



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ANANINDEUA  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**FERNANDA THAMILES DE JESUS SERRÃO**

**ESTUDO VISANDO A APLICAÇÃO DE CAULIM DURO COMO  
MATÉRIA-PRIMA PARA OBTENÇÃO DE MICAS SINTÉTICAS**

Ananindeua, PA  
2019

FERNANDA THAMILES DE JESUS SERRÃO

**ESTUDO VISANDO A APLICAÇÃO DE CAULIM DURO COMO  
MATÉRIA-PRIMA PARA OBTENÇÃO DE MICAS SINTÉTICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Faculdade de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Pará – Campus Ananindeua, como requisito para obtenção do Bacharelado em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Edemarino Araujo Hildebrando.

Ananindeua, PA  
2019

FERNANDA THAMILES DE JESUS SERRÃO

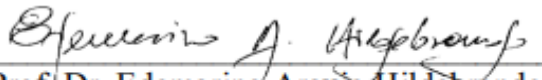
**ESTUDO VISANDO A APLICAÇÃO DE CAULIM DURO COMO  
MATÉRIA-PRIMA PARA OBTENÇÃO DE MICAS SINTÉTICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Faculdade de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Pará – Campus Ananindeua, como requisito para obtenção do Bacharelado em Engenharia de Materiais.

Data da Aprovação: 29/11/2019

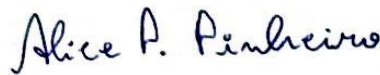
Conceito: EXCELENTE

**BANCA EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Edemarino Araujo Hildebrando  
Orientador – UFPA



\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Kellen Heloizy Garcia Freitas  
Examinador Interno – FEMat/UFPA



\_\_\_\_\_  
Msc. Eng(a). Alice dos Prazeres Pinheiro  
Examinador Externo – PRODERNA/UFPA

Ananindeua, PA  
2019

*Com muita gratidão e carinho à minha família: meus pais  
Ronilson e Cláudia, meus irmãos Renata, Suellen e Vitor e a  
todas as pessoas que contribuíram para o meu crescimento.*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edemarino Araujo Hildebrando, por todo o incentivo, orientação e dedicação; pelo voto de confiança dado a mim e ao nosso trabalho. E por toda a liberdade de trabalho que me proporcionou.

A banca examinadora, Professora Kellen Heloizy Garcia Freitas e a Engenheira Alice dos Prazeres Pinheiro por aceitarem participar da defesa do meu trabalho.

À Universidade Federal do Pará, em especial a Faculdade de Engenharia de Materiais, pela concessão das vias concretas para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Engenharia Química (LEQ) pela disponibilidade da estrutura científica e tecnológica existente, que permitiu a realização de uma boa parte dos trabalhos relativos a esta tese.

Em especial a Laura Brito, Lianne Dias, Jhonny Ramos, Darlan do Rosário, Alice Pinheiro e Deibson Costa, por todo o auxílio e colaboração durante a parte experimental do processo de trabalho.

Aos meus amigos que tive o privilégio de conhecer ao longo da graduação: Alana Duarte, Jéssica Rocha, Anderson Almeida, Geyna de Jesus e Marcelo Matsuura. Agradeço por toda a força e carinho em todos os momentos. Por todas as horas que pude recorrer e compartilhar com vocês, muito obrigada!

Aos meus amigos que tanto adoro: Daheny Coelho, Juliana Moraes, Simone Pinheiro, Gabriella Pinheiro, Heitor Moraes, Zilda Rocha, Nayara Azevedo, Gianfranco Stieven, Jullian Franco, Thiago Freitas e Rafaella Miranda. Muito obrigada pela força e amizade nas horas mais difíceis, e por me mostrar que cada resultado obtido significa uma pequena vitória.

Em especial a Victor Hugo Mafra, por todo carinho, amizade, incentivo e amor. Por nunca limitar esforços em me ajudar e amparar. Obrigada pelo apoio incondicional e por nunca me deixar desistir.

A meus irmãos Renata, Suellen e Vitor por toda a força e atenção que me deram em todos os momentos.

Aos meus pais, Ronilson e Cláudia, por me mostrarem desde cedo a importância dos estudos em nossas vidas. Obrigada por não pouparem em relação ao incentivo do mesmo, e também por me ensinarem que uma caminhada é feita com um passo de cada vez, lembrando sempre que estavam ao meu lado. Eu amo vocês.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Á Deus pela oportunidade de viver e ser feliz.

*“Se não podemos pensar por nós mesmos, se não estamos dispostos a questionar a autoridade, somos apenas massa de manobra nas mãos daqueles que detêm o poder. Mas, se os cidadãos são educados e formam suas próprias opiniões, aqueles que detêm o poder trabalham para nós.*

*Carl Sagan*

## RESUMO

O Brasil é referência na produção de caulim, especialmente na região Amazônica com ênfase no Pará, Amapá e Amazonas. A elevada produção resulta em uma quantidade significativa de rejeitos, que sem um destino adequado pode causar problemas sociais e ambientais. Recentemente, estudos estão sendo elaborados para utilização dos rejeitos industriais, como material de partida na síntese de materiais nanoestruturados. Portanto, o estudo de materiais nanométricos tem ganhado significativa importância, dentre elas os aluminossilicatos do grupo das micas, o estudo desses materiais particulados possui propriedades ligadas ao processo e as condições de síntese. Este trabalho visa utilizar o caulim duro, considerado como estéril e inviável para indústria de papel, avaliando a possibilidade do seu uso como matéria-prima na síntese de filossilicatos do tipo 2:1 do grupo das micas. O material de partida e as fases formadas como produto reacional foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia dispersiva de energia (EDS) e espectroscopia de infravermelho (FTIR). As reações de síntese foram realizadas através do método hidrotérmico, com o gel reacional composto por: caulim duro *in natura*/caulim duro calcinado, hidróxido de potássio e nitrato de manganês, com a utilização de autoclaves a 150 °C e 160 °C em 24 e 48 horas. Os resultados demonstram que com a metodologia desenvolvida é possível obter argilominerais micáceos dentro das condições estudadas de tempo e temperatura, e que o tempo e temperatura de síntese possuem influência no grau de cristalinidade do material.

**PALAVRA CHAVE:** Rejeito. Caulim Duro. Mica.

## ABSTRACT

Brazil is a reference in kaolin production, especially in the Amazon region with emphasis on Pará, Amapá and Amazonas. High production results in a significant amount of industrial waste, which without proper disposal can cause social and environmental problems. Recently, studies are being developed for the use of industrial waste as a starting material in the synthesis of nanostructured materials. Therefore, the study of nanometric materials has gained significant importance, among them the aluminosilicates of the mica group, the study of these particulate materials has properties linked to the process and the conditions of synthesis. This work aims to use kaolin *flint*, considered as sterile and unviable for the paper industry, evaluating the possibility of its use as raw material in the synthesis of type 2: 1 phyllosilicates from the mica group. Starting material and phases formed as reaction product were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and infrared spectroscopy (FTIR). Synthesis reactions were carried out by hydrothermal method, with the reaction gel composed of: kaolin *flint in natura*/kaolin *flint* calcined, potassium hydroxide and manganese nitrate, using autoclaves at 150 ° C and 160 ° C in 24 and 48 hours. The results demonstrate that with the developed methodology it is possible to obtain micaceous clay minerals within the studied conditions of time and temperature, and that the time and temperature of synthesis have influence on the degree of crystallinity of the material.

**KEYWORD:** Industrial Waste. Kaolin *Flint*. Mica.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura das folhas, lamelas e partículas dos argilominerais. ....  | 20 |
| Figura 2 - Adaptação do perfil da seção longitudinal da região do Rio Capim. ....   | 24 |
| Figura 3 - Representação esquemática da estrutura da caulinita (argilomineral 1:1).....   | 25 |
| Figura 4 - Estrutura cristalográfica da caulinita (branco: hidrogênio, vermelho: oxigênio, cinza: alumínio, amarelo: silício). ....     | 26 |
| Figura 5 - Representação da estrutura de argilominerais do tipo 2:1. ....   | 27 |
| Figura 6 - (a) Um arranjo ideal (b) Estrutura com rotação tetraédrica. ....   | 28 |
| Figura 7 - Ilustrações do arranjo atômico dos tetraedros e octaedros de mica.....   | 28 |
| Figura 8 - Processo hidrotérmico utilizando autoclave. ....   | 32 |
| Figura 9 - Fluxograma das etapas de preparação do material de partida. ....   | 34 |
| Figura 10 - Fluxograma do método de síntese. ....   | 36 |
| Figura 11 - Imagem por difração de raios X do Caulim <i>in natura</i> . ....  | 38 |
| Figura 12 - Difratoograma de raios X do Caulim calcinado. ....  | 39 |
| Figura 13 - Difratoogramas de raios X do caulim duro <i>in natura</i> (C) e calcinado (CC). 40  |    |
| Figura 14 - Difratoograma de raios X da amostra MA24.15.....  | 41 |
| Figura 15 - Difratoograma de raios X da amostra MA48.15.....  | 41 |
| Figura 16 - Difratoograma de raios X da amostra MA24.16.....  | 42 |
| Figura 17 - Difratoograma de raios X da amostra MA48.16.....  | 42 |
| Figura 18 - Difratoogramas de raios X das amostras (a) MA48.16 (b) MA24.16 (c) MA48.15 (d) MA24.15 e (e) Caulim <i>in natura</i> . .... | 43 |
| Figura 19 - Difratoograma de raios X da amostra MB24.15.....  | 44 |
| Figura 20 - Difratoograma de raios X da amostra MB48.15.....  | 45 |
| Figura 21 - Difratoograma de raios X da amostra MB24.16.....  | 45 |
| Figura 22 - Difratoograma de raios X da amostra MB48.16.....  | 46 |
| Figura 23 - Difratoogramas de raios X das amostras (a) MB48.16 (b) MB24.16 (c) MB48.15 (d) MB24.15 e (e) Caulim calcinado.....          | 47 |
| Figura 24 - Fotomicrografia do caulim <i>in natura</i> . ....   | 48 |
| Figura 25 - (a) Fotomicrografia por EDS do caulim <i>in natura</i> (b) Espectrografia em EDS do caulim <i>in natura</i> . ....          | 49 |
| Figura 26 - Fotomicrografia do caulim calcinado. ....   | 50 |
| Figura 27 - (a) Fotomicrografia por EDS do caulim calcinado (b) Espectrografia em EDS do caulim calcinado.....                          | 50 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 28 - Fotomicrografia do MA24.15 .....  | 51 |
| Figura 29 - (a) Fotomicrografia por EDS do MA24.15 (b) Composição química em<br>porcentagem (c) Espectrografia em EDS do MA24.15 .....            | 52 |
| Figura 30 - Fotomicrografia do MA48.15 .....  | 52 |
| Figura 31 - (a) Fotomicrografia por EDS do MA48.15 (b) Composição química em<br>porcentagem (c) Espectrografia em EDS do MA48.15 .....            | 53 |
| Figura 32 - Fotomicrografia do MA24.16 .....  | 53 |
| Figura 33 - (a) Fotomicrografia por EDS do MA24.16 (b) Composição química em<br>porcentagem de MA24.16 (c) Espectrografia em EDS do MA24.16 ..... | 54 |
| Figura 34 - Fotomicrografia do MA48.16 .....  | 54 |
| Figura 35 - (a) Fotomicrografia por EDS do MA48.16 (b) Composição química em<br>porcentagem de MA48.16 (c) Espectrografia em EDS do MA48.16 ..... | 55 |
| Figura 36 - Fotomicrografia do MB24.15 .....  | 56 |
| Figura 37 - (a) Fotomicrografia por EDS do MB24.15 (b) Composição química em<br>porcentagem de MB24.15 (c) Espectrografia em EDS do MB24.15 ..... | 56 |
| Figura 38 - Caracterização por MEV da amostra MB48.15 .....   | 57 |
| Figura 39 - (a) Fotomicrografia por EDS do MB48.15 (b) Composição química em<br>porcentagem do MB48.15 (c) Espectrografia em EDS do MB48.15 ..... | 57 |
| Figura 40 - Caracterização por MEV da amostra MB24.16 .....   | 58 |
| Figura 41 - Fotomicrografia por EDS do MB24.16 (b) Composição química em<br>porcentagem de MB24.16 (c) Espectrografia em EDS do MB24.16 .....     | 58 |
| Figura 42 - Caracterização por MEV da amostra MB48.16 .....   | 59 |
| Figura 43 - (a) Fotomicrografia por EDS do MB48.16 (b) Composição química em<br>porcentagem de MB48.16 (c) Espectrografia em EDS do MB48.16 ..... | 59 |
| Figura 44 - Espectro de infravermelho do MA24.16 .....  | 61 |
| Figura 45 - Espectro de infravermelho do MB24.16 .....  | 61 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Todas as amostras preparadas para a síntese ..... | 35 |
| Tabela 2 - Comparação entre os parâmetros de síntese .....   | 37 |

## LISTA DE SIGLAS

|      |  |
|------|--|
| C    | Caulim duro <i>in natura</i>                         |
| CC   | Caulim duro calcinado                                |
| M    | Processo de síntese                                  |
| A    | A partir do caulim <i>in natura</i>                  |
| B    | A partir do caulim Calcinado                         |
| 24.  | Tempo de síntese de 24 horas                         |
| 48.  | Tempo de síntese de 48 horas                         |
| 15   | Temperatura de 150 °C                                |
| 16   | Temperatura de 160 °C                                |
| DRX  | Difração de raios X                                  |
| EDS  | Espectroscopia dispersiva de energia                 |
| FTIR | Espectroscopia de infravermelho                      |
| LEQ  | Laboratório de Engenharia Química                    |
| LCAM | Laboratório de Caracterização de Materiais Metálicos |
| IG   | Instituto de Geociências                             |
| UFPA | Universidade Federal do Pará                         |
| IRCC | Imerys - Rio Capim Caulim S.A.                       |
| %    | Percentual   |
| pH   | Potencial hidrogeniônico                             |
| nm   | Nanômetro  |
| µm   | Micrómetro   |
| mL   | Mililitro  |
| Å    | Angstrom   |
| cm   | Centímetros  |
| h    | Horas  |
| °C   | Graus Celsius  |

# SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>14</b> |
| <b>1.2 Objetivos.....</b>  | <b>16</b> |
| 1.2.1 Objetivo Geral .....   | 16        |
| 1.2.2 Objetivos Específicos .....  | 16        |
| <b>1.3 Justificativa .....</b>   | <b>17</b> |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>   | <b>18</b> |
| <b>2.1 Materiais Cerâmicos.....</b>  | <b>18</b> |
| <b>2.2 Argila .....</b>  | <b>19</b> |
| 2.2.1 Argilominerais .....   | 19        |
| 2.2.2 Argila Sintética .....   | 21        |
| <b>2.3 Caulim .....</b>  | <b>22</b> |
| 2.3.1. Caulim Duro ou <i>Flint</i> .....   | 23        |
| 2.3.2 Caulinita .....  | 24        |
| <b>2.3 Mica .....</b>  | <b>26</b> |
| 2.3.1 Micas sintéticas .....   | 29        |
| 2.3.2 Uso das Micas.....   | 30        |
| 2.3.2.1 Nanotecnologia.....  | 30        |
| 2.3.2.2 Nanocarga Mineral .....  | 30        |
| <b>2. 4 Processos de Síntese.....</b>  | <b>31</b> |
| 2.4.1 Síntese Hidrotérmica .....   | 31        |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>   | <b>34</b> |
| <b>3.1 Materiais de Partida.....</b>   | <b>34</b> |
| <b>3.2. Método de Síntese .....</b>  | <b>35</b> |
| <b>3.3 Caracterização .....</b>  | <b>37</b> |
| <b>4 RESULTADOS .....</b>  | <b>38</b> |
| <b>4.1 Difração de raios X (DRX).....</b>  | <b>38</b> |
| 4.1.1 Materiais de Partida.....  | 38        |
| 4.1.2 Síntese a partir do Caulim <i>in natura</i> .....  | 41        |
| 4.1.3 Síntese a partir do Caulim Calcinado .....   | 44        |
| <b>4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....</b> | <b>48</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.2.1 MEV e EDS dos Materiais de Partida .....                       | 48        |
| 4.2.1.1 MEV e EDS do Caulim <i>in natura</i> .....                   | 48        |
| 4.2.1.2 MEV e EDS do Caulim calcinado .....                          | 49        |
| 4.2.2 MEV e EDS da Síntese a partir do caulim <i>in natura</i> ..... | 51        |
| 4.2.2 MEV e EDS da Síntese a partir do Caulim Calcinado .....        | 55        |
| <b>4.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....</b>               | <b>60</b> |
| <b>5 CONCLUSÃO.....</b>  | <b>62</b> |
| <b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>                        | <b>63</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>   | <b>64</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Devido às suas funções físicas e químicas, as argilas são consideradas materiais com grande capacidade de modificação superficial, o que possibilita a formação de uma gama de produtos, e por isso, os argilominerais vêm ganhando cada vez mais espaço nas áreas de pesquisa. Atualmente, a modificação superficial das argilas é um campo de pesquisa que vem recebendo bastante atenção, pois permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações (MORAES, 2014; PAIVA, 2008).

Dentre os minerais argilosos que se destacam pela sua utilização, podemos relacionar os argilominerais micáceos (SOUZA SANTOS, 1989). As micas são aluminossilicatos, pertencentes à subclasse dos filossilicatos. Estes minerais apresentam unidade estrutural básica do tipo sanduíche (lamelar), onde duas camadas tetraédricas de sílica envolvem uma camada octaédrica de alumina, apresentando assim uma estrutura cristalina do tipo 2:1 (LUZ, 2008).

No entanto, apesar das micas em sua forma natural serem muito comuns na natureza, um dos principais motivos para se buscar a sua forma sintética, 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, 2009), tornando assim necessária a busca pelo emprego das argilas sintéticas afim de controlar esses possíveis problemas (VOLGELS, 2005; ZHANG, 2010).

Ademais, a vantagem do uso de micas sintéticas em comparação com a mica natural encontra-se relacionada com variáveis tais como a pureza e a composição, uma vez que, com o uso de argilominerais sintéticos é possível minimizar ou até mesmo evitar esses 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 (KOMARNENI, 1998).

Nos últimos anos, a pesquisa sobre a utilização de rejeitos industriais vem sendo intensificada em todo o mundo. Na América do Norte e Europa, a reciclagem é vista, pela iniciativa privada, como um mercado altamente rentável. Muitas empresas investem em

pesquisa e tecnologia, o que aumenta a qualidade do produto reciclado e propicia maior eficiência do sistema produtivo (MENEZES, 2002).

O processo de beneficiamento do caulim por empresas gera elevado volume de rejeito. Estes problemas têm incentivado pesquisadores de vários locais em utilizar os rejeitos de caulim como matéria-prima na síntese para diferentes aplicações, como na produção de refratários e cerâmicas avançadas, metacaulim em cimento Portland, zeólitas, mulita para fabricação de chamote (PINHEIRO, 2013).

Assim, este trabalho tem como objetivo sintetizar hidrotermicamente minerais micáceos, utilizando como material de partida e fonte de alumínio e silício, o caulim duro da região amazônica, em particular do nordeste do estado do Pará; pois este caulim, segundo a literatura (CARNEIRO, 2003), é considerado como estéril em função da baixa alvura que se encontra relacionada à alta concentração de ferro, o que inviabiliza sua aplicação na indústria do papel.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a possibilidade da utilização do rejeito de caulim duro na obtenção de minerais do grupo das micas.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

I - Realizar ensaios de síntese hidrotermal em escala de laboratório, com o caulim duro *in natura* e ativado termicamente, avaliando em seguida as fases formadas como produtos de síntese;

II - Avaliar variáveis como tempo e temperatura, analisar se estas variáveis influenciam no comportamento das sínteses;

III - Caracterizar os materiais obtidos como produtos do processo da síntese hidrotérmica;

IV - Utilizar um material alternativo, de baixo custo e abundante, transformando-o em produto mais nobre e de maior valor agregado.

### 1.3 Justificativa

O Estado do Pará é uma das regiões mais privilegiadas do planeta em termos de exploração de recursos minerais. Esta região se destaca devido a magnitude de suas jazidas e dos volumes de produção, o que faz com que as indústrias instaladas (de beneficiamento ou transformação) sejam também responsáveis pela geração de significativas quantidades de resíduos ou subprodutos, que são lançados e depositados no meio ambiente. A reutilização e reciclagem desses resíduos tem sido alvo de diversos estudos ao longo dos anos, ocorrendo o aparecimento de novas soluções que agreguem valor ao resíduo (BARATA, 2012).

A indústria cerâmica é uma das que mais se sobressai na reciclagem de resíduos industriais e urbanos, em virtude de possuir elevado volume de produção que possibilita o consumo de grandes quantidades de rejeitos e que, aliado às características físico-químicas das matérias-primas e às particularidades do processamento cerâmico, faz desta indústria uma das grandes opções para a reciclagem de resíduos sólidos. Ademais, é uma das poucas áreas industriais que podem obter vantagens no seu processo produtivo com a incorporação de resíduos entre suas matérias-primas (WENDER & BALDO, 1998).

