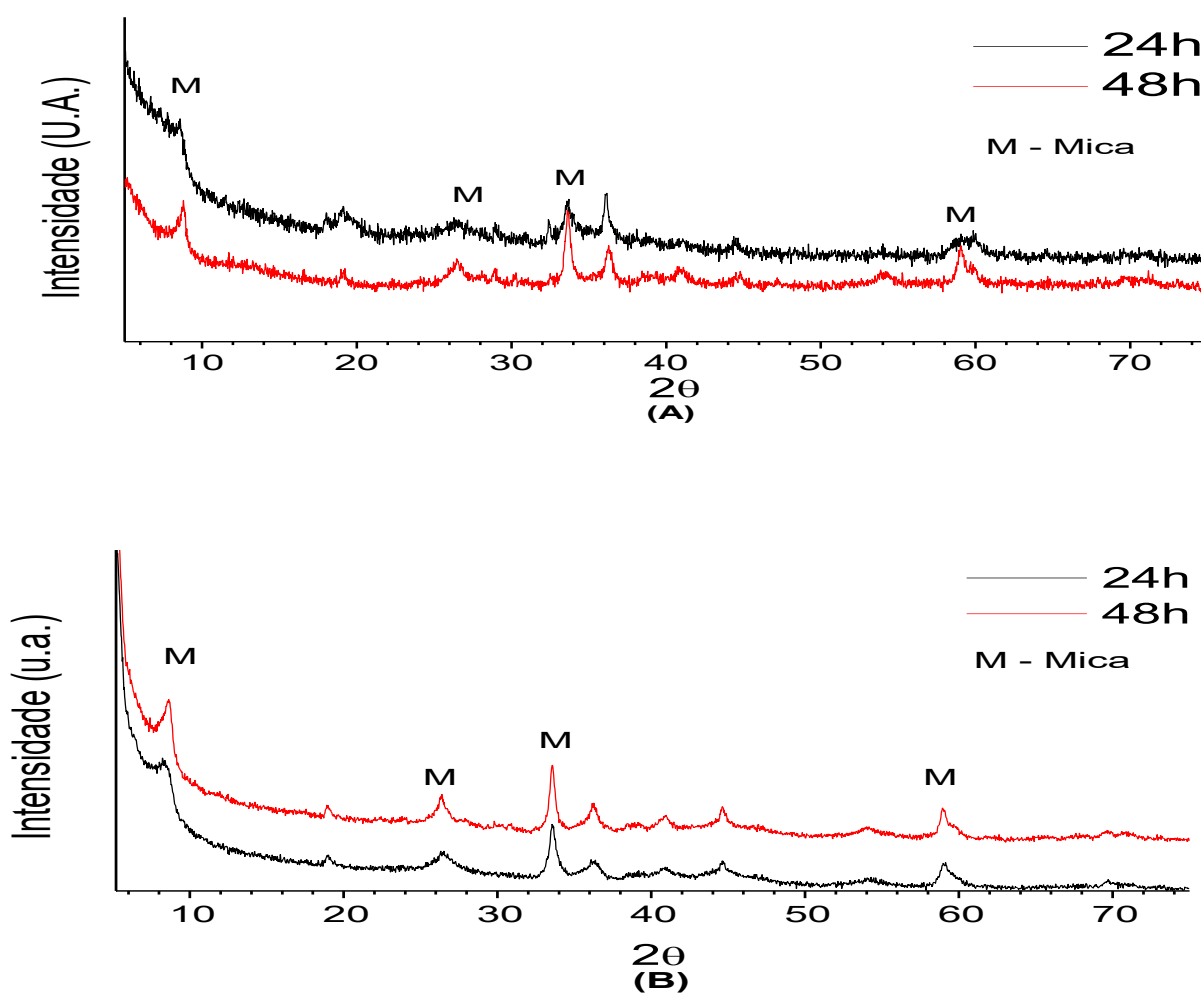
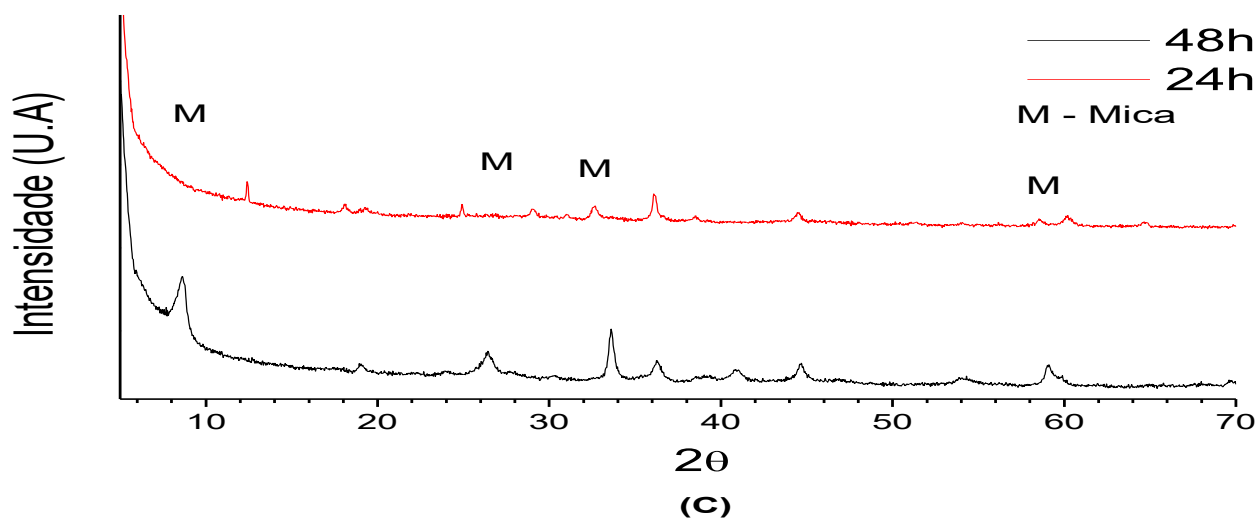


Figura 25 - Difratoograma comparativo da variável tempo na síntese: (a) 150 °C com metacaulim, (b) 160 °C com metacaulim, (c) 160 °C com caulim "in natura".

(Continuação)



Fonte: Autoria própria, 2019.

As Figuras 25a (24 horas com metacaulim) e 25 (48 horas com metacaulim) mostram os comparativos da influência da temperatura no rendimento do processo de síntese entre as amostras sintetizadas.

Figura 26 - Difratoograma comparativo da variável Temperatura na síntese: (a) 24 horas com metacaulim, (b) 48 horas com metacaulim.

(Continua)

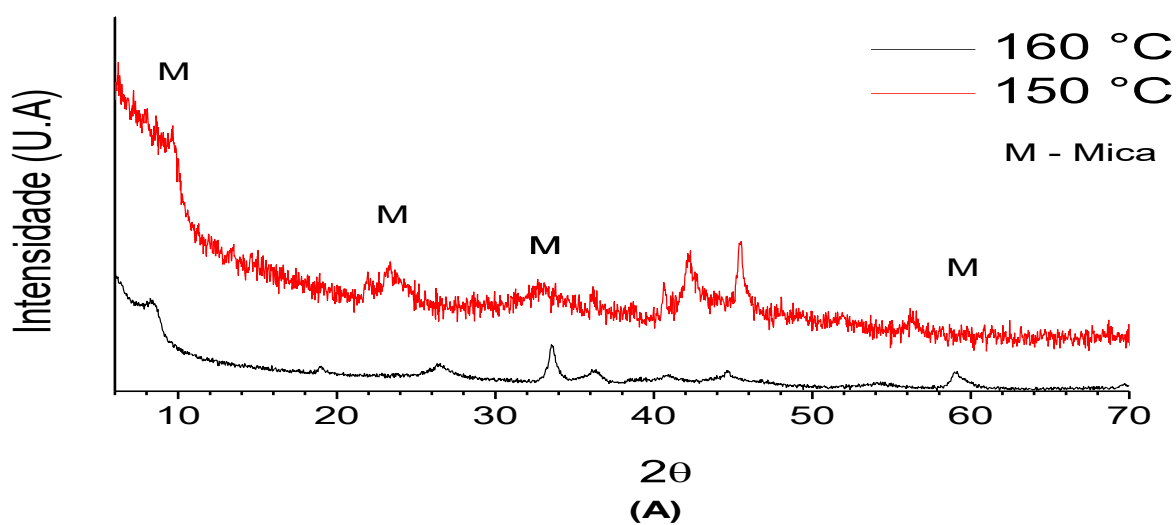
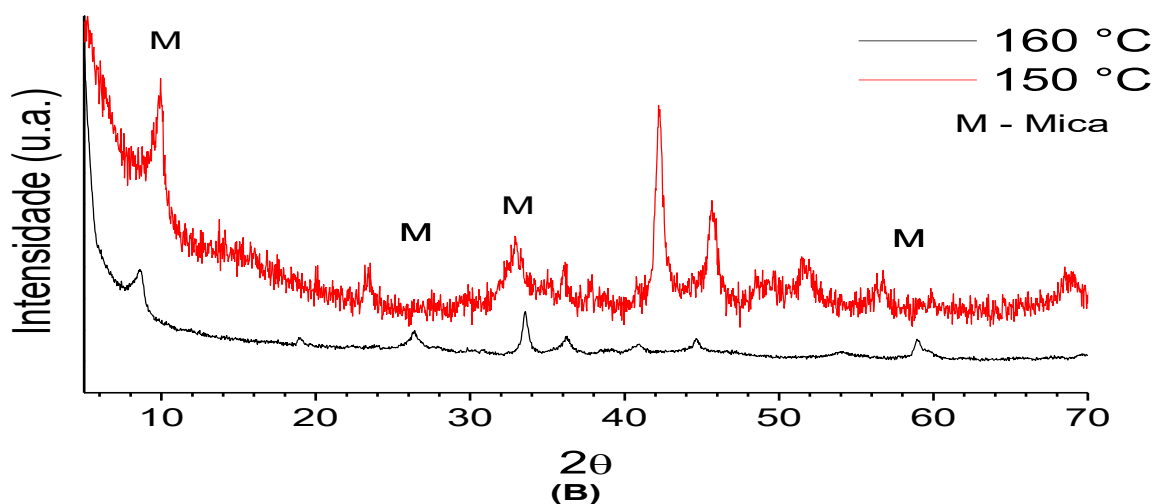


Figura 27 - Difratoograma comparativo da variável Temperatura na síntese: (a) 24 horas com metacaulim, (b) 48 horas com metacaulim.

(Continuação)



Fonte: Autoria própria, 2019.

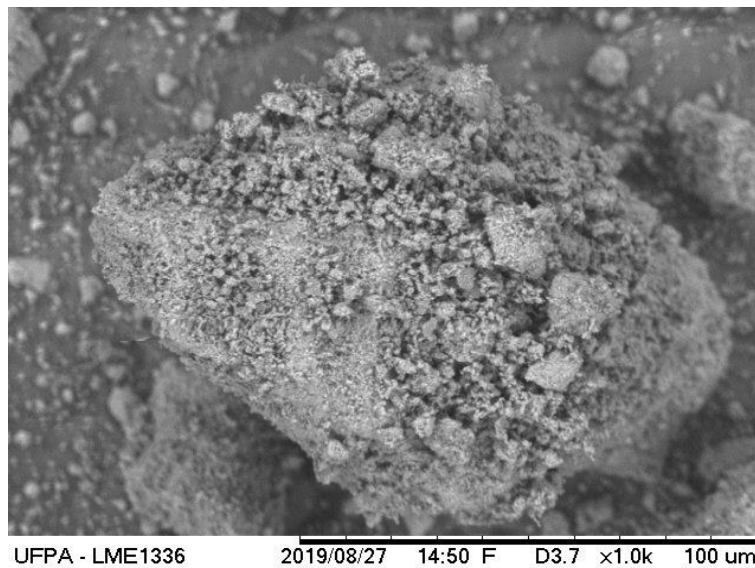
A análise dos difratogramas permitem concluir que as variáveis tempo e temperatura influenciam positivamente na formação das novas fases minerais. Principalmente no que diz respeito à cristalização do argilomonal micáceo. As amostras apresentam um padrão bem próximos em relação aos picos apresentados. Algumas amostras com tempo e temperaturas inferiores demonstram resultados melhores, isso pode se dar por um possível vazamento das outras amostras na etapa de síntese.

### 5.3 Análise Morfológica do Material Sintetizado

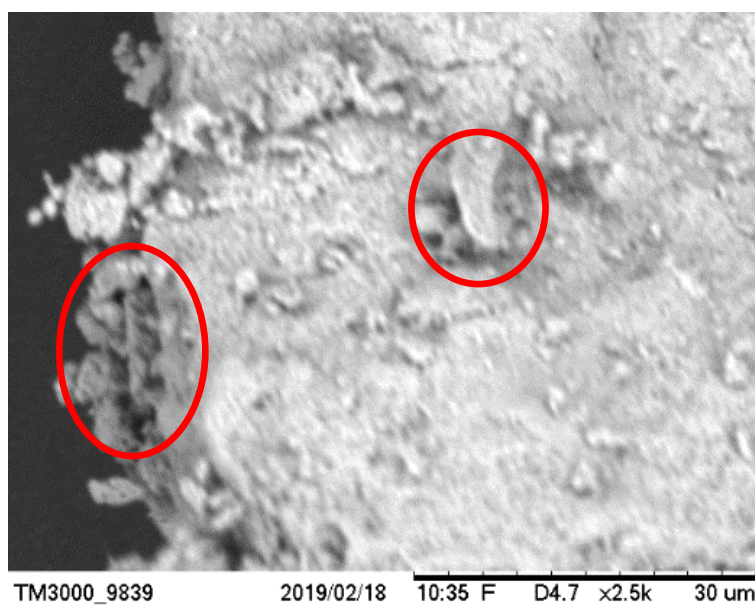
Na Figura 26 são apresentadas as fotomicrografias de MEV das amostras sintetizadas a partir de metacaulim a 150 °C por 24 (Figura 26a) e 48 horas (Figura 26b), a 160 °C por 24 (Figura 26c) e 48 horas (Figura 26d) e a partir de rejeito de caulim “In Natura” a 150 °C por 24 (Figura 26e) e 48 (Figura 26f) horas e a 160 °C por 24 (Figura 26g) e por 48 (Figura 26h) horas.