Dentre os mais diversos tipos de resíduos gerados da intensa atividade mineral destacam-se os provenientes das indústrias de mineração de caulim, que produzem resíduos à base de sílica, mica e caulinita em grandes quantidades (ANJOS, 2011). O aproveitamento desses resíduos tem gerado grande contribuição na área da ciência e tecnologia das argilas com o avanço dos estudos sobre argilominerais para a confecção de novos materiais. Dentre eles, a utilização do caulim na síntese de diferentes materiais, como as micas.

A mica possui propriedades mecânicas e físico-químicas especiais e únicas proporcionado pela sua estruturação em camadas e composição química rica em potássio e alumínio. A mica possui várias aplicações conhecidas e muitas outras ainda não exploradas.

Entre as diversas aplicações e propriedades das micas temos o reforço mecânico que em compostos poliméricos que promove modificação das propriedades mecânicas isotrópicas; sua alta resistência dielétrica e excelente estabilidade química tornam o material viável na confecção de capacitores, sua estabilidade elétrica promove isolantes naturais; são usadas em tintas industriais, em pigmentos em tintas automotiva, na composição das borracha, e entre outros (SENA, 2007).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Materiais Cerâmicos

As cerâmicas, na sua maioria, são compostos formados entre elementos metálicos e não-metálicos, para os quais as ligações interatômicas ou são totalmente iônicas ou são predominantemente iônicas, todavia com alguma natureza covalente (CALLISTER, 2012).

Os materiais cerâmicos se diferenciam dos demais materiais – metais e polímeros – sobretudo pelo tipo de ligações químicas que cada um possui. O processo cerâmico tem como ponto de partida a seleção de matérias-primas minerais ou sintéticas. O conhecimento das matérias-primas e o efeito das etapas do processamento e propriedades do produto final são necessárias para atingir a qualidade do produto e a exigência de mercado (KNISS, 2005).

Em relação ao comportamento mecânico do material cerâmico, em diversos aspectos, apresenta certa superioridade em relação a outros materiais. Porém, algumas características são negativas. Uma das razões para o material cerâmico não ser utilizada tão amplamente em engenharia com fins estruturais é a fratura frágil. Estes materiais normalmente não apresentam deformação plástica apreciável e sua resistência ao impacto é reduzida, ou seja, apresentam baixa tenacidade. Os materiais cerâmicos, por sua vez, sofrem o fenômeno conhecido como fadiga estática, que se caracteriza pela diminuição de sua resistência à fratura com o tempo sob aplicação de carga (ZANOTTO, 1991).

Apesar dessas desvantagens, a alta resistência a abrasão, a inércia química e resistência a altas temperaturas (refratariedade) tornam os materiais cerâmicos excelentes candidatos a aplicações futurísticas, tais como os motores cerâmicos, implantes ortopédicos e ferramentas de corte (ZANOTTO, 1991).

As matérias-primas utilizadas na etapa de preparação das massas cerâmicas raramente são substâncias totalmente puras. Elas são constituídas por minerais argilosos e não argilosos (quartzo, feldspato, etc.) onde as características plásticas e não plásticas são diretamente relacionadas pelas quantidades predominantes do mesmo numa amostra. (KNISS, 2005).

## 2.2 Argila

A argila é material de origem natural, sua familiaridade com o ser humano vem desde os primeiros dias de civilização onde se faziam objetos do tipo “barro cozido” como tijolos, vasos, estatuetas, e entre outros. Sob o ponto de vista físico-químico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais que em contato com água desenvolvem uma certa plasticidade, ainda entende-se por argila uma rocha finamente dividida, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2  $\mu\text{m}$ , composta por argilominerais como minerais (calcita, dolomita, gibbsita, quartzo, etc), matéria orgânica e impurezas. A maioria dos argilominerais são subdivididos em função de suas propriedades estruturais e são essas propriedades que fornecem o desempenho desse material para as mais diversas aplicações (SANTOS, 2002).

Minerais de argila são compostos essencialmente de sílica, alumina ou magnésia, ou ambos e água. Elementos de ferro, álcalis e alcalinos terrosos também estão frequentemente presentes em concentrações substanciais. Em geral, as argilas são materiais muito heterogêneos cujas características dependem de sua formação geológica bem como o local de extração (ALVAREZ ACEVEDO, 2017).

Atualmente, as argilas são empregadas numa série de produtos acabados, por possuir em abundância na natureza, propriedades adequadas e por ser de fácil manuseio. Apresentam poder adsorvente, podem ser empregadas como peneiras moleculares, como agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, catalisadores, agente de filtração, como adsorventes de óleos em água, tintas, cargas para polímeros e elastômeros, papel, entre outros (PAIVA, 2008). Isso ocorre devido à variedade de argilas existentes e também às interessantes propriedades que esses materiais apresentam.

### 2.2.1 Argilominerais

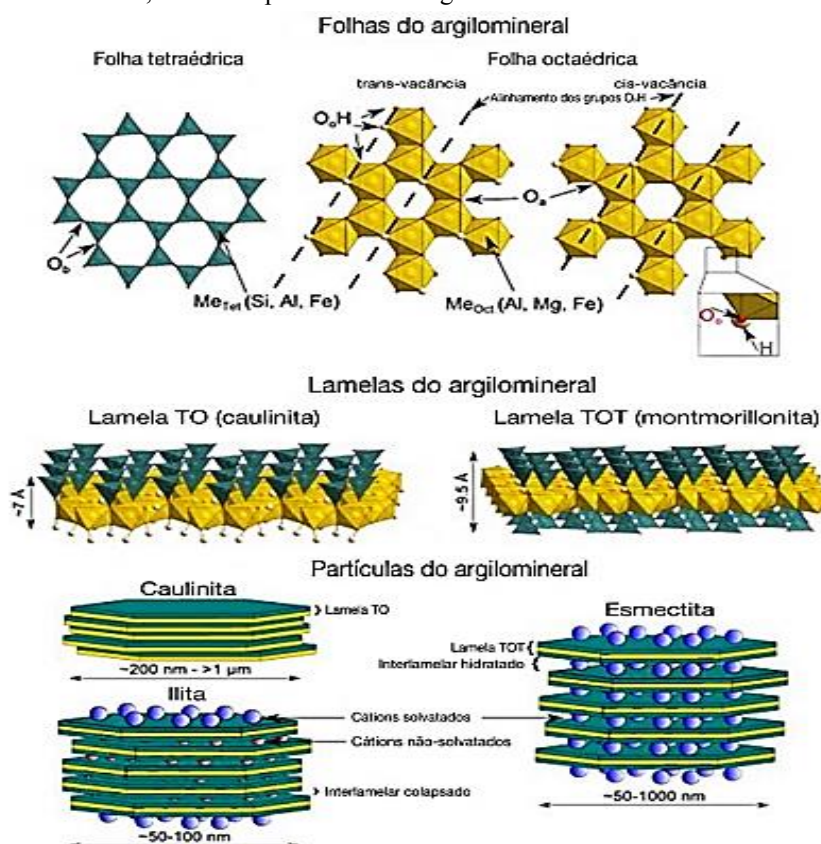
Argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (são filossilicatos). A maioria dos argilominerais, naturalmente, é constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de 2 $\mu\text{m}$ . Os argilominerais são muitas vezes chamados “silicatos em camadas” e “filossilicatos”. Alguns argilominerais podem conter uma fração com dimensões na faixa de 1 a 100 nm; essa faixa recebe o nome de nanométrica. Portanto, os termos argila e argilomineral referem-se a materiais encontrados na natureza. Existem cerca de 40

argilominerais; somente poucos são constituintes das Argilas Industriais e das Argilas Especiais, devido a possuírem algumas propriedades muito peculiares e específicas que levam ao seu maior valor tecnológico (NASCIMENTO, 2015).

Os diferentes argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças em composição química e na estrutura cristalina. As estruturas cristalinas são classificadas em 2 tipos: estruturas 1:1 e estruturas 2:1 (Figura 1) (COELHO, 2007).

As lamelas são formadas por um arranjo de folhas cristalinas existentes em dois tipos: estrutura octaédrica (Al, Mg ou Fe no centro e O nos vértices) e tetraédrica (Si, Al ou Fe no centro e O nos vértices). Portanto, o arranjo de somente uma folha tetraédrica com outra folha octaédrica dá origem a lamelas do tipo 1:1 (TO). Já o arranjo de duas folhas tetraédricas intercalada por uma octaédrica dá origem as lamelas do tipo 2:1 (TOT). A caulinita e a montmorillonita são representantes desses tipos, respectivamente. Esse arranjo na forma de lamelas se faz possível pelo compartilhamento de três dos quatro oxigênios presente nos tetraedros de Si-O e oxigênios presentes nos octaedros, formando uma estrutura polimerizada e bidimensional (NASCIMENTO, 2015).

Figura 1 - Estrutura das folhas, lamelas e partículas dos argilominerais



Fonte: NASCIMENTO, 2015.

### 2.2.2 Argila Sintética

A modificação superficial de argilas é uma área que tem recebido bastante atenção porque permite expandir os horizontes de aplicações das argilas, gerando novos materiais e novos fins.

Portanto, o interesse em argilominerais produzidos em laboratório, sob condições controladas e composições conhecidas se deve ao fato dos argilominerais em suas formas naturais encontrarem-se em poucas quantidades, composição mineralógica variável e apresentarem-se associados a uma variedade de impurezas. Esses fatores negativos podem culminar em limites de aplicação do material natural em processos industriais, aumentando o interesse em argilominerais sintéticos, principalmente em estudos que necessitam de um material homogêneo e puro (ZHANG, 2010; NASCIMENTO, 2015).

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

Argilas modificadas são usadas como agente disperso na composição dos fluidos de perfuração base óleo desempenhando funções importantes durante a perfuração, como de sustentação mecânica das paredes do poço, contenção da produção indesejável de fluidos presentes na formação, lubrificação e resfriamento de brocas (NETO, 2009). Argilas organofílicas também podem ser utilizadas como materiais adsorventes pois exibem alta capacidade de remover contaminantes hidrofóbicos de soluções aquosas e por isso são agentes promissores no controle ambiental e na redução de lixiviação, fotodegradação e volatilização de herbicidas, além da alta área específica que apresentam (PAIVA, 2008).

No setor do agronegócio, os estudos de modificação das argilas encontram-se presentes o uso de argilas para a formulação de produtos agroquímicos que descreve a obtenção de composições agroquímicas como inseticidas, praguicidas, bactericidas e fungicidas. Os catalisadores baseados em argilas apresentam características importantes,

como facilidade na reutilização e recuperação, condições experimentais de operação brandas, ganhos em seletividade e conversão. Praticamente todos os trabalhos de catálise que usam argilas empregam argilas tratadas com ácido e/ou pilarizadas. O tratamento ácido possibilita a obtenção de altas áreas superficiais, maior porosidade e alta acidez superficial (NETO, 2009). Com isso, observa-se que o desenvolvimento de novas tecnologias na obtenção de produtos formulados com argilas quimicamente modificadas, visando a agregação de valor a esse importante recurso natural.

### **2.3 Caulim**

O caulim é um mineral industrial importante nos vários mercados mundiais incluindo aplicações em cobertura e carga de papel, cerâmica, tintas, plásticos, borracha, fibras de vidro, suporte de catalisadores de craqueamento de petróleo e muitas outras utilizações (GRIM, 1968). O caulim é uma rocha que contém material argiloso, que possui coloração branca ou quase branca e baixo teor de ferro, e contém outros elementos como impurezas, tais como, quartzo, feldspatos, óxidos de ferro e titânio, etc. Sendo necessários processos de beneficiamento eficientes para adequá-lo ao uso industrial (ROSKIL, 1996).

O caulim oferece um conjunto único de propriedades entre as diferentes cargas minerais (“fillers”): boa resistência ao ataque químico por ácidos e álcalis; faixa ampla de granulometria, desde muito pequena até tamanhos médios (em micrometros). As pesquisas atuais visam produzir caulins de menor granulometria, para adsorver melhor e mais rapidamente os agentes surfadores: como consequência, produzir caulins revestidos capazes de dispersar mais rápida e completamente, com melhores propriedades reforçadoras (levando a produtos com maior resistência ao impacto, por exemplo), podendo ser utilizados em concentrações maiores nas formulações de compósitos polímero-caulim (COELHO, 2007).

Como todos os íons da caulinita são incolores, o cristal da caulinita é incolor; portanto, o pó constituído por cristais incolores de caulinita com dimensões da ordem de 2 nm é branco. Essa cor branca do caulim é um dos principais fatores responsáveis por seu grande uso industrial em papel, cerâmica e plásticos, associado às baixas granulometria natural e reatividade química (COELHO, 2007).

É formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1, isto é, cada camada é constituída de uma folha de tetraedros de Si-O e uma folha de octaedros de  $Al_2(OH)_6$  ligadas entre si por oxigênios comuns, dando uma estrutura fortemente polar. As ligações entre as camadas são feitas por ligações de hidrogênio, OH-O, uma vez que existe um plano de íons hidroxila numa das faces da camada e um plano de íons oxigênio na outra camada adjacente. A energia de ligação costuma variar para cada espécie, mas no geral é preciso temperaturas entre 500 a 700 °C para que todas as  $OH^-$  sejam eliminadas (PAZ, 2010).

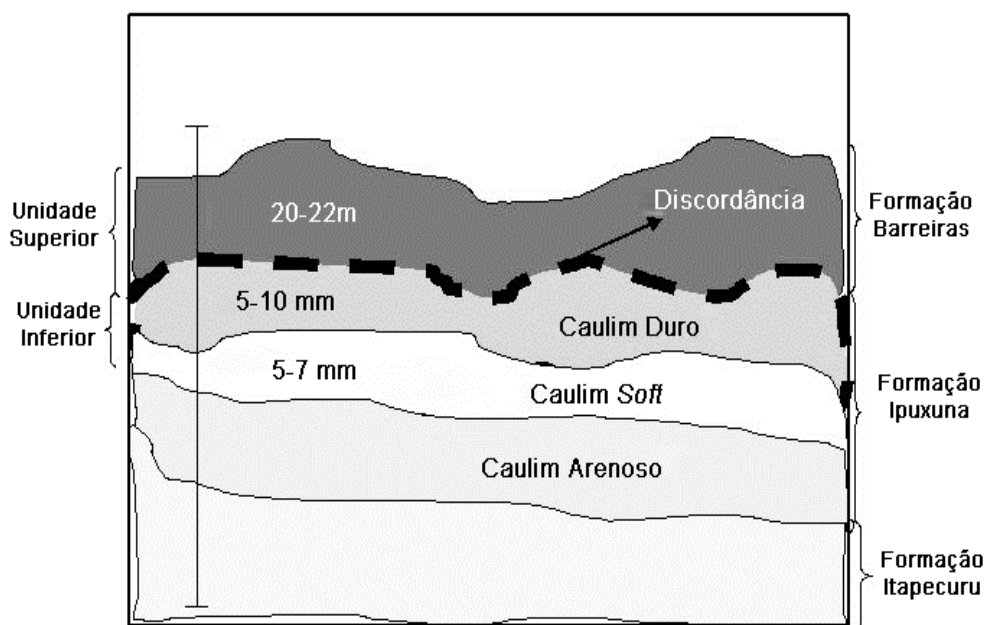
O mineral de caulim mais comum e mais importante, industrialmente, é a caulinita  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ . O Nordeste do estado do Pará, região do Rio Capim, destacou-se nacionalmente por suas grandes reservas de caulim para cobertura de papel. O principal nível do minério (caulim *soft*) está localizado, em média, a 20 m de profundidade, recoberto por um nível de caulim duro – considerado como estéril, em função do elevado teor de ferro – e sedimentos argiloarenosos sotopostos (CARNEIRO, 2003).

### 2.3.1. Caulim Duro ou *Flint*

No caso do caulim ferruginoso existe um aproveitamento de 15% para ser usado com o caulim industrialmente aproveitável, quando o mesmo apresenta um baixo teor de ferro, ficando o restante assentado na mina após a exploração. Os outros dois resíduos são depositados em reservatórios adequados de deposição de rejeito. Esses reservatórios trazem enormes perdas ao ecossistema regional, pois necessitam de grandes áreas desmatadas para sua construção, apesar de serem implantados projetos de reflorestamento em parte destas áreas, mas como se sabe, uma completa recuperação da área afetada jamais será alcançada (ROCHA JUNIOR, 2015).

Atualmente, o caulim do Rio Capim está sendo industrializado pelas empresas Pará Pigmentos S/A (PPSA) e Imerys – Rio Capim Caulim S.A (IRCC). A geologia da área em questão restringe-se a litotipos que afloram ao longo da rodovia Belém - Brasília, desde São Miguel do Guamá até as proximidades da cidade de Ipixuna. O caulim está inserido no contexto da Formação Ipixuna (Figura 2), onde na região do Rio Capim, é possível distinguir duas unidades principais (Unidade Inferior e Unidade Superior) separadas entre si por uma superfície discordante erosiva (SOUZA, 2000).

Figura 2 - Adaptação do perfil da seção longitudinal da região do Rio Capim



Fonte: CARNEIRO, 2003.

A unidade inferior é formada principalmente de caulim, o minério da mina. Na base aparente dessa unidade, o caulim é do tipo *soft*, macio com uma alvura elevada, no topo o caulim é do tipo *flint* ou *semi-flint*, que tem como principal característica baixa alvura. A unidade superior é formada por sedimentos arenosos na sua porção inferior, com sedimentos siltosos e argilosos na porção mediana e fracamente arenosos no topo. Na base, geralmente ocorrem conglomerados ou brechas basais constituídas por fragmentos da unidade inferior (caulim *flint*, principalmente) (CARNEIRO, 2003).

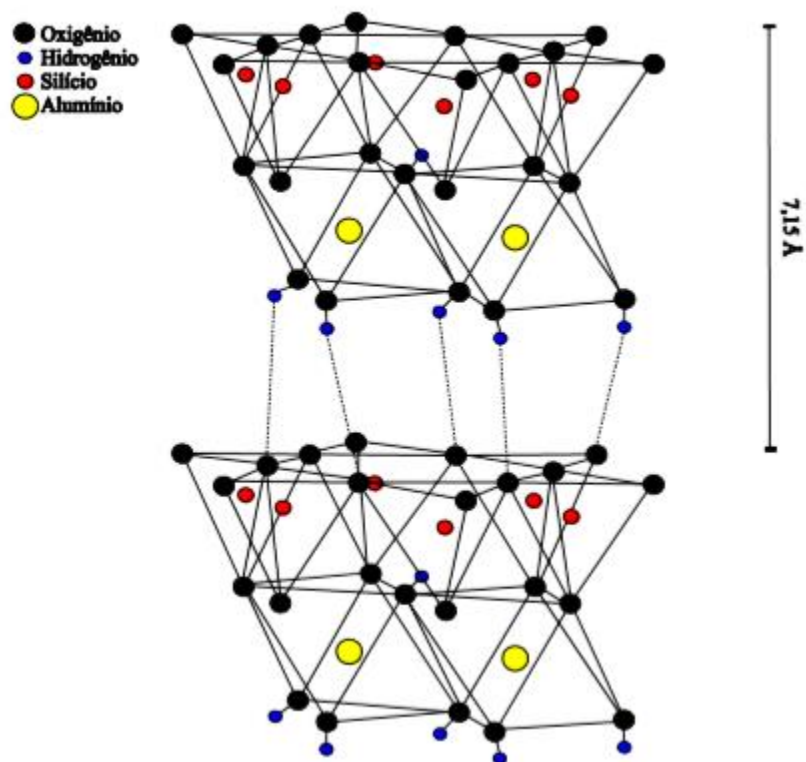
O caulim duro ou *flint* é um rejeito. Para minimizar os impactos ambientais causados pelos resíduos da industrial do caulim, vários trabalhos foram desenvolvidos a fim de aproveitar estes materiais em diversos processos tecnológicos como, na produção de zeólitas, material adsorvente, cerâmica, refratários e cimento (ROCHA JR, 2015).

### 2.3.2 Caulinita

Os caulins são silicatos de alumínio hidratado, os minerais que constituem o caulim, caulinita, haloisita, dickita e nacrita, possuem composição química essencialmente similar, porém, cada um deles tem diferenças estruturais importantes. O mineral de caulim mais comum e mais importante, industrialmente, é a caulinita. É um argilomineral do tipo 1:1, ou seja, a composição química da caulinita, expressa pela

fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A fórmula da cela unitária da caulinita, eletricamente neutra, é  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . A Figura 3, mostra esquematicamente, em vista lateral, duas camadas 1:1 da estrutura da caulinita.