Figura 28 - Fotomicrografias dos Produtos de síntese: (a) MCA24, (b) MCA48, (c) MCB24, (d) MCB48, (e) MIA24, (f) MIA48, (g) MIB24, (h) MIB48.

(Continua)



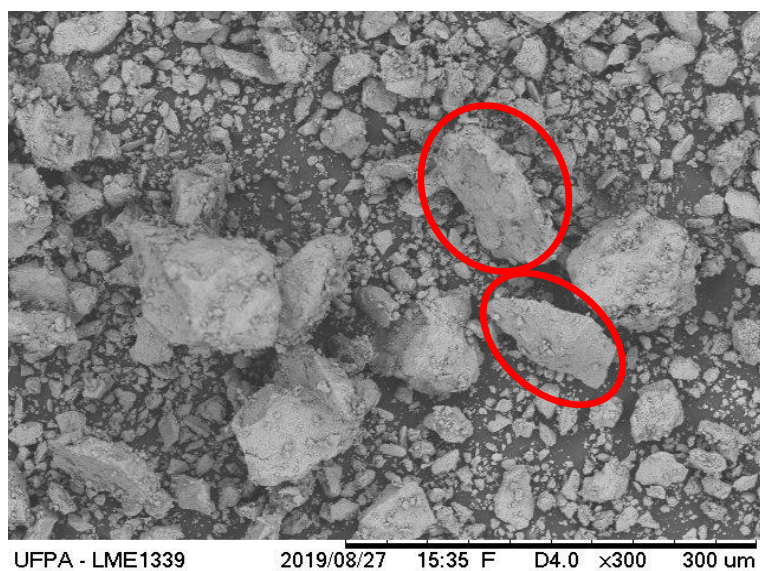
(a)



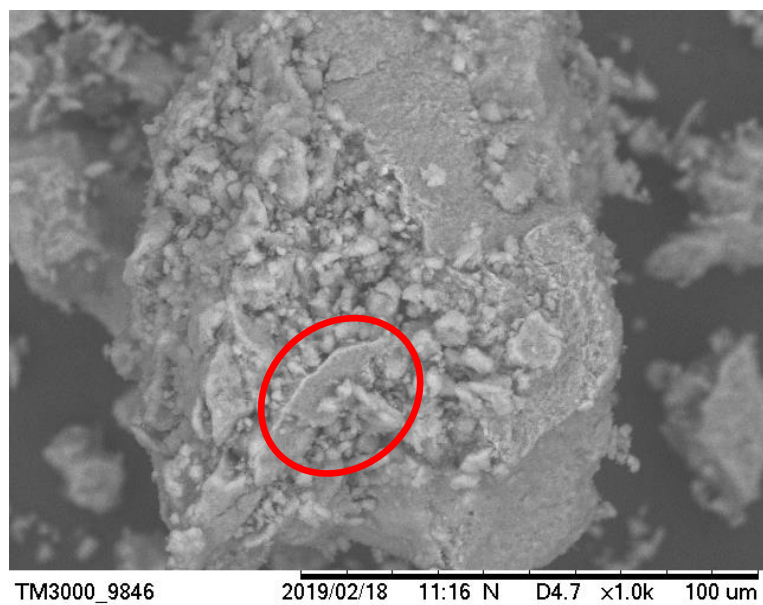
(b)

Figura 29 - Fotomicrografias dos Produtos de síntese: (a) MCA24, (b) MCA48, (c) MCB24, (d) MCB48, (e) MIA24, (f) MIA48, (g) MIB24, (h) MIB48.

(Continuação)



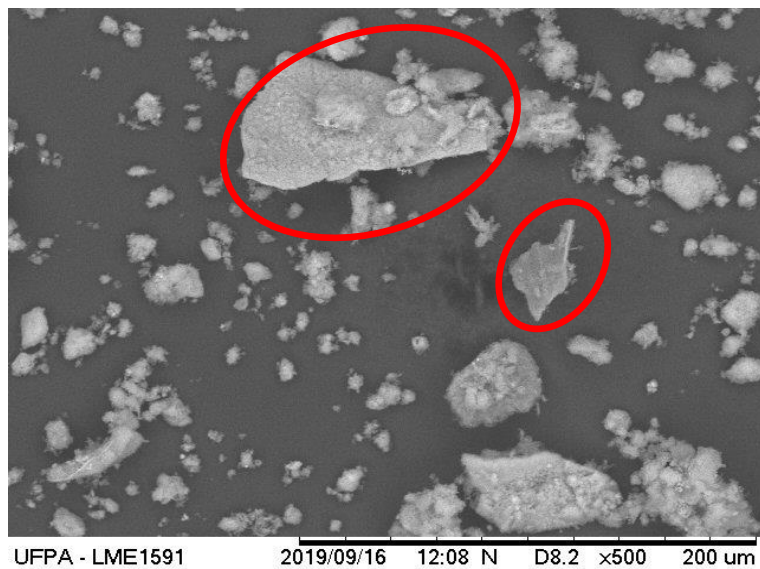
(c)



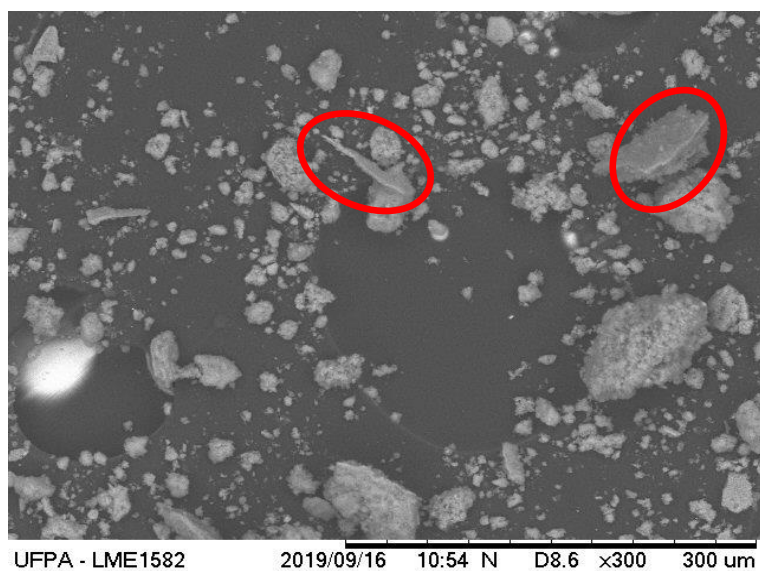
(d)

Figura 30 - Fotomicrografias dos Produtos de síntese: (a) MCA24, (b) MCA48, (c) MCB24, (d) MCB48, (e) MIA24, (f) MIA48, (g) MIB24, (h) MIB48.

(Continuação)



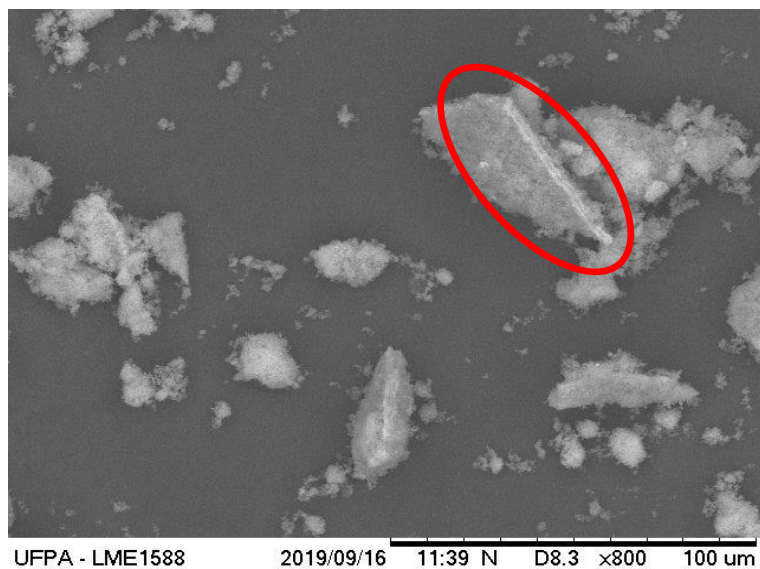
(e)



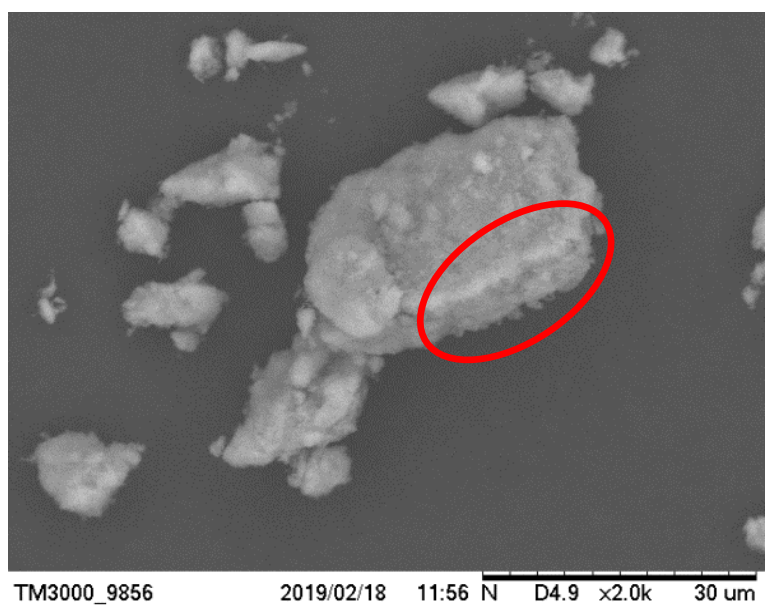
(f)

Figura 31 - Fotomicrografias dos Produtos de síntese: (a) MCA24, (b) MCA48, (c) MCB24, (d) MCB48, (e) MIA24, (f) MIA48, (g) MIB24, (h) MIB48.

(Conclusão)



(g)



(h)

Fonte: Autoria própria, 2019.

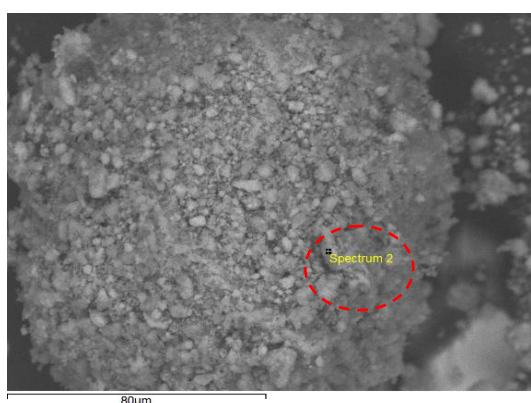
As imagens de MEV mostram a morfologia do material já sintetizado, apresentando principalmente nas bordas dos grãos a formação de estrutura

organizada em lamelas, apresentando um comportamento similar a resultados encontrados por outros autores (SENA, 2007; JIA, CHEN, ZHANG, 2013) sugerindo a formação de estruturas típicas de argilas do grupo das micas. Nota-se a formação de uma morfologia lamelar principalmente em MCB48, MIA24 e MIA48.

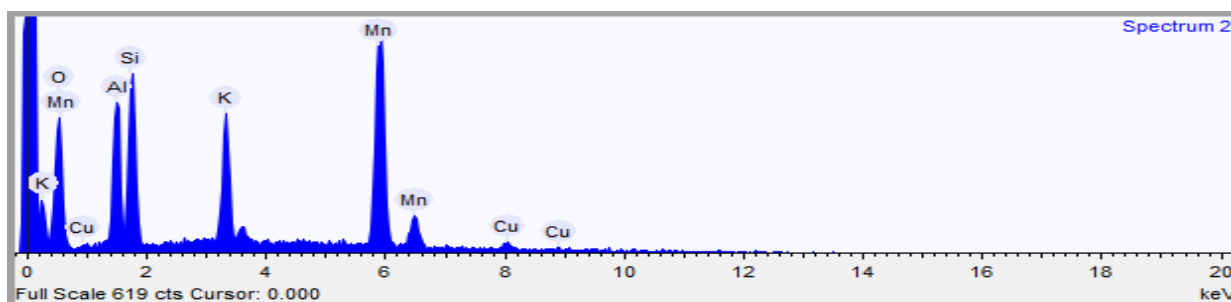
A Figura 27 a seguir, mostra os espectros de EDS junto a seus percentuais em massa das amostras sintetizadas a partir de metacaulim a 150 °C (Figura 26a) e 160 °C (Figura 26b) por 24 horas e da amostra sintetizada a partir de caulim “In Natura” a 160 °C (Figura 26c) por 48 horas.

Figura 32 - Espectros de EDS das amostras sintetizadas: (a) MCA24, (b) MCB24, (c) MIB48.

(Continua)



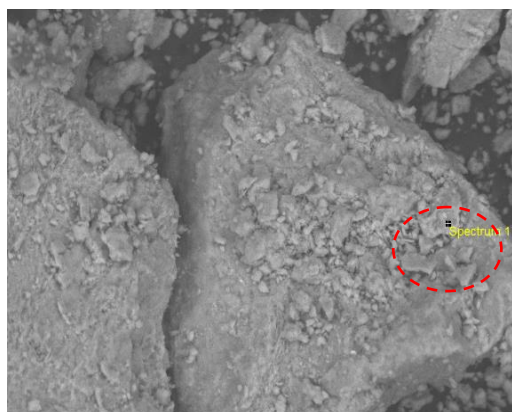
Elemento	Massa %
Oxigênio	19.968
Alumínio	8.276
Silício	10.098
Potássio	9.236
Manganês	51.246
Cobre	1.176



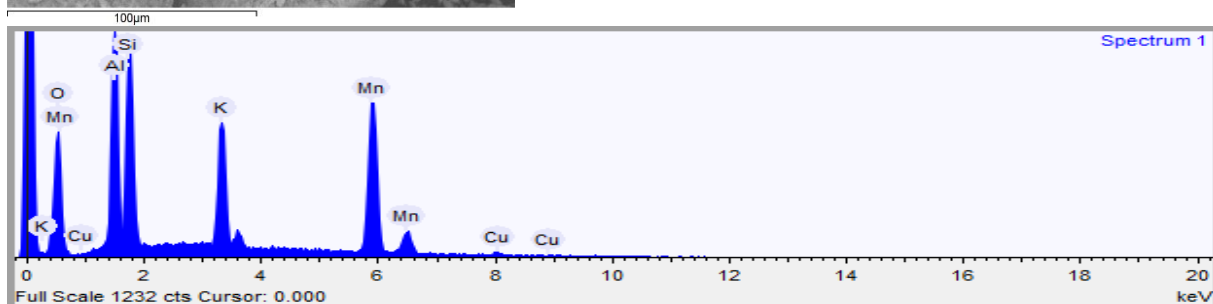
(a)

Figura 33 - Espectros de EDS das amostras sintetizadas: (a) MCA24, (b) MCB24, (c) MIB48.