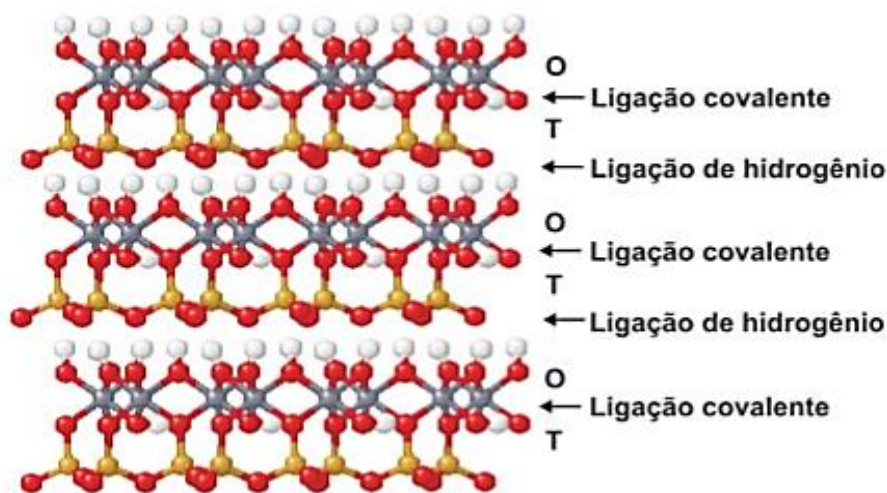
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura da caulinita (argilomineral 1:1)



Fonte: LIMA, 2016.

A estrutura de filossilicato orienta preferencialmente, o crescimento dos microcristais que têm o formato de placas com perfil hexagonal resultante dos arranjos de oxigênio nas folhas silicato e hidróxido, sendo o silício o elemento central dos tetraedros e o alumínio o elemento central dos octaedros. A união entre tais camadas ocorre por ligações de hidrogênio entre os grupos OH pertencentes à camada dos octaedros de alumínio e os oxigênios pertencentes à camada dos tetraedros de silício (Figura 4). A distância entre dois planos de oxigênios equivalentes em camadas sucessivas é de  $7,16 \text{ \AA}$  ou  $0,716 \text{ nm}$ . Como a espessura da camada 1:1 é de  $4,37 \text{ \AA}$ , o espaço entre as camadas tem  $2,79 \text{ \AA}$  de espessura, valor que quase permite a acomodação de moléculas de água intercaladas entre as camadas, moléculas essas com cerca de  $2,90 \text{ \AA}$  de diâmetro.

Figura 4 - Estrutura cristalográfica da caulinita (branco: hidrogênio, vermelho: oxigênio, cinza: alumínio, amarelo: silício)



Fonte: RODRIGUES, 2010.

As reservas brasileiras relacionadas ao caulim estão avaliadas em 28% da estimativa mundial, sendo que dentro do território nacional estas reservas concentram-se em sua quase totalidade (93%) nos depósitos sedimentares dos três maiores distritos caulíníferos do país: Rio Capim no estado do Pará, Jari no Estado do Amapá e no município de Manaus, no Estado do Amazonas (ROCHA JUNIOR, 2015).

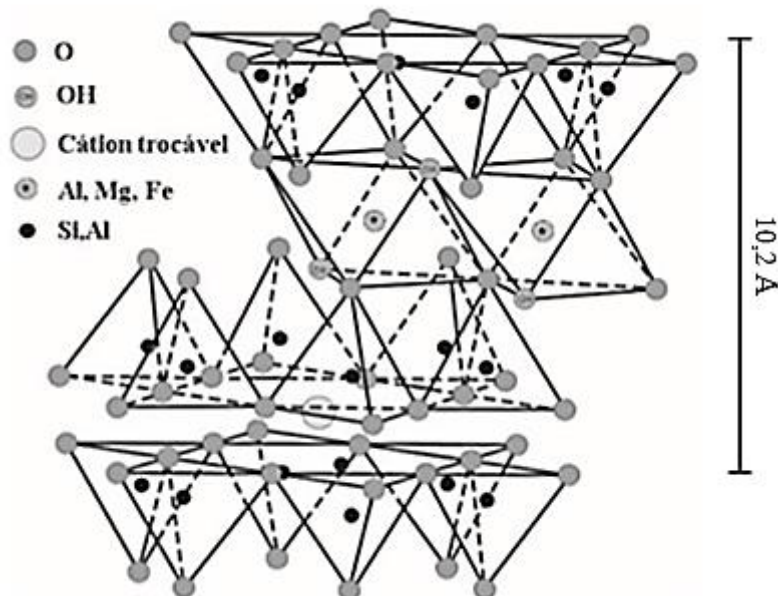
### 2.3 Mica

Mica, do latim *micare* que significa brilho, é um termo genérico aplicado ao grupo dos minerais constituído por silicatos hidratados de alumínio, potássio, sódio, ferro, magnésio e, por vezes, lítio, cristalizado no sistema monoclinico, com diferentes composições químicas e propriedades físicas. Dentre outras, podem ser citadas: clivagem fácil, que permite a separação em lâminas muito finas; flexibilidade; baixa condutividade térmica e elétrica; resistência a mudanças abruptas de temperaturas. Tais características conferem a esse mineral múltiplas aplicações industriais (CAVALCANTE, 2005).

As micas são aluminossilicatos, pertencentes à subclasse dos filossilicatos, que se caracterizam por uma estrutura lamelar. As diversas espécies de mica, no entanto, possuem propriedades físicas e composições químicas diferentes entre si. A unidade estrutural básica das micas apresenta-se como um sanduíche (lamela) onde duas camadas tetraédricas de sílica envolvem uma camada octaédrica de alumina, característicos de argilominerais do tipo 2:1 (Figura 5). Nas camadas de sílica ocorre 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 (ERNST, 1971).

Figura 5 - Representação da estrutura de argilominerais do tipo 2:1



Fonte: Adaptado de COELHO, 2007.

Todas as micas são compostas por lâminas de silicatos tetraédricos. As lâminas de silicatos são compostas por seis anéis interconectados que são responsáveis por uma típica estrutura simétrica pseudo-hexagonal, monoclinica ou triclinica com destacado plano de clivagem paralelo às superfícies maiores (*Britannica Academic, 2018*). Essas características permitem o desfolhamento do mineral em lâminas com espessuras tão finas quanto 1  $\mu\text{m}$ , porém aqueles com aplicações comerciais possuem espessuras mais grossas, da ordem de 15  $\mu\text{m}$ .

A estrutura das micas é constituída por planos de tetraedros ligados, em duas dimensões, formando uma folha, onde três dos quatro oxigênios dos tetraedros Si-O (Figura 6) são compartilhados com os tetraedros vizinhos, levando a uma relação Si:O = 2:5, que é denominada de "folha siloxana" ou simplesmente folha tetraédrica. Para a constituição dos minerais dessa classe as folhas tetraédricas são unidas a folhas octaédricas, constituídas por brucita  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$  ou gibbsita  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ , originando duas famílias ou clãs, denominados respectivamente de trioctaédrica e dioctaédrica (Figura 7).



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 são unidos por ligações frágeis estabelecidas pelos cátions de compensação. Como consequência, as unidades estruturais são facilmente separadas resultando na clivagem perfeita. As diferenças entre as espécies de mica dependem das diferenças nos cátions (CAVALCANTE, 2005).

O processo de beneficiamento da mica em placa consiste em operações manuais e, portanto, com demanda significativa de mão-de-obra. De início, é feita a remoção das impurezas por meio de agitação. Em seguida, as placas são desfolhadas na espessura apropriada e, depois, cortadas em dimensões padronizadas e retocadas nas bordas com uso de faca. Finalmente, as placas são classificadas de acordo com a cor, limpidez e regularidade (BEZERRA E CARVALHO, 1997).

### 2.3.1 Micas sintéticas

A mica é comumente usada como material isolante dielétrico em equipamentos elétricos, devido às suas propriedades dielétricas. Existem muitos outros usos industriais para micas. Micas em sua forma natural não atendem a todas as demandas da indústria, porque sua qualidade e pureza são variados. Portanto, é necessário preparar micas sintéticas para satisfazer as necessidades industriais.

Segundo o estado da arte, as micas sintéticas foram preparadas pelos métodos hidrotérmico (YODER, 1955), topotático (KOMARNENI, 1986) e de estado sólido (EPPLER, 1961; KOMARNENI *et al.*, 1998). Para a síntese de micas por esses métodos, são necessárias condições de altas temperaturas, pressões e/ou longos tempos de reação. No entanto, o Zn-mica foi facilmente sintetizado hidrotermicamente (PERTTA, 1975) em comparação com outras micas contendo vários cátions na folha octaédrica (KOMARNENI, 2003), as últimas micas precisavam de temperaturas e pressões um pouco mais altas. Muitos tipos de esmectitas contendo vários cátions, como Zn, Mg, Co, Ni, Cu, entre outros, foram sintetizados (KLOPROGGE, 1999) em laboratório com facilidade. Contudo, a síntese de Mn-esmectita não foi relatada até recentemente (HIGASHI, 2002, 2007), devido à dificuldade no controle do estado de oxidação do manganês. Em Higashi (2007), descobriram que o uso de carbonato de Mn como precursor de Mn era essencial para sintetizar Mn-esmectitas (CHOI, 2009).

Segundo o conhecimento de Choi (2009), nenhuma síntese de Mn-micas foi relatada anteriormente. Portanto, em um estudo mais recente, Choi (2009) obteve a síntese de Mn-micas em condições hidrotérmicas de baixa temperatura usando metacaulim e carbonato de Mn, bem como ácido salicílico e nitrato de alumínio como fontes de aluminossilicatos e carbonato ou cloreto de Mn como precursor do Mn. A calcinação do caulim foi preparada a 700 °C por 18 horas, as sínteses hidrotérmicas de Mn- mica foram realizadas a 200 °C por 24 e 48 horas.

### 2.3.2 Uso das Micas

#### 2.3.2.1 Nanotecnologia

As nanotecnologias são uma variedade de técnicas que permitem a manipulação da matéria em escala atômica e molecular. Um exemplo é o carbono que em forma de grafite não é resistente, mas o carbono em nanotubos é mais resistente do que o aço. A importância é que os materiais em uma escala de aproximadamente 1 a 100 nanômetros mostram propriedades físicas, químicas e biológicas diferentes daquelas que o mesmo material apresenta em uma escala maior. Este recurso permite grandes modificações na funcionalidade dos produtos, e fez a nanotecnologia ser considerada a próxima revolução industrial (FOLADORI, 2016).

Em estudos das propriedades nanotecnológicas, as micas estão sendo utilizadas como portadoras de nanotubos de carbono para compósito em resina epóxi, com objetivo de produzir revestimento com alto desempenho anticorrosivo e estabilidade térmica (HE, 2015).

#### 2.3.2.2 Nanocarga Mineral

A aplicação de nanopartículas como carga tem chamado a atenção pelo fato dessas apresentarem propriedades distintas dos materiais microcristalinos quimicamente análogos. Várias pesquisas tem descrito alterações nas propriedades óticas, elétricas e/ou mecânicas de um material, à medida que se passa da forma macrocristalina de um material para dimensões nanométricas (WASCHBURGER, 2006).

Duas características importantes dos silicatos são geralmente consideradas para a obtenção de nanocompósitos poliméricos: a primeira delas é a habilidade das partículas

dos silicatos dispersarem suas lamelas, e a segunda é a habilidade para modificações químicas, através de reações de troca iônica entre cátions orgânicos e inorgânicos. Estas características estão ligadas com o grau de dispersão do silicato em camadas numa matriz polimérica, que depende do cátion intercalado (SILVA, 2013).

Silicatos lamelares em escala nanométrica, quando incorporados nas matrizes poliméricas é possível verificar melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, entre outros. Os silicatos lamelares utilizados na síntese de nanocompósitos podem ser minerais naturais ou sintéticos, que consistem em camadas muito finas, as quais estão normalmente ligadas entre si por contra-íons (DIAS, 2015).

Segundo Ferreira (2019), com relação ao método de preparação do nanocompósitos contendo nanocargas à base de argilominerías, destaca-se os métodos de esfoliação-adsorção, intercalação por polimerização in-situ ou intercalação no estado fundido. Diante de tudo isso, destaca-se o grande potencial da utilização de argilominerais micáceos como nanocargas em resinas termorrígidas, visando o desenvolvimento de nanocompósitos, como tintas em pó. Com isso, espera-se que estas novas tintas em pó apresentem melhoras nas propriedades mecânicas, de barreira e de resistência à degradação.

## **2. 4 Processos de Síntese**

As sínteses são reações em que se parte de duas ou mais substâncias para a formação de uma única. Os parâmetros importantes a serem observados na escolha do método de síntese são aqueles que se direcionam a um melhor controle da área superficial, menor tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração. A etapa de processamento dos materiais tem extrema influência nas propriedades do produto final (GARCIA, 2012).

Diversos métodos de síntese são empregados na modificação e obtenção de novos materiais. Dentre os métodos de síntese temos a síntese por combustão, o processo sol-gel, métodos dos precursores poliméricos, síntese hidrotérmica, síntese via plasma, síntese por micro-ondas, método da coprecipitação, entre outros (GARCIA, 2012).

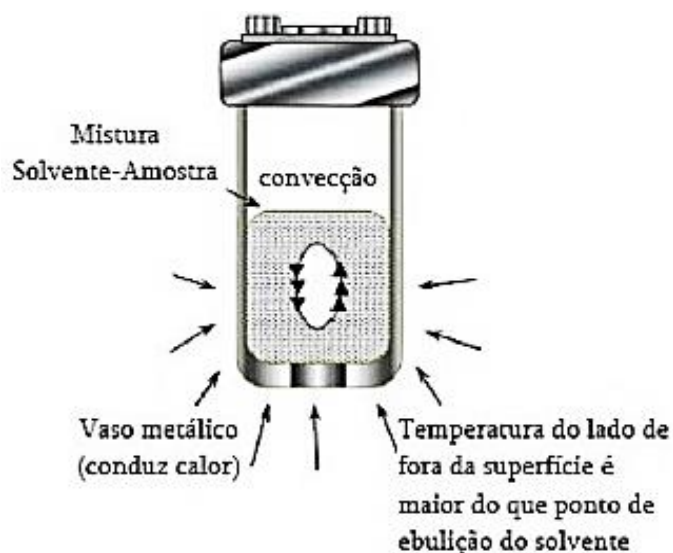
### **2.4.1 Síntese Hidrotérmica**

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 as reações hidrotérmicas segue um modelo de nucleação líquida (FENG, 2001).

A síntese hidrotérmica tem sido uma técnica interessante para preparar materiais com diferentes nanoarquiteturas, como nanofios, nanorods, e assim por diante. As principais vantagens da técnica hidrotérmica sobre outras rotas químicas, são as habilidades para controlar as nanoestruturas que variam de nanopartículas a nanorods ou nanourchins a nanotubos, escolhendo adequadamente a temperatura ou o tempo da reação ou o nível de preenchimento ativo no vaso de pressão ou solvente usado para a reação sem quaisquer agentes ou modelos principais de direcionamento de estrutura. Cada estrutura tem seus próprios méritos quando usada em uma aplicação potencial, como fotocatalisador, eletrodos em baterias recarregáveis, supercapacitores, eletrocatalisadores para células de combustível e assim por diante. A síntese hidrotérmica refere-se à utilização de reações químicas que são realizadas em uma autoclave (Figura 8), que é mantida acima da temperatura ambiente e pressão para sintetizar um produto.

Figura 8 - Processo hidrotérmico utilizando autoclave



Fonte: Adaptado de ARAUJO, 2013.

Processos de sínteses hidrotérmicas seguem um mecanismo de dissolução/precipitação, onde a força motriz para o processo é a diferença de solubilidade de pelo menos um reagente solúvel e o produto insolúvel. Os parâmetros importantes na síntese hidrotérmica são, por exemplo, o tipo e a concentração do mineralizador, tempo de reação, a temperatura, o solvente usado, nível de preenchimento eficaz no vaso de pressão e assim por diante. Os fatores mencionados acima podem ser escolhidos judicialmente para obter a arquitetura desejada (SUBRAMANIAN, 2005; GARCIA, 2012).

O método hidrotérmico é amplamente utilizado para síntese de materiais cristalinos, especificamente zeólitas e outros minerais contendo silicato. Este processo de cristalização ocorre a temperaturas elevadas no meio aquoso. A maioria das fases cristalinas que se obtém em condições hidrotermais, sob pressão autógena, é metaestável. Se o tempo de cristalização não for suficiente para a formação dos cristais, muitas fases cristalinas desaparecem e se formam outras de estabilidade relativa. Os principais fatores que influenciam a formação de cristais são: composição do gel; pH; temperatura e tempo de cristalização (GARCIA, 2012).

A síntese hidrotérmica oferece muitas vantagens sobre métodos sintéticos cerâmicos convencionais e não convencionais. Todas as formas de cerâmica podem ser preparadas com síntese hidrotérmica, nomeadamente pós, fibras e cristais simples, monolíticos corpos cerâmicos e revestimentos de metais, polímeros e cerâmicas. Além disso, a capacidade de precipitar os pós já cristalizados diretamente da solução regula a taxa e uniformidade de nucleação, crescimento e envelhecimento, o que resulta em um melhor controle do tamanho e morfologia dos cristalitos e níveis de agregação significativamente reduzidos, o que não é possível com muitos outros processos de síntese. Outra vantagem importante da síntese hidrotérmica é que a pureza dos pós sintetizados hidrotérmicamente excede significativamente o grau de pureza dos materiais de partida, isso porque a cristalização hidrotermal é um processo de autopurificação, durante o qual o crescimento de cristais/cristalitos tende a rejeitar as impurezas presentes no ambiente de crescimento (WOJCIECH, 2006).

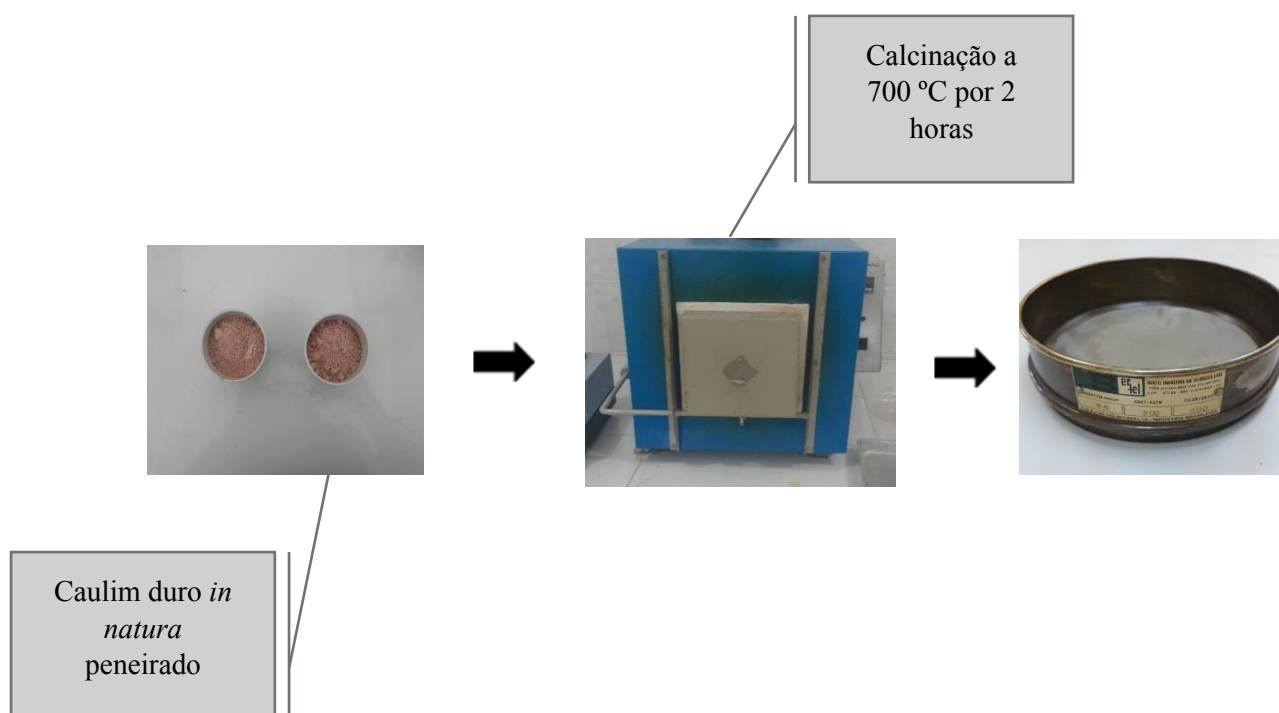
Entre as várias técnicas de processamento de material, a síntese hidrotermal apresenta um baixo consumo de energia, método de fabricação benigno para o meio ambiente, capaz de produzir pós homogêneos, com maior grau de cristalinidade e um melhor controle sobre o tamanho e a forma (WOJCIECH, 2006).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais de Partida

Neste trabalho utilizou-se como matéria-prima no processo de síntese o caulim duro, da região amazônica, em particular do nordeste do estado do Pará, na região da cidade de IPIXUNA. As reações de síntese foram efetuadas por métodos de síntese hidrotérmica. Na etapa de preparo peneirou-se o rejeito em peneira 200 mesh, em seguida, calcinou-se a 700 °C por 2 horas em um forno tipo mufla do modelo ZEZIMAQ do Laboratório de química (UFPA/Campus Ananindeua), o patamar de calcinação foi estabelecido com base nos estudos de Barata (2011). Depois passado em peneira 200 mesh novamente para melhor uniformização do tamanho das partículas (Figura 9). Como agente mineralizante usou-se solução de hidróxido alcalino (potássio) de grau analítico.

Figura 9 - Fluxograma das etapas de preparação do material de partida



Fonte: autor, 2019.

### 3.2. Método de Síntese

Preparou-se uma mistura com medidas estabelecidas por cálculos estequiométricos, com proporções adequadas de água destilada como meio reacional, caulim *in natura*/caulim duro calcinado (metacaulim), hidróxido de potássio (KOH) e nitrato de manganês ( $Mn(NO_3)_2$ ), todos misturados respectivamente formando o gel de síntese, com composição molar de  $4,5Al_2O_3$ ;  $23,03K_2O$ ;  $10MnO$ ;  $1380H_2O$ ;  $9,01SiO_2$ , esta composição serviu para todas as amostras (Tabela 1).

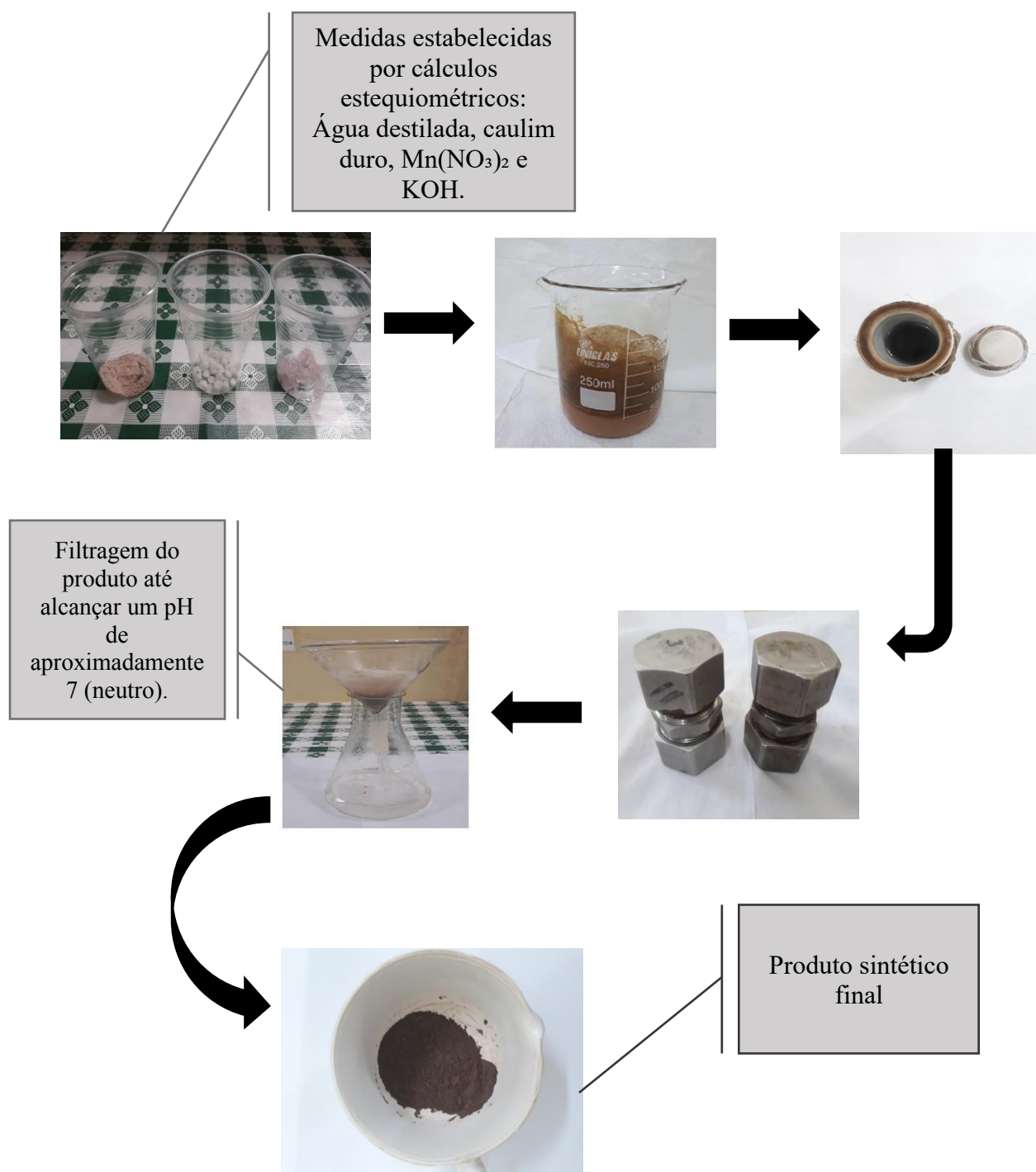
Tabela 1 - Todas as amostras preparadas para a síntese

| <b>Composição do gel</b>   | <b>Amostras</b> | <b>Caulim</b>    | <b>Tempo (h)</b> | <b>Temperatura (°C)</b> |
|--|-----------------|------------------|------------------|-------------------------|
| <b><math>4,5Al_2O_3</math>; <math>23,03K_2O</math>;<br/><math>10MnO</math>; <math>1380H_2O</math>;<br/><math>9,01SiO_2</math>.</b> | MA24.15         | <i>in natura</i> | 24 h             | 150 °C                  |
|  | MA48.15         | <i>in natura</i> | 48 h             | 150 °C                  |
|  | MA24.16         | <i>in natura</i> | 24 h             | 160 °C                  |
|  | MA48.16         | <i>in natura</i> | 48 h             | 160 °C                  |
|  | MB24.15         | <i>Calcinado</i> | 24 h             | 150 °C                  |
|  | MB48.15         | <i>Calcinado</i> | 48 h             | 150 °C                  |
|  | MB24.16         | <i>Calcinado</i> | 24 h             | 160 °C                  |
|  | MB48.16         | <i>Calcinado</i> | 48 h             | 160 °C                  |

Fonte: autor, 2019.

As reações de síntese foram realizadas utilizando autoclaves de aço inoxidável com volumes de 48 mL, que fornecem condições de temperatura e pressão favoráveis para variações nos principais parâmetros de síntese (temperatura e tempo de tratamento, pH, concentração, entre outros), que podem causar substanciais mudanças na morfologia, tamanho, constituição química, entre outras propriedades das nanoestruturas sintetizadas. Levou-se as autoclaves para estufa com temperaturas de síntese de 150°C e 160° C, permanecendo 24 horas e 48 horas. Após este processo, filtrou-se o produto até alcançar um pH de aproximadamente 7, em seguida levou-se a estufa a 105 °C para a secagem obtendo, por fim, o produto sintético final (Figura 10). O processo experimental da preparação e obtenção da síntese foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química (LEQ) da UFPA.

Figura 10 - Fluxograma do método de síntese



Fonte: autor, 2019.

O processo de síntese realizado no presente trabalho é o mesmo descrito por Choi (2009). Porém, com devidas alterações, como diferentes: reagentes, tempo de calcinação, temperatura de síntese e entre outros. Comparando os parâmetros de síntese entre o presente trabalho e Choi (2009) (Tabela 2), verifica-se que ocorre uma diminuição nos gastos energéticos e de curto benefício, o que podemos constatar com um menor tempo de calcinação, menor tempo e temperatura de síntese, e a utilização de um reagente com menor valor de mercado.

Tabela 2 – Comparação entre os parâmetros de síntese

| <b>Estudo</b> | <b>Material</b>                     | <b>Reagente</b> | <b>Tempo de calcinação</b> | <b>Temperatura de calcinação</b> | <b>Tempo de síntese</b> | <b>Temperatura de síntese</b> |
|---------------|-------------------------------------|-----------------|----------------------------|----------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| Choi (2009)   | Metacaulim                          | Carbonato de Mn | 18 h                       | 700 °C                           | 24 e 48 h               | 200 °C                        |
| Autor (2019)  | Caulim <i>in natura</i> /Metacaulim | Nitrato de Mn   | 2 h                        | 700 °C                           | 24 e 48 h               | 150 e 160°C                   |

Fonte: autor, 2019.

### 3.3 Caracterização

Os produtos usados como material de partida e os resultantes da síntese foram direcionados para realização de ensaios por difração de raios X (DRX) submetendo-os ao difratômetro modelo BRUKER-binary V3, que se encontra situado no Laboratório de Caracterização Mineral da Faculdade de Geociências da UFPA. Submeteu-se também a microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise dos principais elementos químicos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do modelo Hitachi TM300-SwiftED3000 localizado no Laboratório de Engenharia Química (LEQ) da UFPA, e pelo modelo VEGA3 TESCAN do Laboratório de Caracterização de Materiais Metálicos (LCAM) da UFPA. E espectroscopia de infravermelho (FTIR) realizada pelo modelo Nicolet IS50 FT-IR do Laboratório de Geociências (IG) da UFPA. As amostras foram analisadas em forma de pó, onde foi possível verificar os aspectos estruturais dos materiais de partida e dos produtos de síntese.

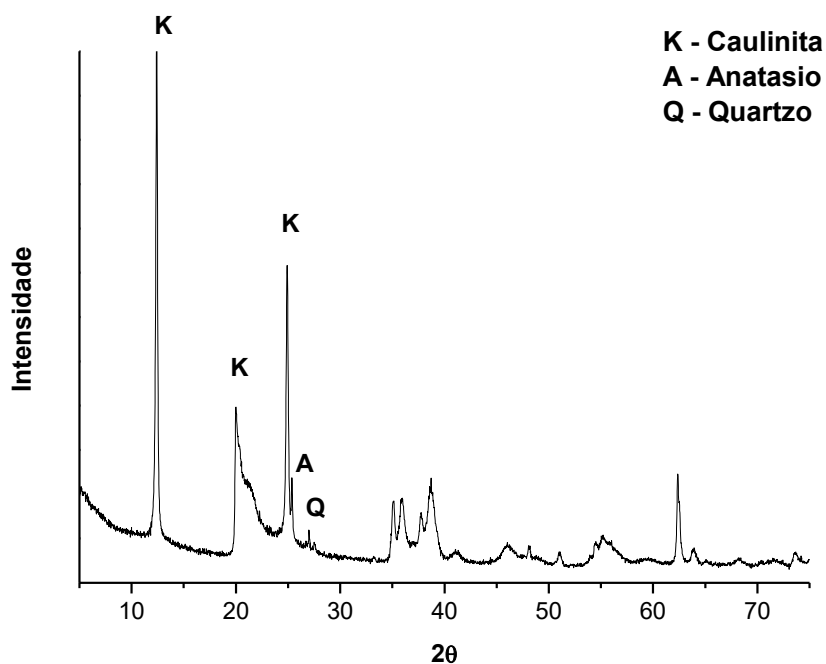
## 4 RESULTADOS

### 4.1 Difração de raios X (DRX)

#### 4.1.1 Materiais de Partida

Analisando o difratograma de raios X (Figura 11), referente ao caulim *in natura* (C), nota-se que a difração de raios X apresenta picos característicos do mineral caulinita onde se encontram a aproximadamente  $12,4^\circ$  (7,13 Å),  $19,9^\circ$  (4,44 Å) e  $24,9^\circ$  (3,56 Å). Apresenta também características do mineral anatásio em aproximadamente  $25,3^\circ$  (3,51 Å), e o picos próximo de  $26,9^\circ$  (3,31 Å) indica a existência do mineral quartzo, como podemos comprovar conforme a literatura sobre o estudo do caulim da região amazônica que se encontra em Santos, 2013.

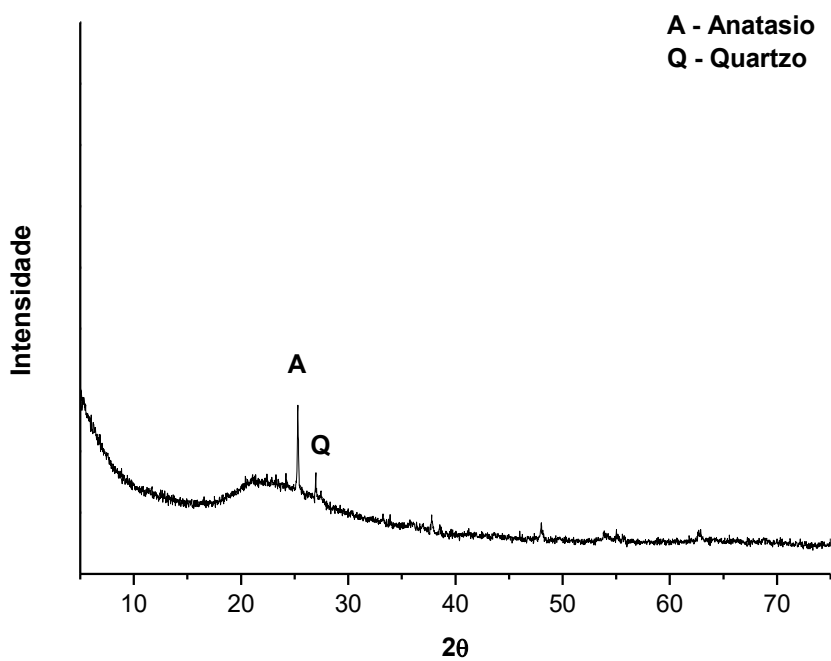
Figura 11 - Imagem por difração de raios X do Caulim *in natura*



Fonte: autor, 2019.

Na Figura 12 encontra-se a caracterização mineralógica do caulim calcinado indicando picos com característica mineralógica de anatásio em  $25,28^\circ$  ( $3,52 \text{ \AA}$ ) e quartzo em  $26,97^\circ$  ( $3,30 \text{ \AA}$ ).

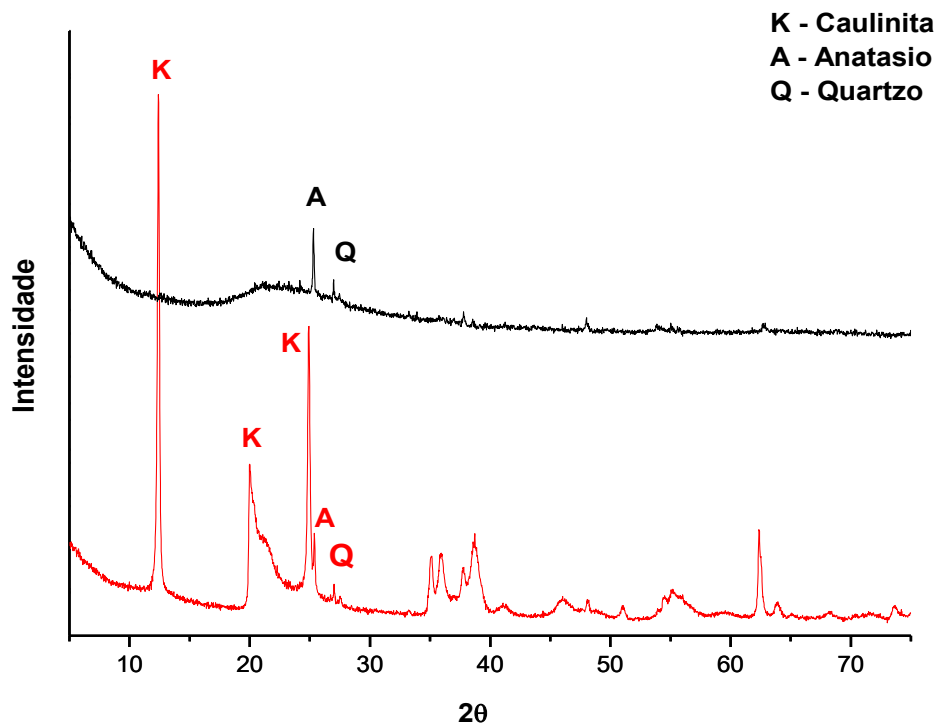
Figura 12 - Difratoograma de raios X do Caulim calcinado



Fonte: autor, 2019.

Observa-se na Figura 13, sobretudo, que os picos referentes a caulinita (K) desapareceram no material calcinado, sinalizando que ocorreu a desidroxilação deste argilomineral, resultando um material com características amorfas de acordo com as análises.

Figura 13 - Difratoogramas de raios X do caulim duro *in natura* (C) e calcinado (CC)

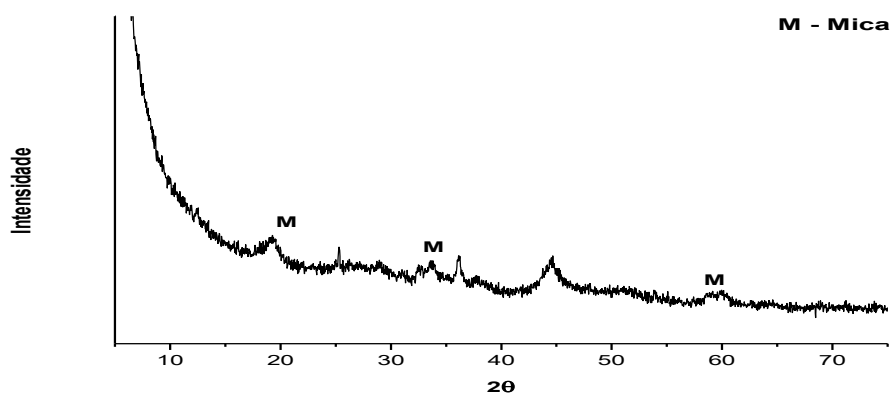


Fonte: autor, 2019.

#### 4.1.2 Síntese a partir do Caulim *in natura*

De acordo com a análise da difração de raios X (Figura 14), a síntese a partir do caulim *in natura* com o tempo de 24 horas com temperatura de 150 °C (MA24.15), apresenta um leve deslocamento dos picos característicos dos filossilicatos do tipo 2:1 ao longo da frequência. O pico principal em 8,6° (10,2 Å) não se mostra evidente.

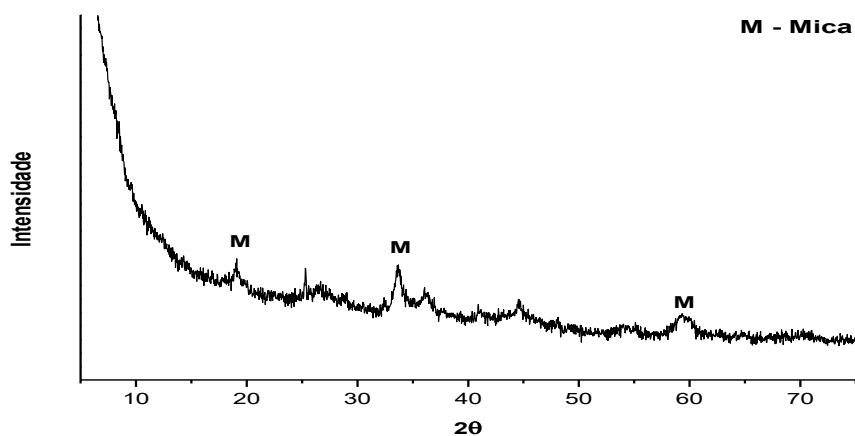
Figura 14 - Difratograma de raios X da amostra MA24.15



Fonte: autor, 2019.

No difratograma da síntese a partir do caulim *in natura* com tempo de 48 horas a 150 °C (MA48.15) (Figura 15), o pico principal em 8,6° (10,2 Å) apresenta-se de maneira imperceptível. Porém, apresenta picos em 18,9° (4,6 Å), 33,5° (2,6 Å) e 59,1° (1,5 Å) que são picos com particularidades das micas.

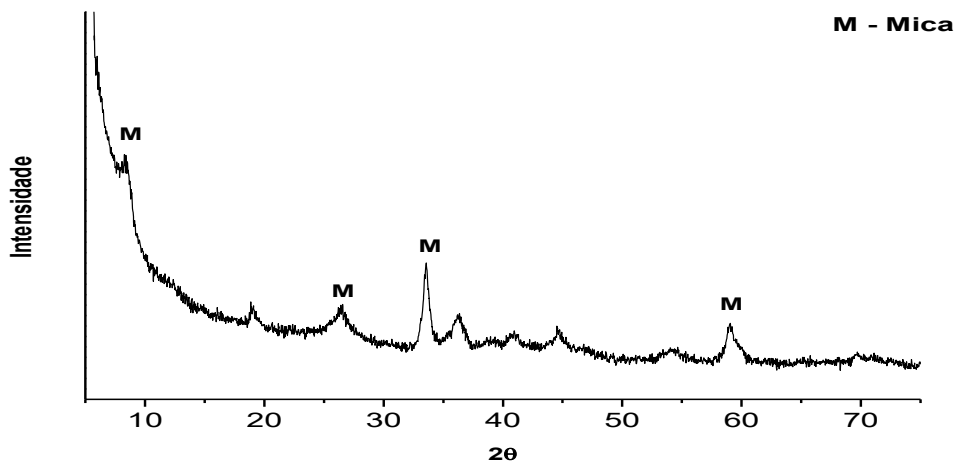
Figura 15 - Difratograma de raios X da amostra MA48.15



Fonte: autor, 2019.