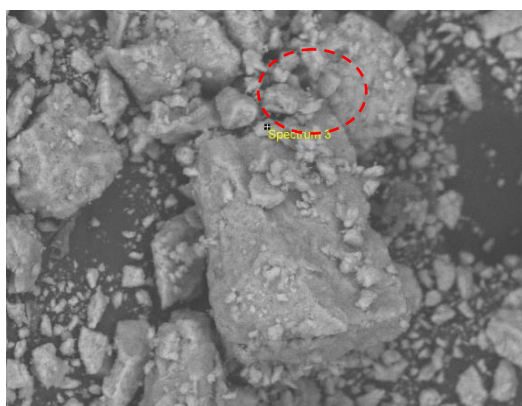
(Continuação)



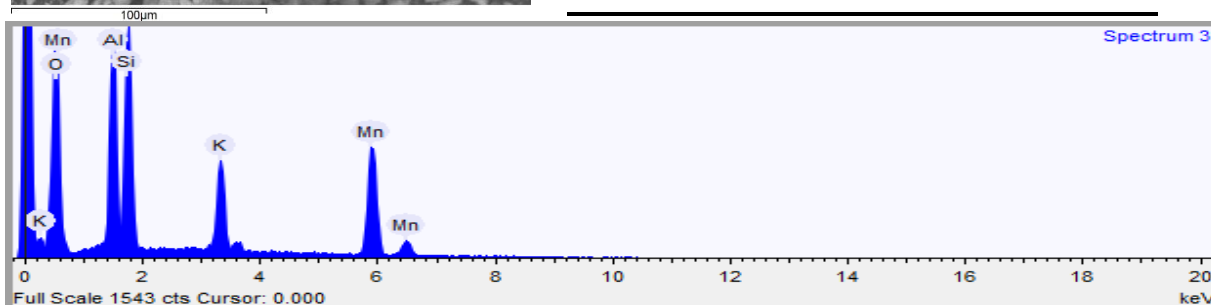
Elemento	Massa %
Oxigênio	22.365
Alumínio	12.404
Silício	13.148
Potássio	10.784
Manganês	41.081
Cobre	0.217



(b)



Elemento	Massa %
Oxigênio	36.900
Alumínio	11.597
Silício	13.911
Potássio	7.951
Manganês	29.640



(c)

Fonte: Autoria própria, 2019.

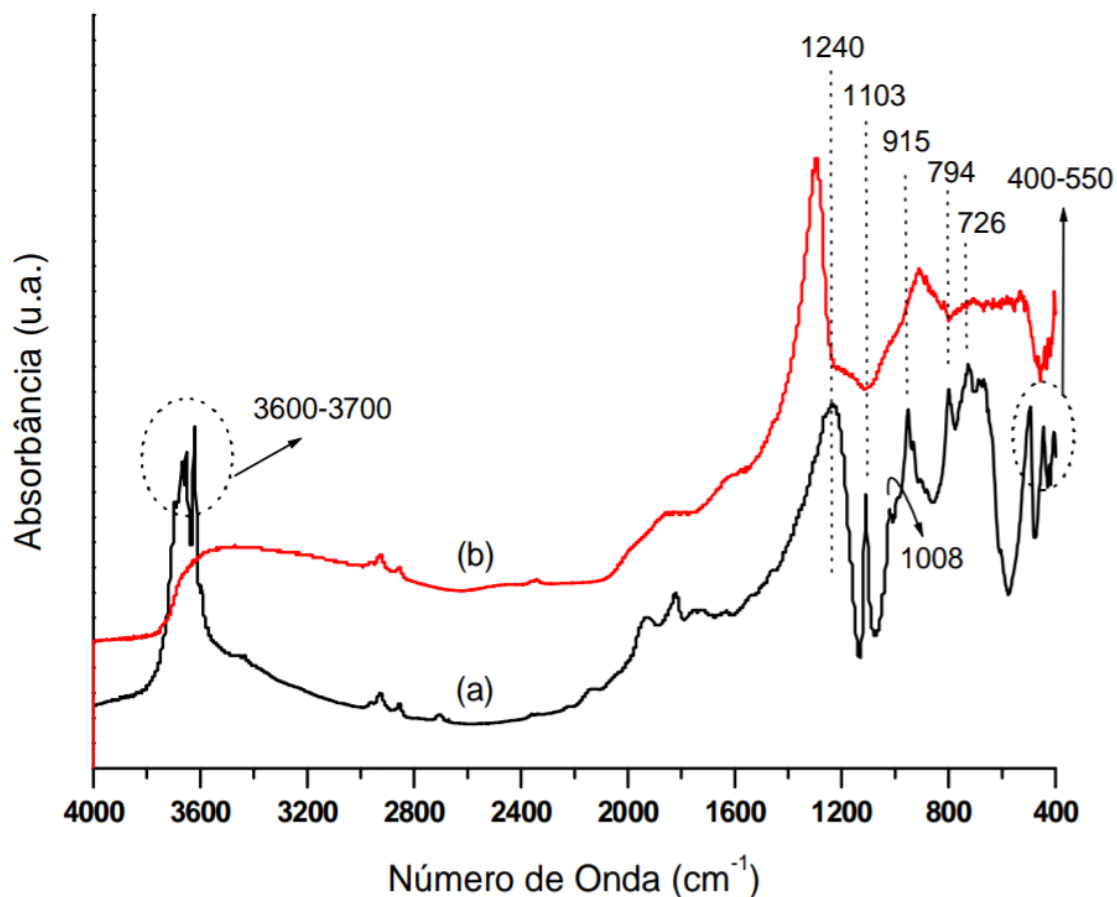
Observa-se nos espectros acima os elementos identificados por microanálise feita por EDS dos produtos de síntese, havendo a confirmação da presença dos elementos oxigênio, alumínio, silício, manganês e potássio, presentes nos reagentes base para a preparação do gel utilizados na síntese. Verificou-se que a amostra apresenta de uma forma qualitativa, pela elevada intensidade do sinal, silício, alumínio, manganês e oxigênio, como constituintes principais. Observa-se ainda que o elemento potássio apresenta sinal elevado, comprovando assim a incorporação deste cátion ao produto sintetizado. Já a presença do cobre se deve ao fato da utilização de uma fita de cobre para a análise de MEV e EDS, sendo assim, pode ser desconsiderado.

Avaliando os percentuais de massa da análise qualitativa de EDS, a amostra MIB48 apresenta mais oxigênio que as demais, essa diferença pode se dar por conta da diferença entre os materiais de partida. Enquanto MCA24 e MCB24 são oriundas do metacaulim, a MIB48 provém da caulinita, que por sua vez apresenta em sua estrutura 2OH que a meta caulinita perde durante a calcinação, explicando assim esse excesso de Oxigênio.