Na Figura 16 referente a difração de raios X da amostra relacionada a síntese do caulim *in natura* com tempo de 24 horas a 160 °C (MA24.16), observa-se picos bem definidos de minerais micáceos ao longo de toda a escala de frequência.

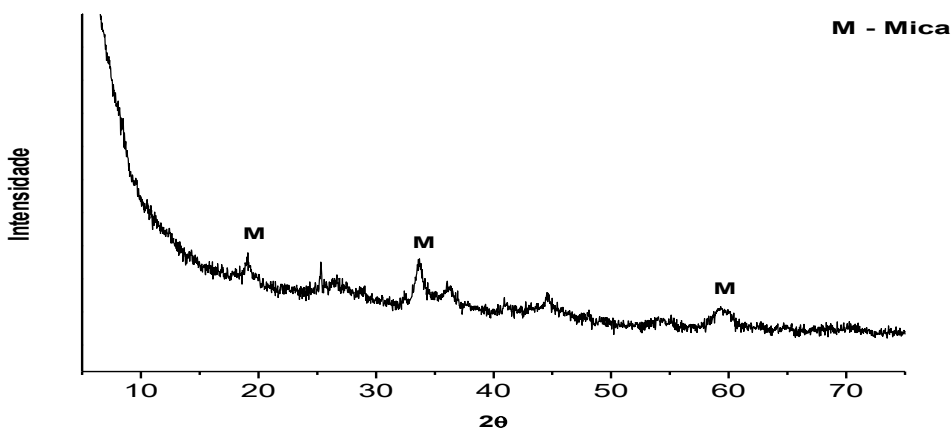
Figura 16 - Difratoograma de raios X da amostra MA24.16



Fonte: autor, 2019.

No difratoograma relativo à síntese a partir do caulim *in natura* com tempo de 48 horas a 160 °C (MA48.16) (Figura 17), podemos identificar que o pico principal em 8,6° (10,2 Å) se encontra em fase de formação, e os outros picos apresentam cristalinidades particulares de materiais micáceos, com os picos característicos bem definidos.

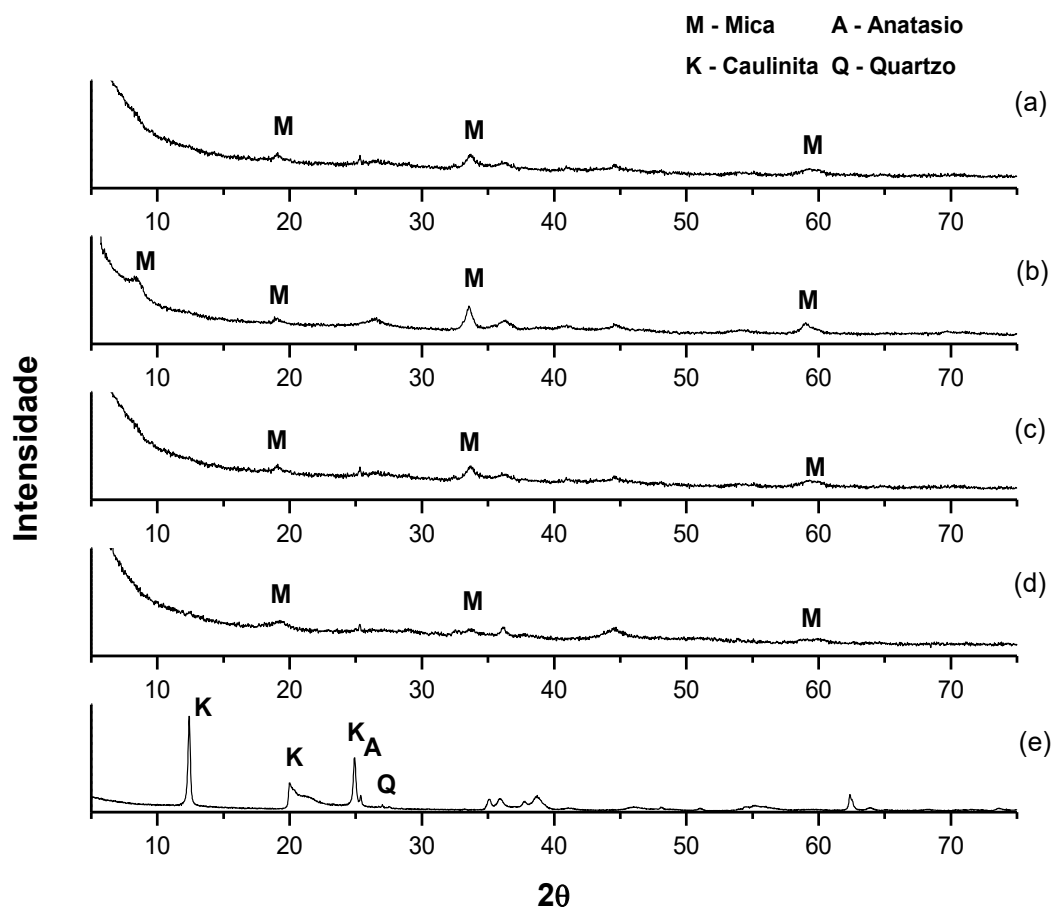
Figura 17 - Difratoograma de raios X da amostra MA48.16



Fonte: autor, 2019.

De acordo com as análises das difrações de raios X da Figura 18, as sínteses a partir do caulim *in natura* com o tempo de 24 e 48 horas com temperatura de 150° e 160 °C. Nas amostras MA24.15, MA48.15 e MA48.16 o pico principal  $2\Theta = 8,6^\circ$  ( $10,2 \text{ \AA}$ ) apresentou uma formação incipiente, porém processo de síntese foi satisfatório, pois o perfil de difração indica características de filossilicatos do tipo 2:1, verificando-se a formação de um material com características estruturais diferente da matéria-prima de partida (caulim *in natura*).

Figura 18 - Difratoogramas de raios X das amostras (a) MA48.16 (b) MA24.16 (c) MA48.15 (d) MA24.15 e (e) Caulim *in natura*

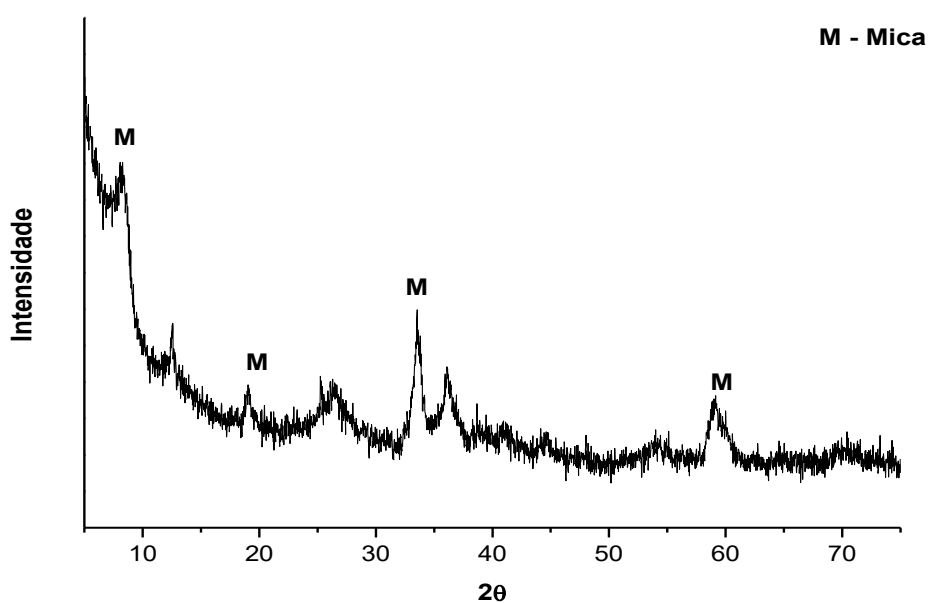


Fonte: autor, 2019.

### 4.1.3 Síntese a partir do Caulim Calcinado

De acordo com o resultados da análise apresentada na difração de raios X da Figura 19, relativo aos produtos de síntese realizados à 150 °C durante 24 horas (MB24.15), observam-se picos que indicam sinais da presença de minerais do grupo das micas nos principais picos cristalográficos das amostras sintetizadas, evidenciados pelas posições em aproximadamente  $2\Theta = 8,6^\circ$  (10,2 Å),  $18,9^\circ$  (4,6 Å),  $33,5^\circ$  (2,6 Å) e  $59,1^\circ$  (1,5 Å).

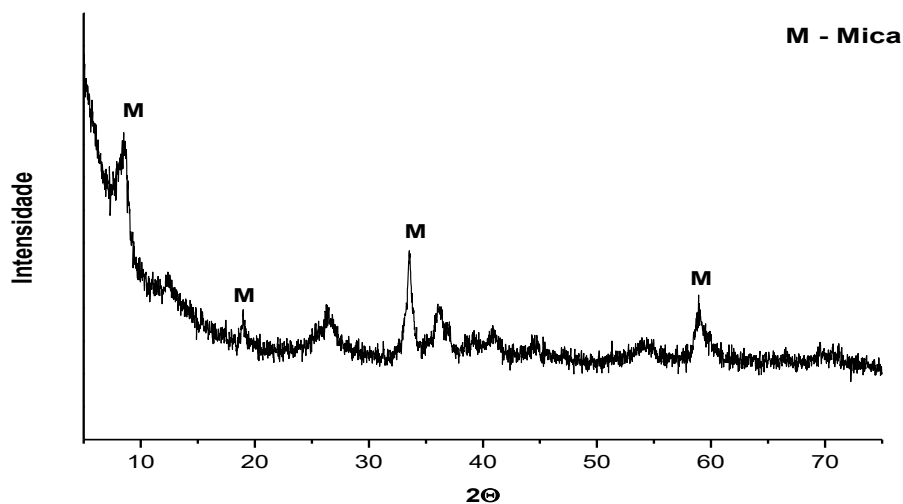
Figura 19 - Difratoograma de raios X da amostra MB24.15



Fonte: autor, 2019.

Na difração de raios X da Figura 20, relacionada a síntese a partir do caulim calcinado com o tempo de 48 horas a 150 °C (MB48.15) destaca-se fases mineralógicas características do grupo das micas. Em comparação a MB24.15, a amostra MB48.15 apresenta picos mais bem definidos. Denotando maior cristalinidade em relação ao tempo de síntese.

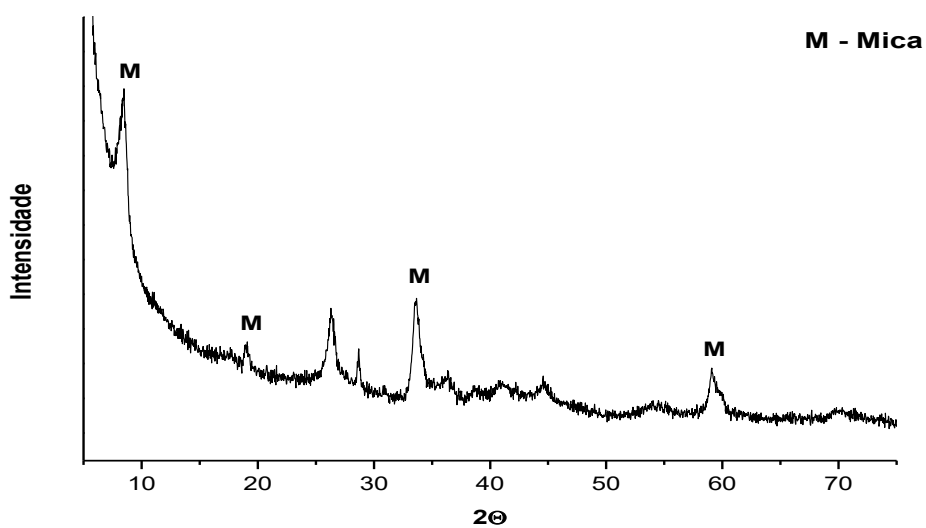
Figura 20 - Difratoograma de raios X da amostra MB48.15



Fonte: autor, 2019.

Na Figura 21 por DRX da amostra da síntese a partir do caulim duro calcinado com tempo de 24 horas a 160 °C (MB24.16), apresenta fases mineralógicas referentes as micas. Nos picos cristalográficos das amostras MB24.16 observa-se maior cristalinidade do que as amostras anteriores MB24.15 e MB48.15.

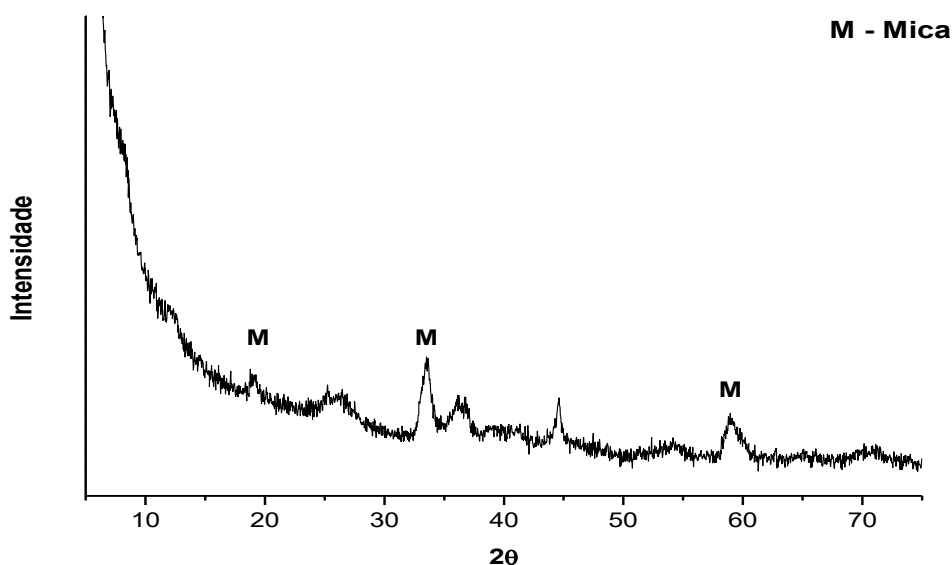
Figura 21 - Difratoograma de raios X da amostra MB24.16



Fonte: autor, 2019.

Na Figura 22, é apresentado o difratograma de raios X da síntese a partir do caulim calcinado a 160 °C com tempo de síntese de 48 horas (MB48.16), identifica-se picos referentes a fase cristalina das micas em  $2\Theta = 18,9^\circ$  (4,6 Å),  $33,5^\circ$  (2,6 Å) e  $59,1^\circ$  (1,5 Å). O pico em  $2\Theta = 8,6^\circ$  (10,2 Å) se forma na síntese desta amostra, porém de uma maneira um tanto quanto suave.

Figura 22 - Difratograma de raios X da amostra MB48.16



Fonte: autor, 2019.

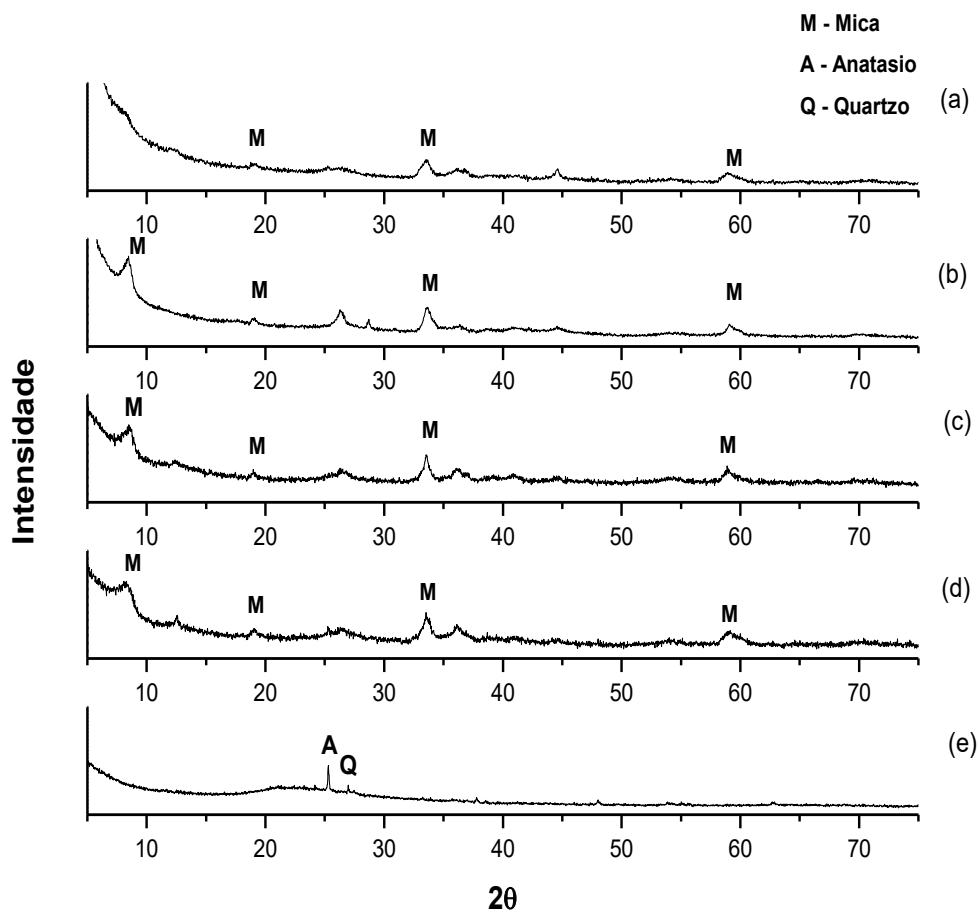
De acordo com os resultados das análises apresentadas nas difrações de raios X da Figura 23, relativo aos produtos de síntese realizados à 150 °C e 160 °C durante 24 e 48 horas (MB24.15, MB48.15, MB24.16 e MB48.16), observam-se picos com características de argilominerais do tipo 2:1 nas amostras MB24.15, MB48.15 e MB24.16, ou seja, indicam sinais da presença de minerais do grupo das micas nos principais picos cristalográficos das amostras sintetizadas, evidenciados pelas posições em aproximadamente  $2\Theta = 8,6^\circ$  (10,2 Å),  $18,9^\circ$  (4,6 Å),  $33,5^\circ$  (2,6 Å) e  $59,1^\circ$  (1,5 Å). Todavia, na amostra MB48,16 o pico referente a  $2\Theta = 8,6^\circ$  (10,2 Å) mostra-se em fase de formação, sem muita definição cristalina.

Verifica-se também, através da Figura 23, que o tempo e a temperatura de síntese têm influência significativa sobre a cristalinidade dos materiais sintetizados, já que nos difratogramas podemos observar que a amostra MB24.16 indicam picos mais bem

definidos, indicando muito provavelmente, um maior aspecto cristalino do que as amostras com temperatura a 150° C.

Analisa-se também a formação de um material com fases mineralógicas diferente da matéria-prima de partida (caulim calcinado). Os resultados das difrações de raios X se apresentam em total acordo com as relatadas na literatura em Choi (2009).

Figura 23 - Difratoformas de raios X das amostras (a) MB48.16 (b) MB24.16 (c) MB48.15 (d) MB24.15 e (e) Caulim calcinado



Fonte: autor, 2019.