#### **5.4 Ensaio de Espectroscopia no Infravermelho**

A natureza das espécies presentes na amostra do rejeito de caulim encontra-se indicada nas bandas de absorção no infravermelho na Figura 28a e ressaltou a presença de caulinita no material de partida, pois no espectro aparecem três bandas de estiramento características do grupo OH em 3697, 3653 e 3621  $\text{cm}^{-1}$  que são vibrações em posições características para este tipo de argilomineral. Uma banda larga com vários desdobramentos, que estende-se entre 1103 e 1008  $\text{cm}^{-1}$ , refere-se ao modo de deformação da ligação Si-O tanto da caulinita como do quartzo. Uma banda de deformação de amplitude média em torno de 915  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à ligação Al-OH da caulinita, assim como também as bandas desdobradas entre 794 e 726  $\text{cm}^{-1}$  e outras intensas entre 550 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídas à ligação Si-O-Al desta fase mineral (HILDEBRANDO, 2012a).

Figura 34 - Espectros de DRIFTS das amostras (a) rejeito de caulim; (b) rejeito de caulim calcinado.

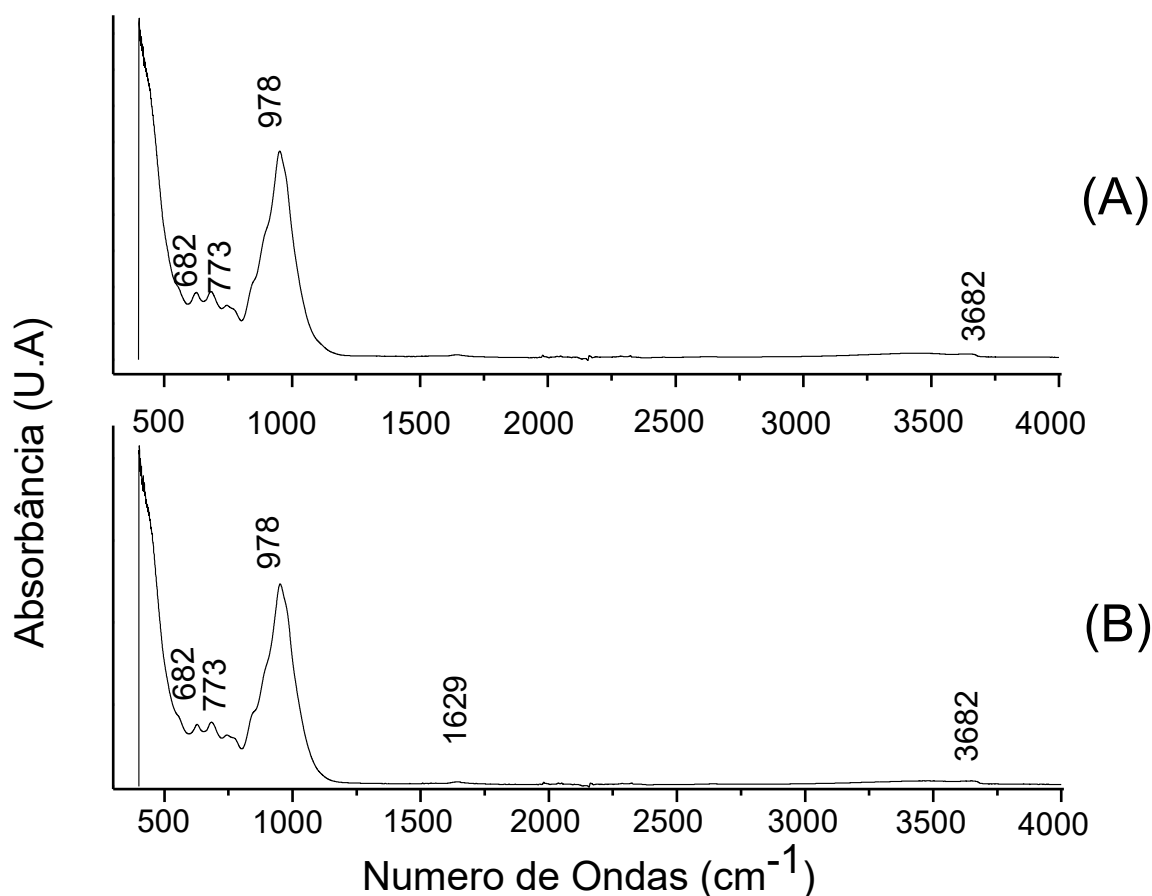


Fonte: HILDEBRANDO, 2012a.

Com relação a ausência das bandas de vibrações na região entre 3600 – 3700 cm<sup>-1</sup> no espectro do rejeito de caulim calcinado (Figura 28b) e o desaparecimento da banda em 915 cm<sup>-1</sup> deve-se à conversão da caulinita em metacaulinita em virtude da perda dos grupos OH da rede cristalina. O surgimento de uma banda próximo de 800 cm<sup>-1</sup> e a ausência da banda em torno de 536 cm<sup>-1</sup> está associado a mudança de coordenação do alumínio passando de Al<sub>3</sub> (octaédrico) para Al<sub>4</sub> (tetraédrico) predominante na metacaulinita (HILDEBRANDO, 2012a, HILDEBRANDO *et al.*, 2012b).

A natureza das espécies presentes nas amostras sintetizadas estão indicadas as bandas de absorção no infravermelho na Figura 29, onde fica evidenciada uma mudança nos padrões de reflexão em relação aos espectros de absorção.

Figura 35 – Espectros de FTIR das amostras sintetizadas: (A) MCB48, (B) MIB48.



Fonte: Autoria própria, 2019.

No que diz respeito às intensidades das bandas de infravermelho é capaz de se fazer uma análise qualitativa revelando que as amostras MCB48 e MIB48 apresentam picos característicos idênticos em 682, 773, 978 e 3682  $\text{cm}^{-1}$ , que são picos semelhantes a picos de argilominerais micáceos, concordantes com a análise realizada em RRUFF, 2019.

As bandas de absorção características que aparecem em 3682 e 1629  $\text{cm}^{-1}$  representam assimetria nas vibrações de alongamento e flexão do grupo -OH, respectivamente, com pico de 1629 aparecendo apenas em MIB48 podendo estar relacionado às hidroxilas do caulim em sua forma “*in natura*”. O pico em 978  $\text{cm}^{-1}$  representa os modos de vibração de flexão devido ao grupamento  $\text{Al}_2\text{OH}$  (NEGM *et al*, 2017).

Com base no espectro de FTIR apresentado na Figura 29, a implementação do método de síntese hidrotermal neste estudo foi bem-sucedida.

## 6 Conclusão

A metodologia adotada mostrou-se adequada para a síntese de material micáceo, evidenciando assim, que é possível sintetizar argilominerais de configuração 2:1 a partir de um argilomineral com a estrutura do tipo 1:1, no caso, a caulinita.

O fator tempo se mostrou importante em relação ao surgimento da nova fase mineral, onde as amostras sintetizadas por mais tempo se apresentavam mais evidentes.