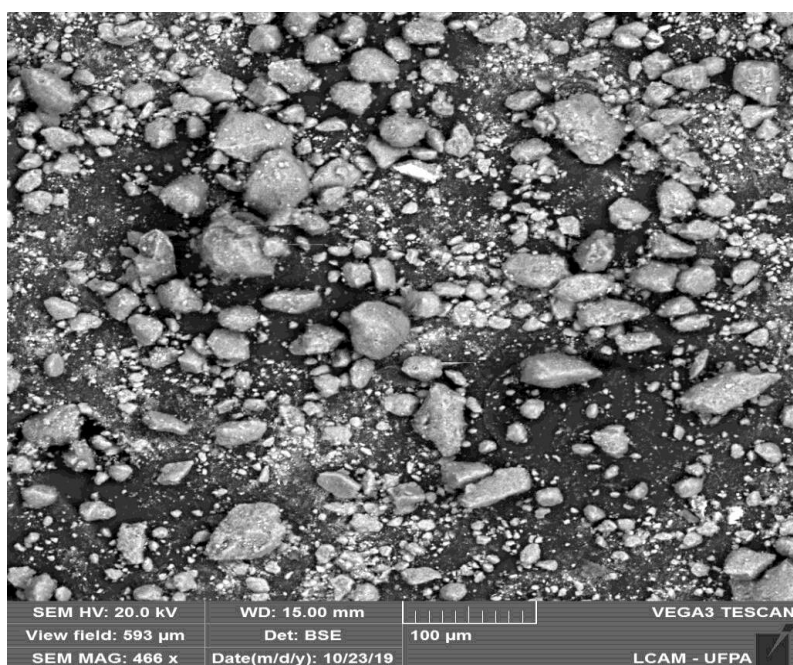
## 4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

### 4.2.1 MEV e EDS dos Materiais de Partida

#### 4.2.1.1 MEV e EDS do Caulim *in natura*

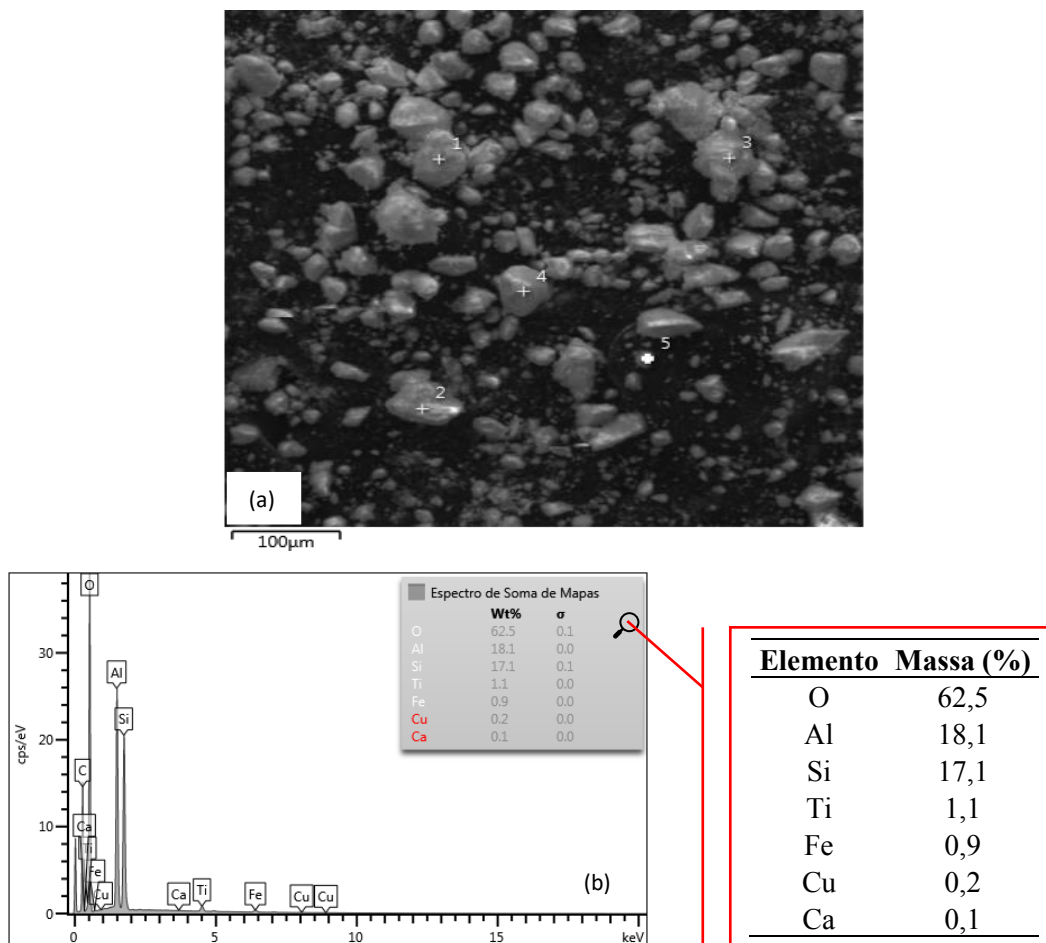
As imagens do microscópico eletrônico de varredura (MEV) do caulim *in natura* referente a Figura 24, observa-se a morfologia típica da caulinita com placas pseudo-hexagonais de tamanhos variados, dispostas ao longo da imagem. Através da análise por EDS da Figura 25, verificou-se que os elementos presentes na amostra são características da constituição de caulim duro tais como alumínio (Al), silício (Si), oxigênio (O), titânio (Ti), o ferro (Fe) é geralmente encontrado no caulim duro, já que sua característica é composição ferruginosa. O cálcio (Ca) relaciona-se a impureza presente na composição. No entanto, o cobre (Cu) presente é decorrente da fita de cobre utilizada no preparo da amostra para ser levado ao aparelho.

Figura 24 - Fotomicrografia do caulim *in natura*



Fonte: autor, 2019.

Figura 25 - (a) Fotomicrografia por EDS do caulim *in natura* (b) Espectrografia em EDS do caulim *in natura*

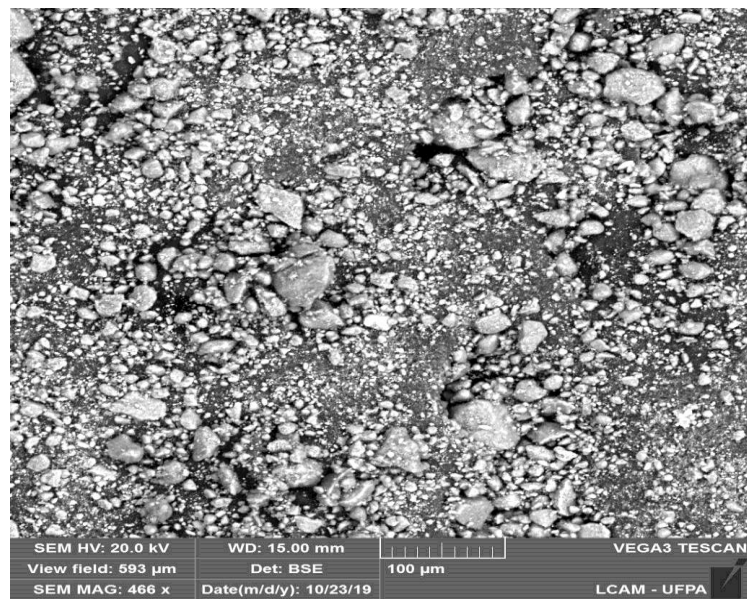


Fonte: autor, 2019.

#### 4.2.1.2 MEV e EDS do Caulim calcinado

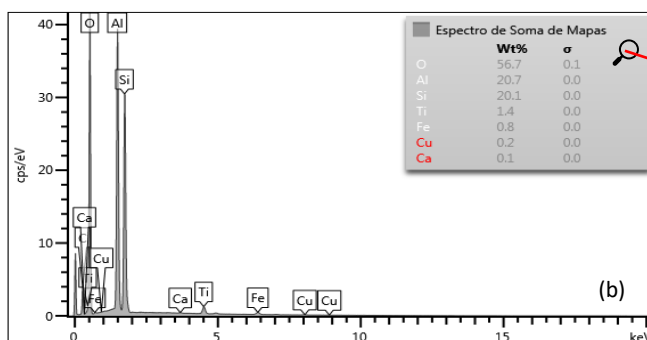
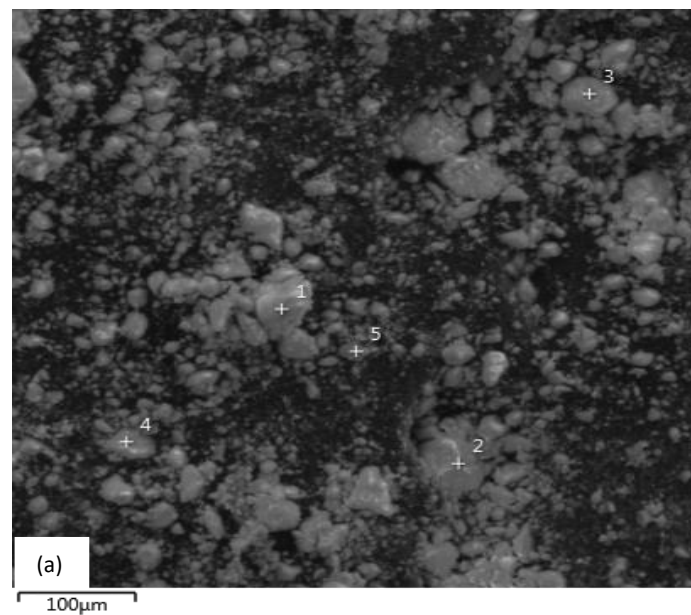
Na Figura 26 do microscópico eletrônico de varredura (MEV) do caulim calcinado, nota-se a morfologia lamelar em placas dispersas ao longo da superfície da imagem. A análise por EDS (Figura 27), verificou-se que os elementos presentes na amostra são alumínio (Al), silício (Si), oxigênio (O), titânio (Ti), o ferro (Fe) é geralmente encontrado devido a característica ferruginosa do material. O cálcio (Ca) relaciona-se a impureza presente na composição. No entanto, o cobre (Cu) presente é decorrente da fita de cobre utilizada no preparo da amostra para ser levado ao aparelho. Observa-se que na tabela de composição do caulim *in natura* para o calcinado, ocorreu uma diminuição na porcentagem de oxigênio, devido a desidroxilação do material.

Figura 26 - Fotomicrografia do caulim calcinado



Fonte: autor, 2019.

Figura 27 - (a) Fotomicrografia por EDS do caulim calcinado (b) Espectrografia em EDS do caulim calcinado



| Elemento | Massa (%) |
|----------|-----------|
| O        | 56,7      |
| Al       | 20,7      |
| Si       | 20,1      |
| Ti       | 1,4       |
| Fe       | 0,8       |
| Cu       | 0,2       |
| Ca       | 0,1       |

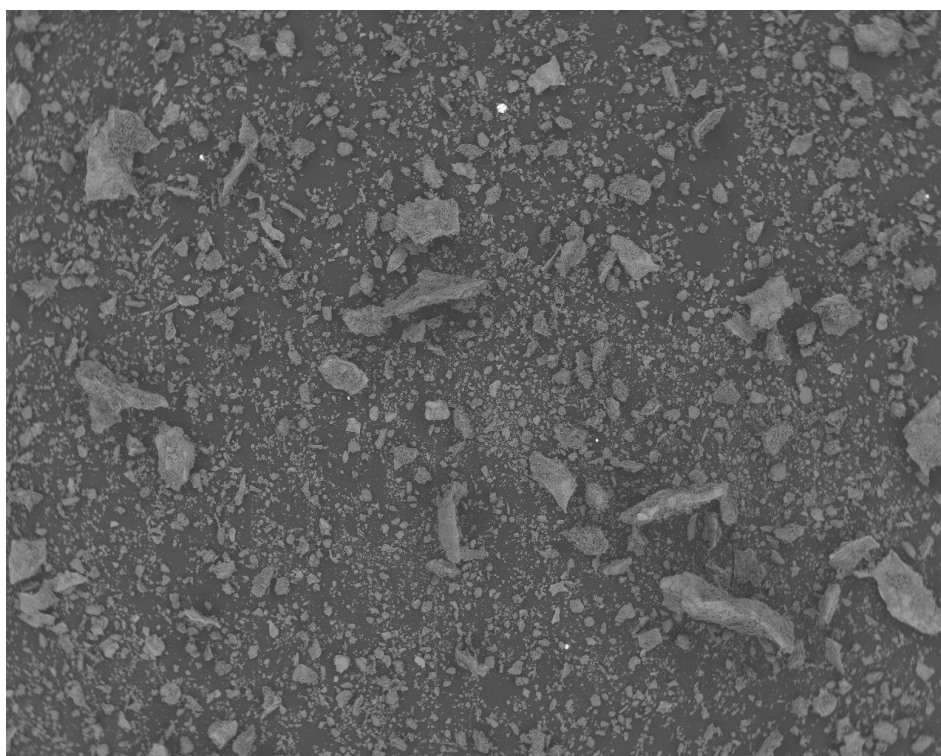
Fonte: autor, 2019.

#### 4.2.2 MEV e EDS da Síntese a partir do caulim *in natura*

As fotomicrografias por meio de MEV associados a análise por EDS (Figura 28 a 35) referem-se as sínteses a partir do caulim *in natura* com o tempo de 24 e 48 horas com as temperaturas de síntese de 150°C e 160°C – MA24.15, MA48.15, MA24.16 e MA48.16-.

Podemos observar morfologias lamelares em pequenas quantidades ao longo da superfície das imagens. Através das análises por EDS verificou-se que os elementos presentes nas amostras são características da constituição de argilominerais tais como alumínio (Al), silício (Si) e oxigênio (O), o potássio (K) é geralmente encontrado nas micas, e o manganês (Mn), também utilizado para compor o gel de síntese, proveniente de substituições isomórficas nas camadas. No entanto, o cobre (Cu) presente é decorrente da fita de cobre utilizada no preparo da amostra para ser levado ao aparelho.

Figura 28 - Fotomicrografia do MA24.15



UFPA - LME0333

2019/04/29

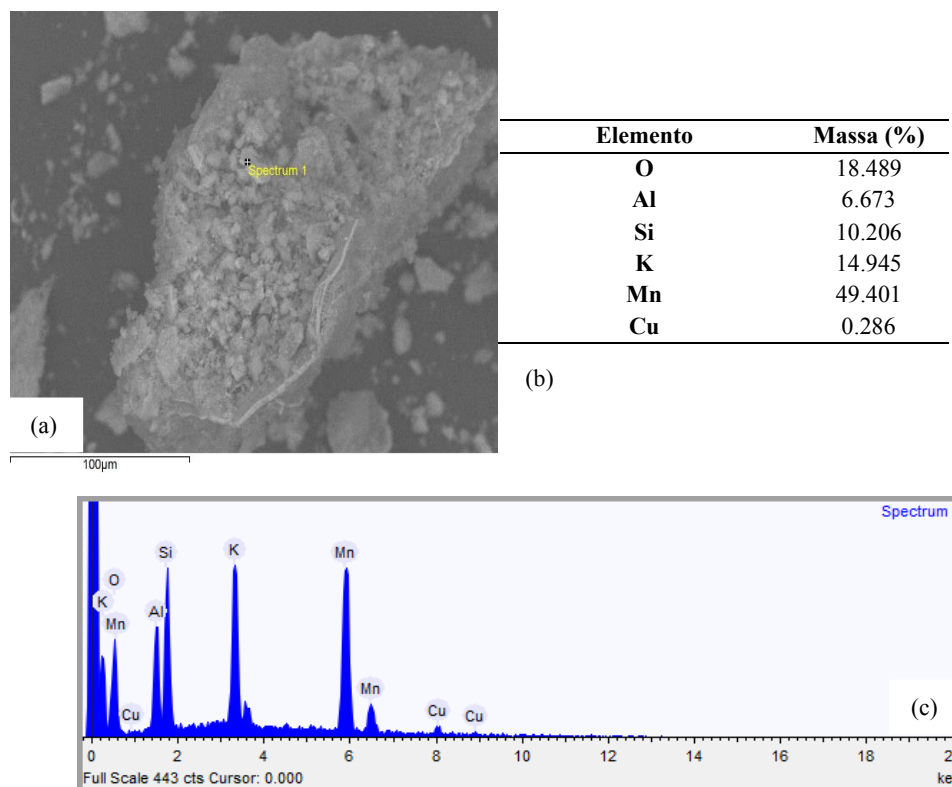
10:53 F

D4.1 x60

1 mm

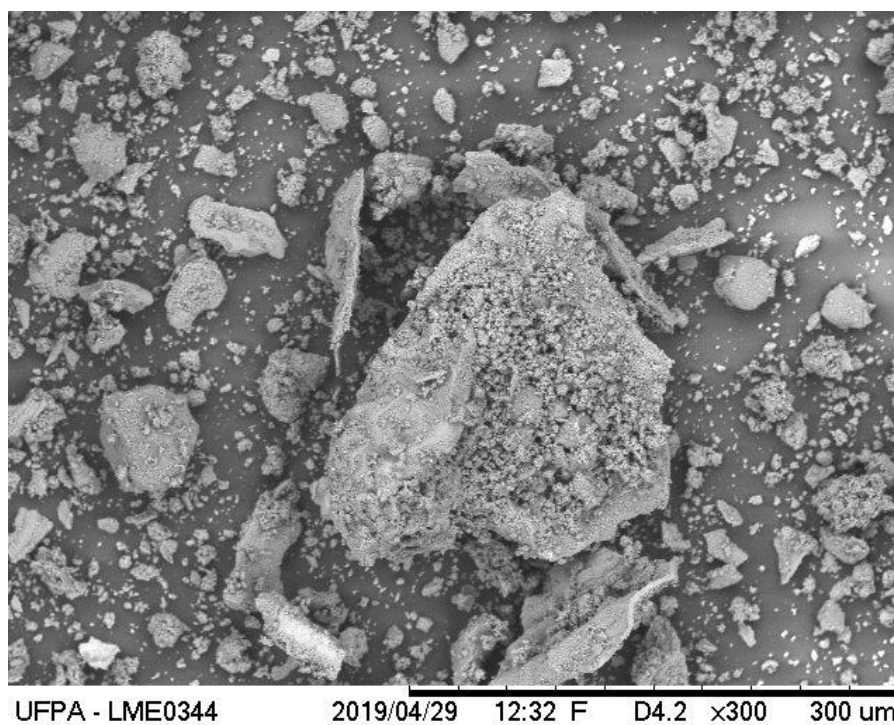
Fonte: autor, 2019.

Figura 29 - (a) Fotomicrografia por EDS do MA24.15 (b) Composição química em porcentagem (c) Espectrografia em EDS do MA24.15



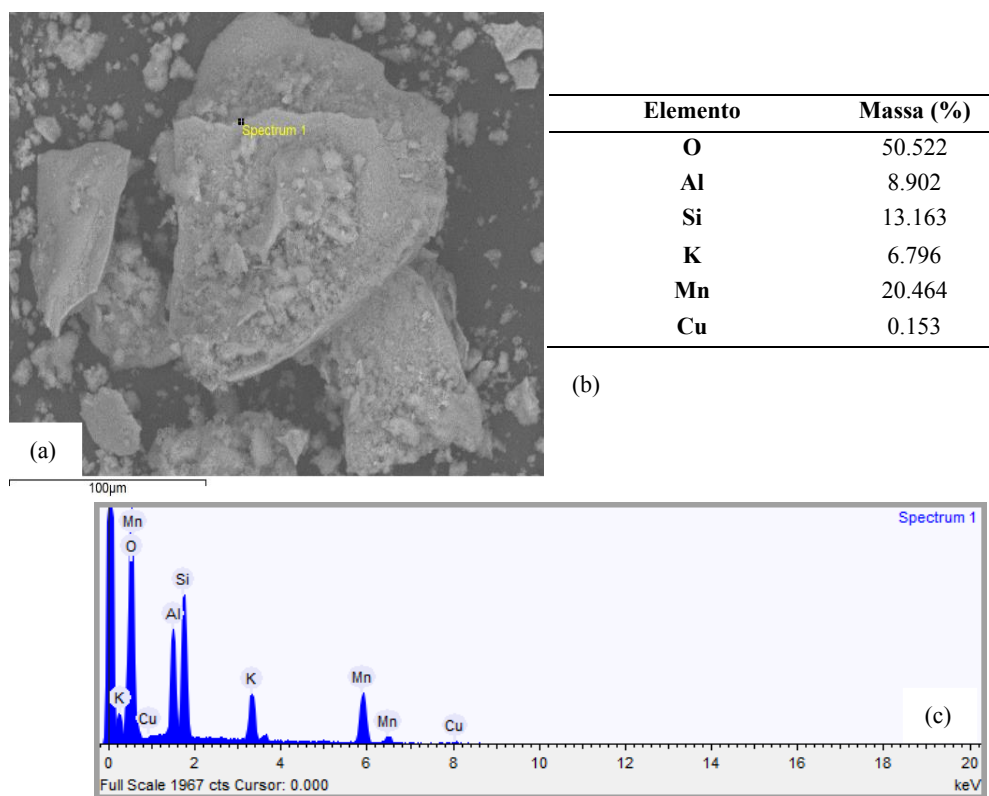
Fonte: autor, 2019.

Figura 30 - Fotomicrografia do MA48.15



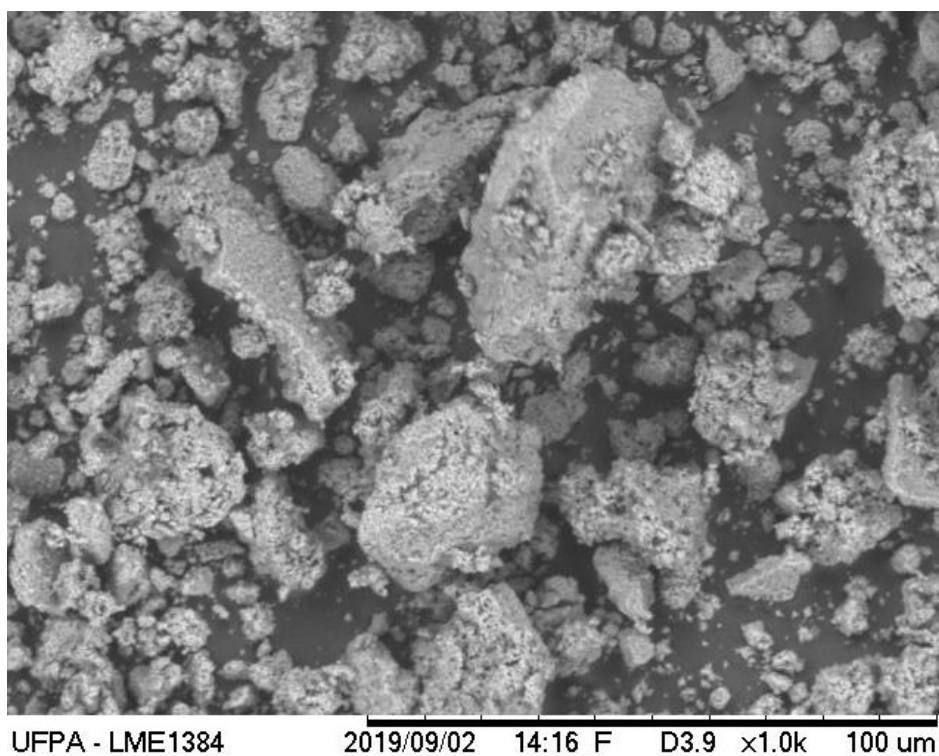
Fonte: autor, 2019.