A variável temperatura evidenciou-se relevante quanto a melhora da cristalinidade e também no aumento do rendimento do processo de síntese, proporcionando uma melhor cristalização dessa nova fase mineral.

A ativação térmica não é uma etapa obrigatória para a eficácia na síntese, no entanto o processo catalisa o início da reação, diminuindo o tempo necessário, haja visto que a amostra sintetizada a partir de caulim "*in natura*" apenas conseguiu apresentar o pico característico de mica quando trabalhado por 48h.

O rejeito de caulim mostra-se bastante promissor se utilizado como matéria prima alternativa, abundante na síntese de argilas do grupo das micas.

Com as alterações na metodologia em relação à metodologia base e levando em conta os resultados obtidos, esta pesquisa conseguiu apresentar um ganho do ponto de vista do custo econômico e energético do processo de síntese, tendo em vista a diminuição do tempo de calcinação do rejeito e até a utilização do caulim em sua forma "*in natura*" e o uso de reagente mais acessível.

### 6.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

A fim de encontrar melhores resultados desta pesquisa com relação ao rejeito "*in natura*", algumas das sugestões para possíveis alterações na metodologia são:

- Aumentar o tempo de síntese;
- Aumentar a temperatura de síntese;
- Deixar o gel de síntese passar por etapa de envelhecimento;
- Realizar a síntese com agitação;
- Utilizar outro reagente como fonte de óxido de manganês.

## Referências

ABCERAM. Associação Brasileira De Cerâmica. **Anuário Brasileiro de Cerâmica**. São Paulo: ABC, 2004.

ABCERAM. Associação Brasileira De Cerâmica. **Matérias Primas Naturais**. São Paulo: ABC, 2016.

ANADÃO, P.; HILDEBRANDO, E. A.; PAJOLLI, I. L. R.; OLIVEIRA PEREIRA, K. R.; WIEBECK, H.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Montmorillonite/carbon nanocomposites prepared from sucrose for catalytic applications. **Appl. Clay. Sci.** 53, p. 288-296, 2011.

ANDREIUX, P., PETIT, S. Hydrothermal synthesis of dioctahedral smectites: The Al-Fe<sup>3+</sup> chemical series: Part I: Influence of experimental conditions. **Appl. Clay Sci.** v. 48, n. 1-2, p. 5-17, 2010.

ANJOS, C. M., NEVES, G. A. Utilização do resíduo de caulim para a produção de blocos solo-cal. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**. v. 6, n. 2, p. 91-96, 2011.

BARRER, R. M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. **Clay Minerals**, v. 18, p. 23-226, 1983.

BERGAYA, F., LAGALY, G. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), **Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science**, vol. 1. Amsterdam, Elsevier, p. 1-18, 2006.

BONFIM, L. EXPLORATION TECHNOLOGY: THE USE OF CLAY IN PROCESSES ADSORPTION. **Anais SIMTEC**. vol. 1, n. 1, p. 581-591, 2013.

BRITO, G. F., OLIVEIRA, A. D., ARAÚJO, E. M., MELO, T. J. A., BARBOSA, R., ITO, E. N. Nanocompósitos de polietileno/argila bentonita nacional: influência da argila e do agente compatibilizante PE-g-MA nas propriedades mecânicas e de inflamabilidade. **Polímeros Ciência e Tecnologia**. v.18, n. 2, p. 170-177, 2008.

CABRAL, E. IMPACTOS AMBIENTAIS: Uma Abordagem das Atividades de Beneficiamento de Caulim na Região Borborema/Seridó na Paraíba **Enciclopédia Biosfera**, vol.5, n.8, 2009.

CALLISTER. J. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ed. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos. 2002. 589p.

CETEM. **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. 2ed. Rio de Janeiro, LUZ e LINS, 2008. 991p.

CHOI, J., KOMARNENI, S., GROVER, K., KATSUKI, H., PARK, M. Hydrothermal synthesis of Mn-mica. **Applied Clay Science**. v. 46, p. 69-72, 2009.

CIUCCIO, R. Comparative analysis properties of ceramics advanced applications in implantology. **Innov. Implant. J., Biomater. Esthet. (Online)**. vol.5, n.1, 2010.

CIVIDATTI, Luciana Natália, *et al.* Estudo da Influência do Tempo de Síntese na Obtenção de Hidroxiapatita por Hidrotermal/micro-ondas. **Orbital**. V.6, n. 1, 2014.

COELHO, A. Special clays: what they are, characterization and properties. **Quím. Nova**. vol.30, n.1. 2007.

COSTA, J. A.; MEXIAS, A. S., GOMES, M. E. B. Caracterização dos Argilominerais Usados em Matéria-Prima Cerâmica, da Formação Rio do Rasto, Bacia do Paraná, no Município Turvo, SC. **Cerâmica**. Vol.56, n.340, 2010.

CUADROS, J., LINARES, L. Experimental kinetic study of the smectite-to-illite transformation. **Geochim. Cosmochim. Acta**. V. 60 N. 3, P. 439–453, 1996.

CUI, M. Q.; CHEN, K.; ZHAO, J.; SUN; L. J.; XI, S. B.; YAN, F. Performance of a polarizer using synthetic mica crystal in the 12–25 nm wavelength range. **Chinese Physics C**. v. 35, n. 5, p. 509-513, 2011.

DANA; H. **Manual de Mineralogia** – v. 2, Editora da Universidade de São Paulo, 1959, 642p.

DEMAZEAU, G. *Solvothermal Processes: A Route to the Stabilization of New Materials*, J. **Mater. Chem.**, v. 9, p. 15–18, 1999.

DOS SANTOS, S. C. A.; ROCHA JÚNIOR, C. A. F.; DA SILVA, L. N.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; Caulins amazônicos: possíveis materiais de referência. **Cerâmica**. v. 59, n. 351, 2013.

ERNST, W.G. **Minerais e Rochas**, Editora Edgard Blücher, 1971, 163p.

FENG, S.; XU, R.; New Materials in Hydrothermal Synthesis. **Acc. Chem. Res.** v. 3, p. 239-27, 2001.

GARDOLINSKI, J. E; FILHO, H. P. M; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v.26, n. 1, p. 30-35, 2003.

GOMES, C.F. **Argilas: o que são e para que servem**. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1998.

HANID, N. A.; WAHIT, M. U.; GUO, Q. Effect of Mica Content on Mechanical Properties of Regenerated Cellulose Nanocomposites via Ionic Liquids. **Advanced Materials Research**, v.1112, pp 393-396, 2015.

HEPBURN, D.M.; KEMP, I.J; SHIELDS, A.J. **Mica**. IEEE Electrical Insulation Magazine, x Vol.16, n. 5, p.19-24, 2000.

HILDEBRANDO, E. A. **SÍNTESE DE ZEÓLITA DO TIPO FAUJASITA UTILIZANDO REJEITO E CAULIM DA AMAZÔNIA COMO FONTE DE SÍLÍCIO E ALUMÍNIO: APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE.** 2012. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012a.

HILDEBRANDO, E. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. **Cerâmica**. N. 58, p. 453-458, 2012b.

HILDEBRANDO, E. A.; SILVA-VALENZUELA, M. G.; NEVES, R. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Síntese e caracterização de argila esmectita Zn-estevensita. **Cerâmica**. N. 354, v. 60, 2014.