Figura 31 - (a) Fotomicrografia por EDS do MA48.15 (b) Composição química em porcentagem (c) Espectrografia em EDS do MA48.15



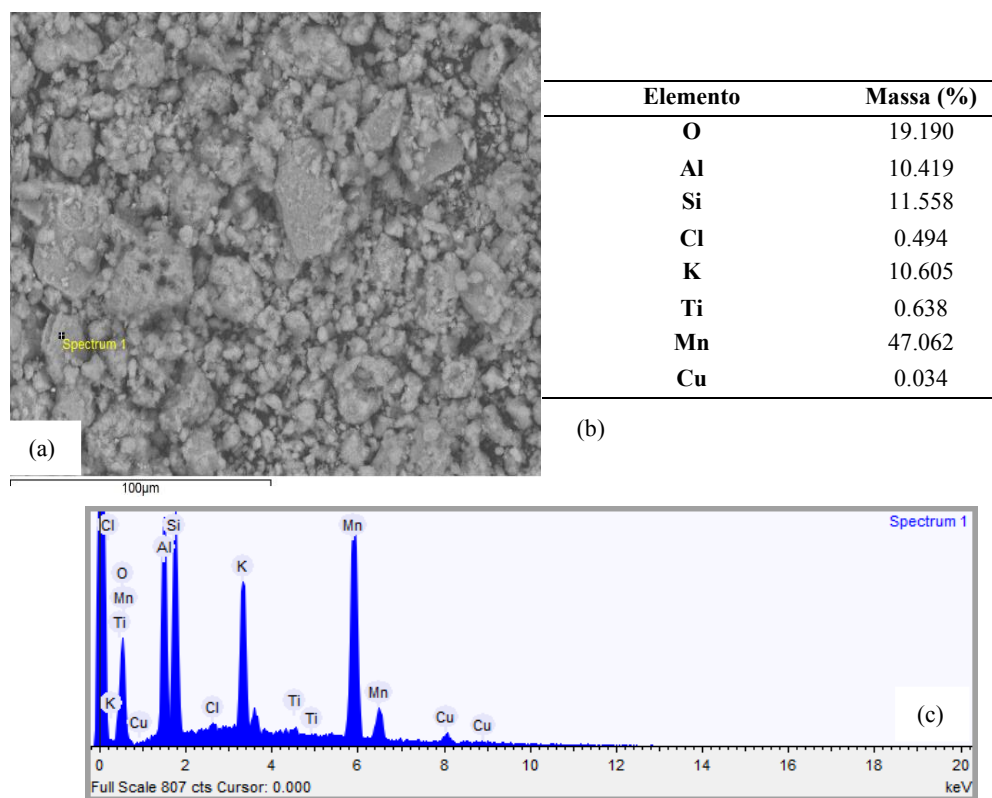
Fonte: autor, 2019.

Figura 32 - Fotomicrografia do MA24.16



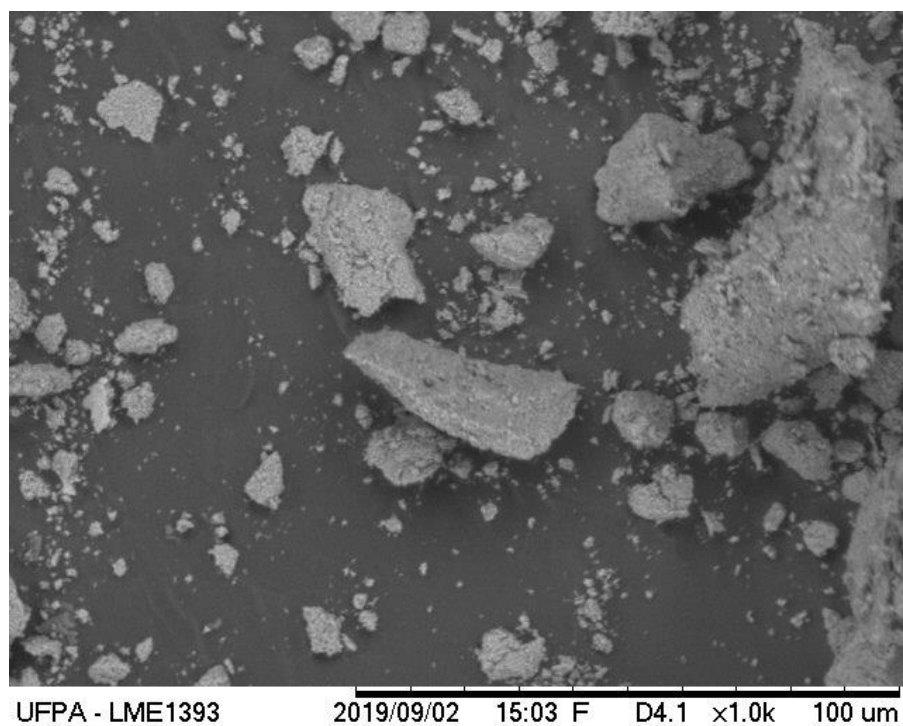
Fonte: autor, 2019.

Figura 33 - (a) Fotomicrografia por EDS do MA24.16 (b) Composição química em porcentagem de MA24.16 (c) Espectrografia em EDS do MA24.16



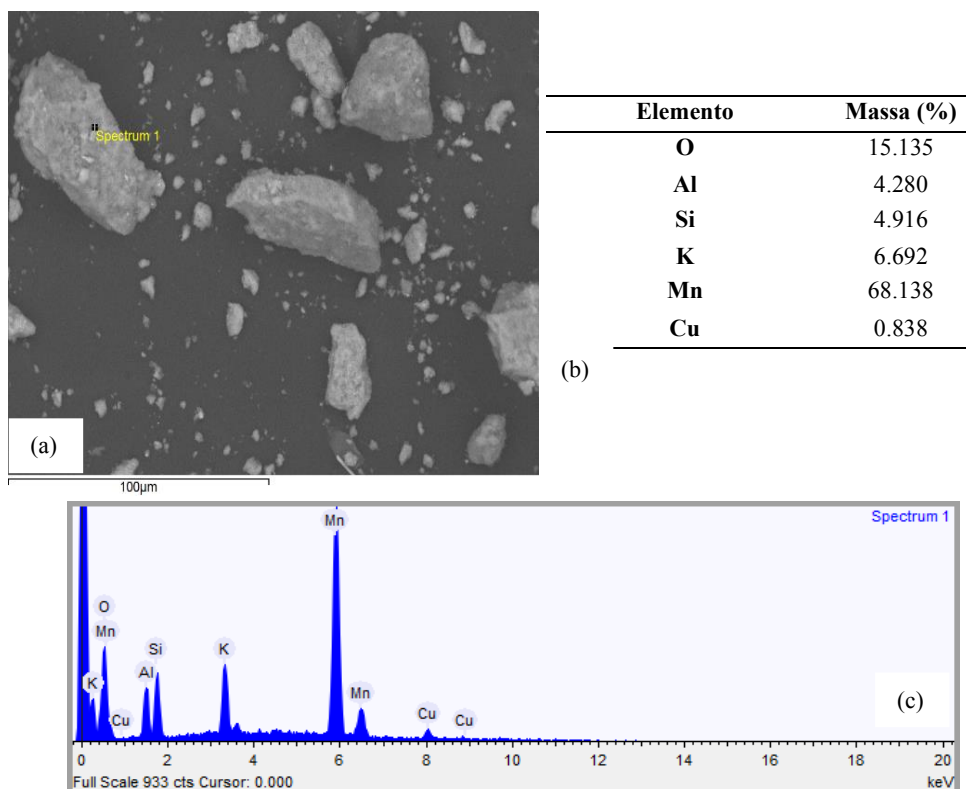
Fonte: autor, 2019.

Figura 34 - Fotomicrografia do MA48.16



Fonte: autor, 2019.

Figura 35 - (a) Fotomicrografia por EDS do MA48.16 (b) Composição química em porcentagem de MA48.16 (c) Espectrografia em EDS do MA48.16



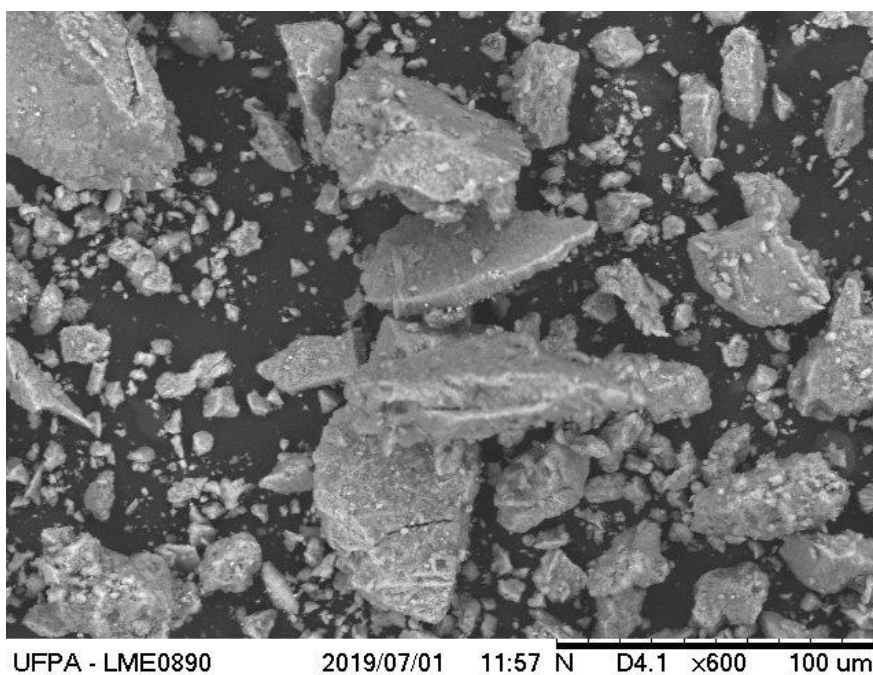
Fonte: autor, 2019.

#### 4.2.2 MEV e EDS da Síntese a partir do Caulim Calcinado

Na Figura 36 a 43 analisa-se as sínteses a partir do caulim duro calcinado com o tempo de 24 e 48 horas com o tempo de 150°C e 160°C - MB24.15, MB48.15, MB24.16 e MB 48.16 -.

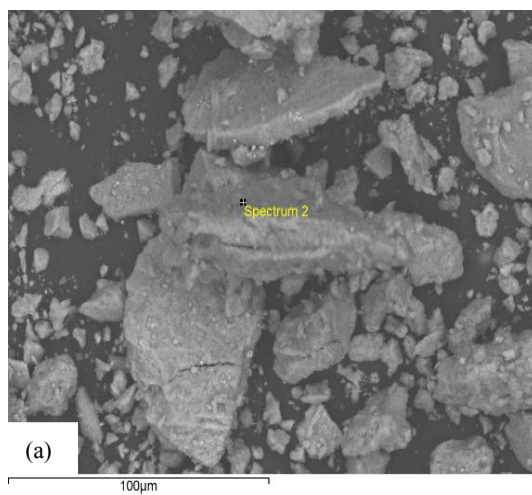
Nas imagens do MEV podemos observar características estruturais do tipo lamelares, usando a detecção por EDS determinamos a composição química elementar dos pontos determinados, ou seja, a informação qualitativa referente aos elementos da amostra (Figura 36 a 43). Foi possível verificar os aspectos estruturais do material sintetizado; desta forma, podemos observar morfologias lamelares ao longo da superfície da imagem. Através do ensaio por EDS verificou-se que os elementos presentes na amostra são características da constituição de argilominerais tais como alumínio (Al), potássio (K), oxigênio (O) e silício (Si), geralmente encontrado nas micas, e o manganês (Mn) presente, tem sua origem na composição do gel de síntese, proveniente de substituições isomórficas nas camadas. No entanto, o cobre (Cu) presente é proveniente da fita de cobre utilizada na preparação da amostra para ser levado ao aparelho de análise.

Figura 36 - Fotomicrografia do MB24.15



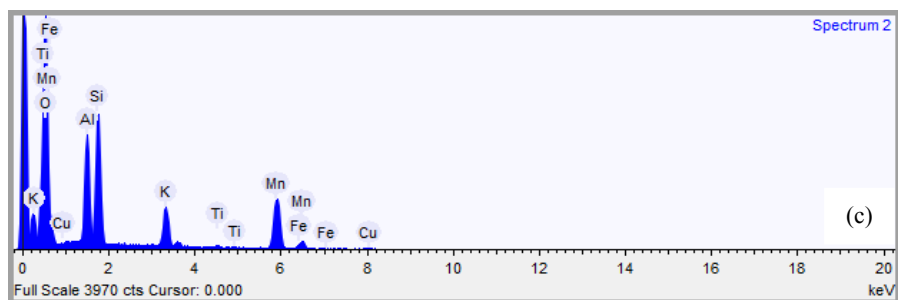
Fonte: autor, 2019.

Figura 37 - (a) Fotomicrografia por EDS do MB24.15 (b) Composição química em porcentagem de MB24.15 (c) Espectrografia em EDS do MB24.15



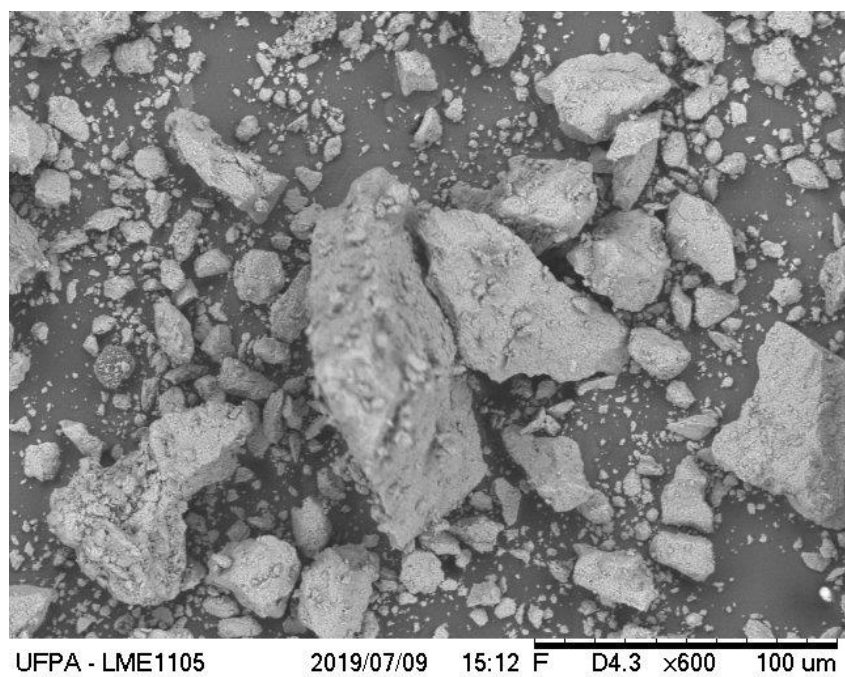
| Elemento | Massa (%) |
|----------|-----------|
| O        | 51.441    |
| Al       | 10.341    |
| Si       | 11.486    |
| K        | 4.277     |
| Mn       | 22.397    |
| Cu       | 0.060     |

(b)



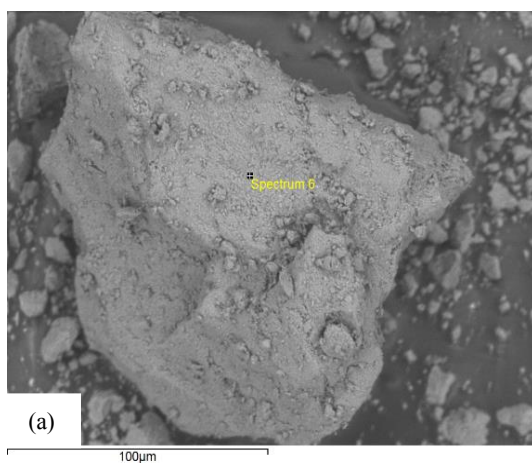
Fonte: autor, 2019.

Figura 38 - Caracterização por MEV da amostra MB48.15



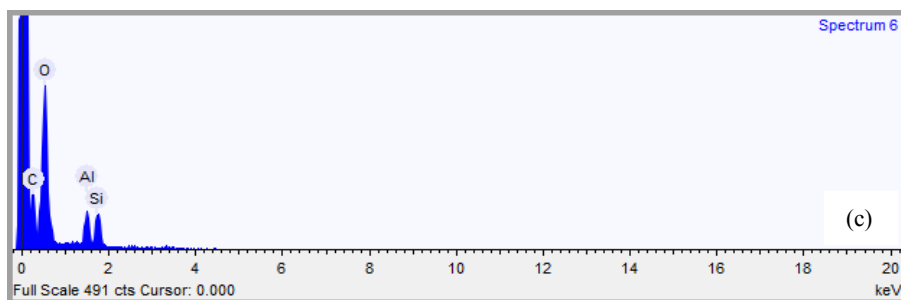
Fonte: autor, 2019.

Figura 39 - (a) Fotomicrografia por EDS do MB48.15 (b) Composição química em porcentagem do MB48.15 (c) Espectrografia em EDS do MB48.15



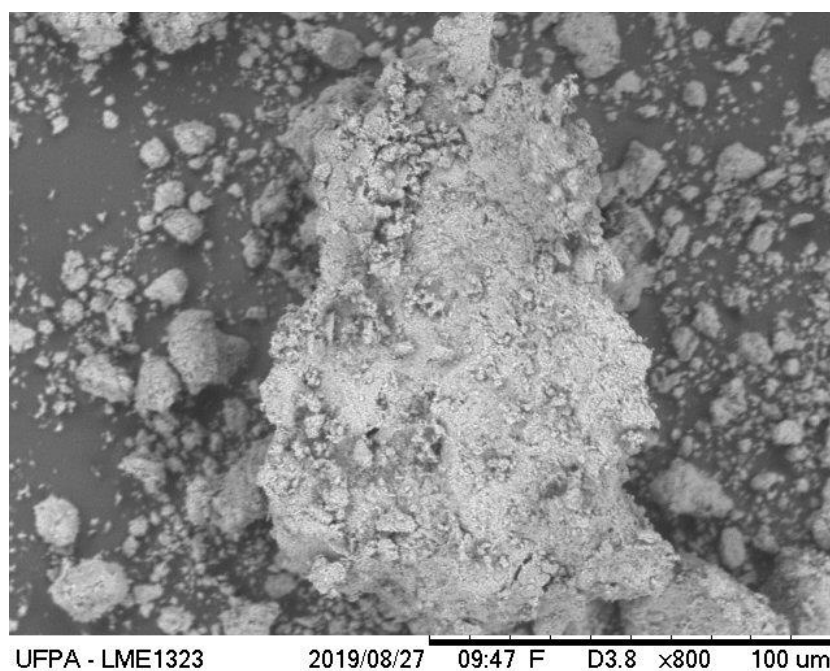
| Elemento | Massa (%) |
|----------|-----------|
| C        | 20.894    |
| O        | 49.900    |
| Al       | 11.876    |
| Si       | 17.330    |

(b)



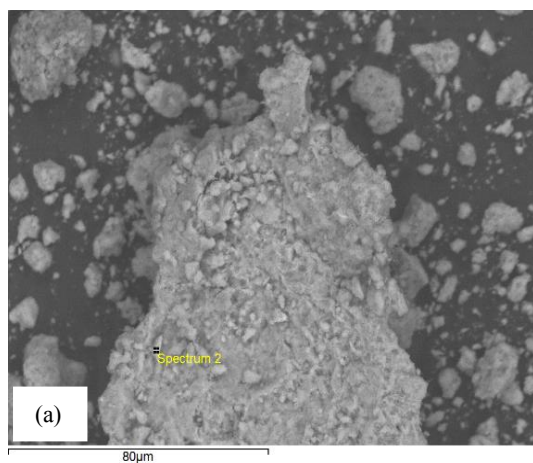
Fonte: autor, 2019.