JIA, Z.; CHEN, S.; ZHANG, J. Preparation and properties of polydimethylsiloxane-mica composites. **Journal of Applied Polymer Science**. v.127, n. 4, p.3017-3025, 2013.

KLOPROGGE, J.T. Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: a review. **J. Porous Mater**. v. 5, n. 1, p. 5-41, 1998.

KLOPROGGE, J.T., FROST, R.L. An infrared emission spectroscopic study of synthetic and natural pyrophyllite. **Neues Jahrb. Mineral. Monatsh**. v. 2, p. 62–74, 1999.

KOMARNENI, S., PIDUGU, R., AONETTE, J.E. Synthesis of Na-4 mica from metakaolinite and MgO: characterization and Sr uptake kinetics. **Journal of Materials Chemistry**. v. 8, p. 205–208, 1998.

LANTENOIS, S.; CHAMPALLIER, R.; BÉNY, J. M.; MULLER, F. Hydrothermal synthesis and characterization of dioctahedral smectites: A montmorillonites series. **Appl. Clay Sci**. n. 38, p. 165-178, 2008.

LI, Y., SHIMIZU, H. Co-continuous Polyamide 6 (PA6)/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) nanocomposites. **Macromolecular Rapid Communications**. v. 26, n. 9, p. 710-715, 2005.

LUZ, A. B.; COSTA, L. N. S.; CHAVES, A. P. **Aspectos de alguns redutores usados no alvejamento de caulins.** In: XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Rio de Janeiro, vol. 1, p. 163-179, 1995.

LUZ, A. B.; MIDDEA, A. **Purificação de kaolin por floculação seletiva.** In: Anais do XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Florianópolis, 15-18 de junho (2004a).

LUZ, A. B.; MIDDEA, A. Purification of kaolin by selective flocculation. In: 5th UBC-McGill Bi-Annual International Symposium on Fundamentals of Mineral Processing-Particle Size Enlargement in Mineral Processing, **Hamilton Ontario**, Canada, August, p. 22-25, 2004b.

MAIA, A. A. B. Utilização de Rejeito de Caulim da Amazônia na Síntese de zeólita A. **Cerâmica**. vol.53, p.319-324, 2007.

MELO, V. F. Cinética de liberação de potássio e magnésio pelos minerais da fração argila dos solos do Triângulo Mineiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. Vol.29, n.4, 2005.

MONTE, M. B. M.; CARVALHO, E. A.; FERREIRA, O. e CABO. S. S. **Caulim ADAM**. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil, Editores: João A. Sampaio, Adão B. da Luz e Fernando F. Lins, 398p, CETEM/MCT, p. 9-23, 2001.

MOORE, D.M; REYNOLDS JUNIOR, R.C. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. **Oxford University Press**, New York. 332p. 1989.

NEGM, N. A. *et al.* Heterogeneous catalytic transformation of vegetable oils into biodiesel in one-step reaction using super acidic sulfonated modified mica catalyst. **Journal of Molecular Liquids**, v. 237, p. 38–45, 2017.

OLIVEIRA, A. D., LAROCCA, N. M., Paul, D. R., PESSAN, L. A. (2012). Effects of mixing protocol on the performance of nanocomposites based on polyamide 6/acrylonitrile–butadiene–styrene blends. **Polymer Engineering and Science**. v. 52, n. 9, p. 1909-1919, 2012.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**. v. 54, p. 213-226, 2008.

PARK, S., BYOUN, Y. M., NA, H. G., KIM, M., CHOI, S.-W., JIN, C. Characterization of luminescence properties of exfoliated mica via sonication technique. **Chemical Physics**. v. 22, p. 238-21, 2019.

PINNAVAIA, T. J., BEALL, G. W. **Polymer-Clay Nanocomposites**. John Wiley, 2000, 349p.

REZENDE, M. Use of kaolin waste for the production of cement bricks. **Rev. Esc. Minas**. vol.61 n.3. 2008.

RRUFF. **Muscovite R040108**. Disponível em: <<http://rruff.info/Muscovite/R040108>>. Acesso em: 04 nov. 2019.

SANTOS, V. M. **A Economia do Sudeste Paraense: Evidências das Transformações Estruturais e Desenvolvimento Regional no Brasil: Políticas Estratégicas e Perspectivas**. Brasília: IPEA, 2017.

SANTOS, E.; LIMA, S. Impactos ambientais causados pela extração de caulim no distrito de Juazeirinho (PB). **Rev. Scire**, V. 01, n. 01, 2012.

SENA, S. **MICA E O AGALMATOLITO**. 2019. Disponível em: <[https://www.paintsahow.com.br/artigos/art\\_tec\\_mica.pdf](https://www.paintsahow.com.br/artigos/art_tec_mica.pdf)>. Acesso em: 10 fev. 2019.

SHACKELFORD, James F. **Ciência dos Materiais**. 6 Ed. São Paulo: PEARSON, 2008.

SHARMA, S., KOMARNENI, S. *Synthesis and characterization of synthetic mica-bionanocomposites*. **Applied Clay Science**. v.42, n.3-4, p.553–558, 2009.

SILVA, M. S.; SANTANA, Genilson Pereira; CAULINITA: ESTRUTURA CRISTALINA, TÉCNICAS FÍSICAS DE ESTUDO E ADSORÇÃO. **Scientia Amazonia**, v. 2, n.3, p. 54-70, 2013.

SILVA, R. Potencial Tecnológico das Argilas na Cosmetologia. **Cadernos de Prospecção**. vol.6, n.3, p.267-274, 2013.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de argilas**. São Paulo: Edgard Blücher, 1992, 1975, 1989.

SUCHANEK, W. L. Systematic study of hydrothermal crystallization of zinc oxide (ZnO) nano-sized powders with superior UV attenuation. **J. Crystal Growth**. V. 312, p. 100-108, 2009.

TEIXEIRA NETO, E. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Quim. Nova**. Vol. 32, N. 3, p.809-817, 2009.

VONCKEN, J.H.L., VAN DER EERDEN, A.M.J., JANSEN, J.B.H. Hydrothermal synthesis of a muscovite-like mica with cesium. **Neues Jahrb. Mineral. Monatsh**. V. 1, p. 1–13, 1991.

WU, F.; WANG, M.; SU, Y.; BAO, L.; CHEN, S. A novel method for synthesis of layered  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  as cathode material for lithium-ion battery, **J. Power Sources**. Vol.195, p. 2362-2367, 2010.

XU, X; LIU, W; LI, Y; WANG, Y; YUAN, Q; CHEN, J; MA, R; XIANG, F; WANG, H. Flexible mica films for high-temperature energy storage. **Journal of Materiomics** (2018), doi: 10.1016/j.jmat.2018.04.003.

ZHANG, D.; ZHOU, C.H.; LIN, C.X.; TONG, D.S.; YU, W.H. **Synthesis of clay minerals**. *Applied Clay Science*, Vol.50, n.1, p.1-11, 2010.

ZHOU, C.H., TONG, D.S., BAO, M.H., DU, Z.X., GE, Z.H., LI, X.N. Generation and characterization of catalytic nanocomposite materials of highly isolated iron nanoparticles dispersed in clays. **Top. Catal.** Vol. 39, n. 3-4, p. 213–219, 2006.