Figura 40 - Caracterização por MEV da amostra MB24.16



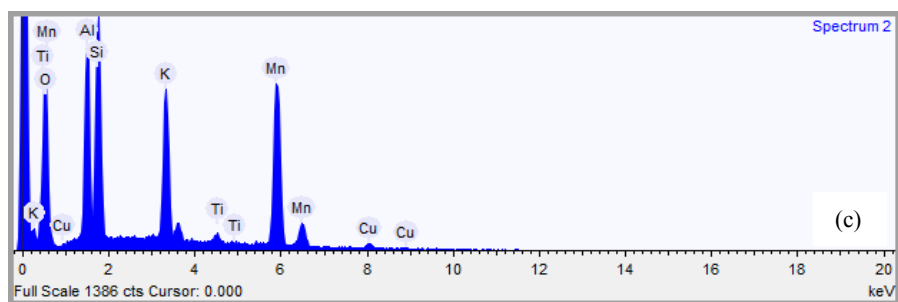
Fonte: autor, 2019.

Figura 41 - Fotomicrografia por EDS do MB24.16 (b) Composição química em porcentagem de MB24.16 (c) Espectrografia em EDS do MB24.16



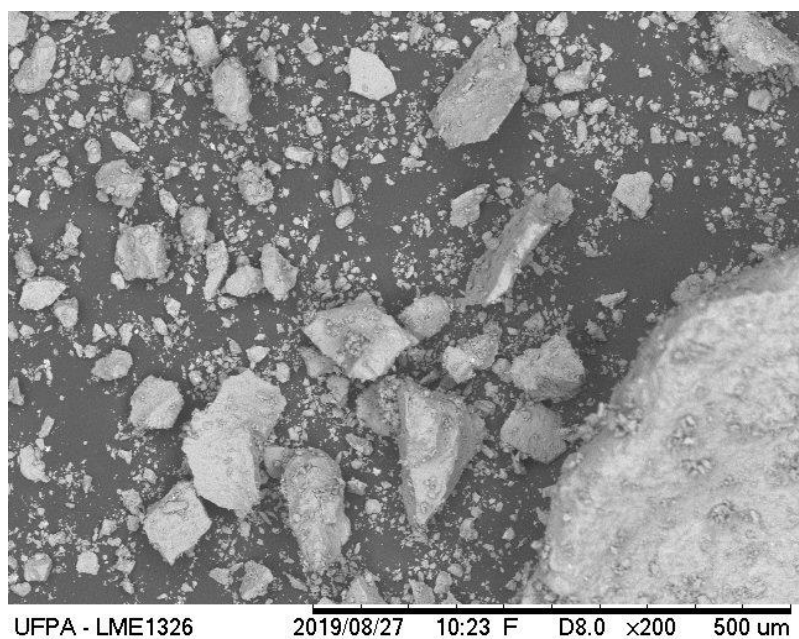
| Elemento | Massa (%) |
|----------|-----------|
| O        | 29.617    |
| Al       | 9.447     |
| Si       | 11.539    |
| K        | 10.896    |
| Ti       | 0.903     |
| Mn       | 37.504    |
| Cu       | 0.094     |

(b)



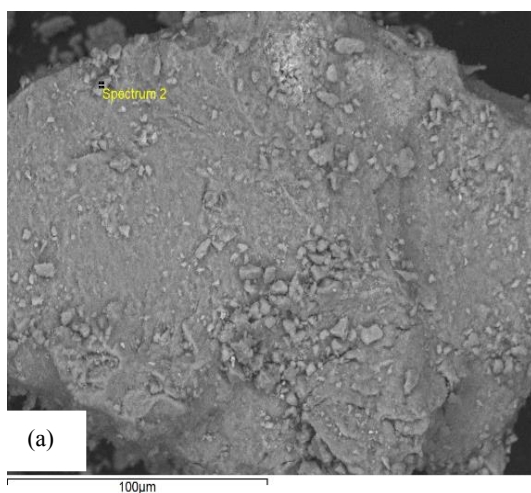
Fonte: autor, 2019.

Figura 42 - Caracterização por MEV da amostra MB48.16



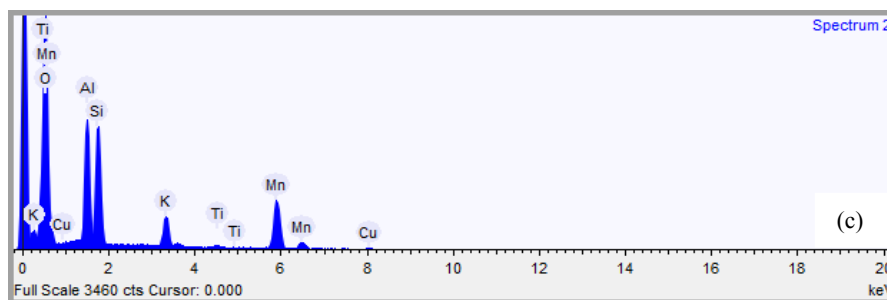
Fonte: autor, 2019.

Figura 43 - (a) Fotomicrografia por EDS do MB48.16 (b) Composição química em porcentagem de MB48.16 (c) Espectrografia em EDS do MB48.16



| Elemento | Massa (%) |
|----------|-----------|
| O        | 52.063    |
| Al       | 10.776    |
| Si       | 11.701    |
| K        | 4.158     |
| Ti       | 0.371     |
| Mn       | 20.767    |
| Cu       | 0.164     |

(b)



Fonte: autor, 2019.

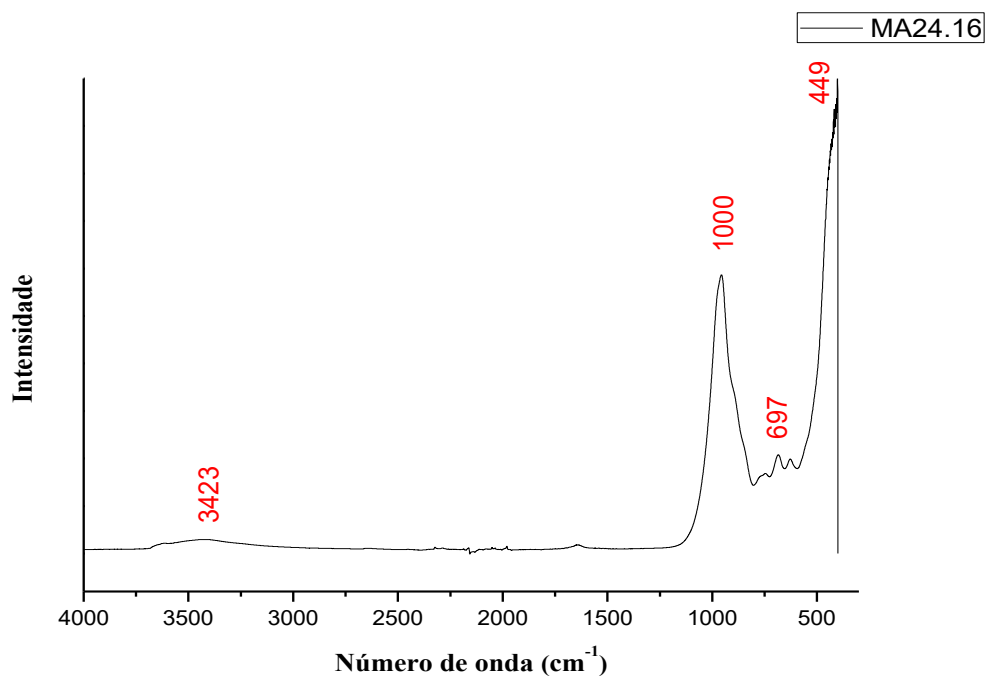
### 4.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Para o ensaio de espectroscopia de infravermelho (FTIR) foram submetidas as amostras MA24.16 (Figura 44) e MB24.16 (Figura 45), pois apresentaram uma maior cristalinidade de acordo com os ensaios de DRX.

Nas Figura 44 e 45 são mostradas as absorções obtidas por FTIR das amostras MA24.16 e MB24.16, a banda em  $3423\text{ cm}^{-1}$  resulta da vibração de alongamento do OH da mica. Além disso, a banda de absorção muito forte em aproximadamente  $1000\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibrações de estiramento de Si - O de mica. As outras duas bandas de absorção fortes próximo a  $697\text{ cm}^{-1}$  e  $449\text{ cm}^{-1}$  podem ser resultantes do alongamento de Al - O e da flexão de Si - O nas vibrações das micas, respectivamente. Os resultados obtidos por FTIR, apresentam-se de total acordo com as relatadas por Lee (2005).

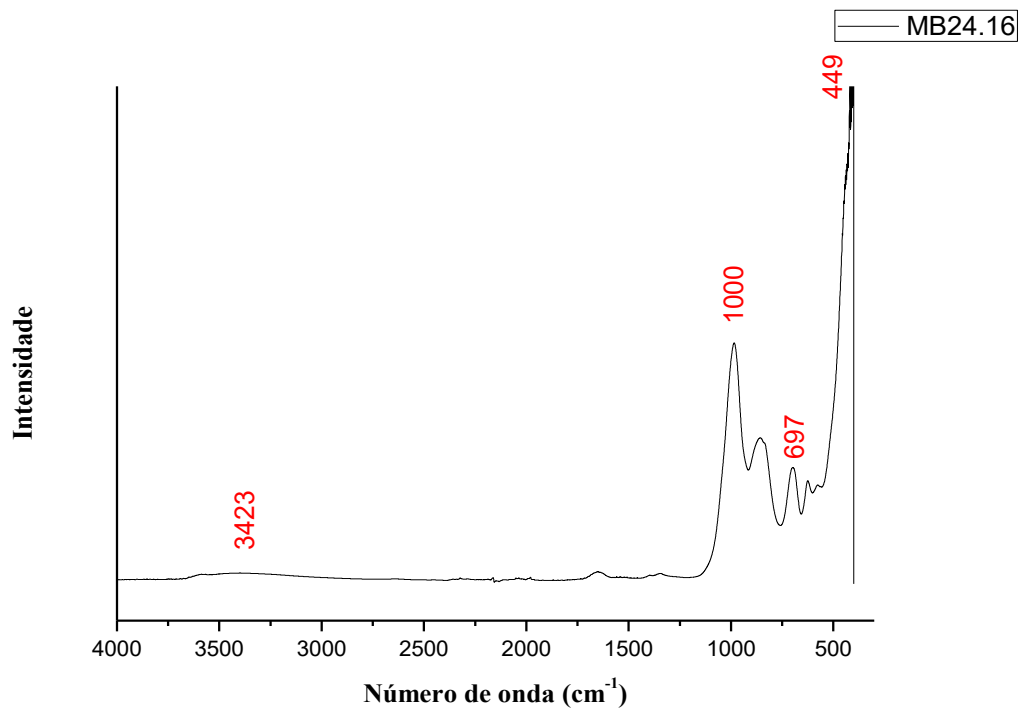
Na banda de vibração em aproximadamente  $3423\text{ cm}^{-1}$ , indica maior saliência na Figura 44, isso ocorre devido a síntese a partir do material *in natura* (MA24.16) possuir maior concentração de OH do que a síntese a partir do material calcinado (MB24.16).

Figura 44 - Espectro de infravermelho do MA24.16



Fonte: autor, 2019.

Figura 45 - Espectro de infravermelho do MB24.16



Fonte: autor, 2019.

## 5 CONCLUSÃO

A aplicação do caulim duro *in natura* e caulim calcinado mostrou-se uma matéria-prima interessante dentro das condições estudadas, pois foi possível produzir argilominerais do tipo 2:1, aplicando síntese hidrotérmica a 150 °C e 160 °C, com indicativos de boa cristalinidade, principalmente na amostra MB24.16. O método revelou-se eficaz como uma alternativa para a utilização do caulim duro na obtenção de argila sintética do grupo das micas. A amostra MB24.16, demonstra melhores resultados com o aumento da temperatura de síntese em relação a temperatura de 150 °C, porém o tempo não exerceu influência. Nas análises feitas por MEV e EDS podemos presenciar mudanças na composição e na distribuição morfológica entre o material de partida e os produtos de síntese. Análise realizada por FTIR consta que, tanto a amostra MA24.16 e MB24.16 caracteriza-se por vibrações pertencentes a materiais micáceos. Salienta-se também que a obtenção da síntese a partir do caulim *in natura* apresenta-se eficaz na produção do material desejado, indicando que não há necessidade de calcinação para obtenção do produto final, diminuindo, assim, o custo de produção.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a utilização de diferentes reagentes no processo de síntese;
- Utilizar diferentes parâmetros de tempo e temperatura no processo de síntese;
- Analisar a influência da utilização de tempo de envelhecimento no gel reacional na síntese;
- Realizar a síntese do material aplicando um sistema de agitação no preparo do gel reacional;
- Sintetizar materiais micáceos para a aplicação como carga em nanocompósitos com matriz polimérica.
- Aplicar os produtos da síntese como materiais para finalidades adsorptivas.

## REFERÊNCIAS

ALVAREZ ACEVEDO, N.I.; ROCHA, M. C. G.; BERTOLINO, L. C. **Mineralogical characterization of natural clays from Brazilian Southeast region for industrial applications**. Cerâmica 63 (2017) 253-262.

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

ANJOS, C. M.; NEVES, G. A. **Utilização do resíduo de caulim para a produção de blocos solo-cal**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos / ISSN 1809-8797 / v.6.2 (2011) 91 –96.

ARAÚJO, V. D. **Síntese e caracterização de nanopartículas de  $Ce_{(1-x)}Cu_xO_2$  e  $Ce_{(1-y)}Co_yO_2$ : Obtenção de Hidrogênio através da reforma a vapor de etanol e oxidação preferencial de monóxido de Carbono**. 2013. 116p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. **Caracterização dos resíduos cauliniticos das indústrias de mineração de caulim da amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade**. Cerâmica 58 (2012) 36-42.

BARBOSA. R.; MORAIS, D. D. S.; ARAÚJO, E. M.; MÉLOET. T. J. A **Characterization of bentonite clay and synthesis of organoclay for polymer nanocomposites applications - Part II**. Cerâmica, p. 363-367, 2012.

BERTOLINO, L.C.; MENDONÇA, B. C.; OLIVEIRA, S. B.; LUZ, A. B.; FREIRE, F. R. **Caracterização Mineralógica e Tecnológica do Caulim de Silvânia**. Estado de Goiás. Vol. 32 - 2 / 2009 p. 26-32.

BERTOLINO, L.C., ROSSI, A. M., Scorzelli, R.B., TOREM, M.L. **Influence of iron on kaolin whiteness: An electron paramagnetic resonance study.** Applied Clay Science, v. 49, p. 170175. 2010.

BERTOLINO, L. C.; TOREM, M. L.; SCORZELLI, R. B.; ROSSI, A. M. **Caracterização mineralógica e beneficiamento do caulim de prado (ba) Holos, Ano 28, Vol 5, 2012.**

BEZERRA, M.S. e CARVALHO, V.G.D. **Minerais e Rochas Industriais da Região do Seridó, PB/RN.** CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 1997. 31p.

*Britannica Academic*, s.v. "Mica," accessed April 9, 2019, <https://academic-eb-britannica.ez3.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/mica/109689>.

CALLISTER Jr, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução.** LTC, 2016.

CAVALCANTE, P M. T.; BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A. - **Mica, Rochas e Minerais Industriais** - 2005. Ed. Cetem. Pg. 531-544.

CARNEIRO, B. S.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T.; DE CASTRO, E. A. S.; NEVER, R. F. **Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará.** Cerâmica 49 (2003) 237-244.

COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. **Special calys: chemically modified clays - a review.** Quím. Nova, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, Oct. 2007.

CHOI, J.; KOMARNENI, S.; GROVER, K.; KATSUKI, H.; PARK, M. **Hydrothermal synthesis of Mn–mica.** Appl. Clay Sci. 46 (2009) 69-72.

DIAS, G. **Partículas minerais silico-metálicas- SSMMP como nanocarga: comparando o efeito de diferentes tratamentos hidrotérmicos nas propriedades de nanocompósitos PU/SSMMP.** Dissertação. Programa de Pós-Graduação em

Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.

ERNST, W. G. (1971). **Minerais e Rochas**, Editora Edgard Blücher, 163p. 1962.

ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. **Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos**. Quim. Nova, vol. 27, no. 5, 798-806, 2004.

FENG, S.; XU, R. **New materials in hydrothermal synthesis**. Ass. Chem. Res. 2001, 34, 239-247.

FERREIRA, P. C.; BELTRAMI, L. V.; PIAZZA, D.; KUNSR, S. R.; ZARRERA, A. J. **Estudo do efeito da adição de diferentes teores de argilas montmorilonita e mica muscovita no comportamento protetivo de tintas em pó base epóxi na aplicadas sobre aço aisi 1008**. Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 16, n. 1, p. 30-36, jan./mar. 2019.

FOLADORI, G. **Nanotechnology Public Policy in Latin America**. Prob. Des, México, v. 47, n. 186, p. 59-81, Aug. 2016.

GARCIA, L. M. P.; **Síntese citrato-hidrotermal e caracterização eletroquímica de LSCF para aplicação como catodo em célula a combustível de temperatura intermediária**. Dissertação de mestrado – UFRN. Natal/2012. 89p.

GRIM, R.E. **Clay Mineralogy. Second ed, International Series in the Earth and Planetary Sciences**. New York: McGraw-Hill Book Company. 596 p. 1968.

HE, Y.; FAN, Y.; CHEN, C.; ZHONG, F.; QING, D. **Synthesis of mica-multiwalled carbon nanotube (MWCNT) hybrid material and properties of mica-MWCNT/epoxy composites coating research**. High Performance Polymers 2015, Vol. 27(2) 191–199.

HIGASHI, S.; MIKI, K.; KOMARNENI, S. **Hydrothermal synthesis of Zn-smectites**. *Clays and Clay Minerals* 50, 2002. 299–305.

HIGASHI, S.; HITOMI, M.; KOMARNENI, S. **Mn-smectites; hydrothermal synthesis and characterization**. *Applied Clay Science* 38, 2007. 104—112.

HILDEBRANDO, E. A.; SILVA-VALENZUELA, M. G.; NEVES, R. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Síntese e caracterização de argila esmectita Zn-estevensita**. *Cerâmica* 60 (2014) 273-278.

[http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano\\_duo\\_decenal/a\\_mineracao\\_brasileira/P28\\_RT39\\_Perfil\\_do\\_Caulim.pdf](http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P28_RT39_Perfil_do_Caulim.pdf), acessada em outubro (2018).

JOHN, V.M.; **Reciclagem de resíduos na construção civil - contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento**, Tese Livre Doc., Escola Politécnica, USP, S. Paulo, SP (2000) 180p.

KNISS, C. T. **Desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos com adição de cinzas pesadas de carvão mineral**. Tese de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais da universidade federal de santa catarina. UFSC, Florianópolis, SC, set/2005, 279p.

KLOPROGGE, J.T.; KOMARNENI, S.; AMONETTE, J.E. **Synthesis of smectite clay minerals: a critical review**. *Clays and Clay Minerals* 47, 1999. 529–554.

KOMARNENI, S.; NEWALKER, B.L. **Low-temperature synthesis of micas under conventional- and microwave-hydrothermal conditions**. *Clays and Clay Minerals* 51 (6), 2003. 693–700.

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

- KOMARNENI, S.; ROY, R. **Topotactic route to synthesis of novel hydroxylate phases. 1.Trioctahedral micas.** Clay Minerals 21, 1986. 125—131.
- LANTENOIS, S.; CHAMPALLIER, R.; ÉNY, J. M. B.; MULLER, F. **Hydrothermal synthesis and characterization of dioctahedral smectites: A montmorillonites series.** Appl. Clay Sci. 38 (2008) 165-178.
- Lee, W. F.; Chen, Y. C. **Effect of intercalated reactive mica on water absorbency for poly(sodium acrylate) composite superabsorbents.** European Polymer Journal 41 (2005) 1605–1612.
- LIMA, P. E. A. **Caulim calcinado: estudo cinético da dissolução do alumínio em meio ácido e aplicação como precursor na produção de sílica porosa.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2016. 126p
- LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas & Minerais Industriais/Ed. 2a.Ed. - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.**
- MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H.C. **Uso de rejeitos de granitos como matérias-primas cerâmicas.** Cerâmica 48 (306) Abr/Mai/Jun, 2002.
- MONTE, M. B. M; CARVALHO, E. A.; FERREIRA, O.; CABO, S. S. **Caulim CADAM. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil;** João A. Sampaio, Adão B. Luz e Fernando Lins (Editores), p.11 - 23. 2001.
- MORAES, S.B.; BOTAN, R.; LONA, L. M. F. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxisil lamelar.** Quim. Nova, Vol. 37, No. 1, 18-21, 2014.
- NASCIMENTO, N. F. C.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. **Reologia de argilas bentoníticas do estado da Paraíba aditivadas com MgO – Resultados preliminares.**

/ Revista Eletrônica de Materiais e Processos / ISSN 1809-8797 / v. 10, n. 3, 144 –151, 2015.

NETO, E. T.; NETO, A. A. T. **Modificação química de argilas: desafios científicos e Tecnológicos para obtenção de novos produtos com Maior valor agregado.** Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 809-817, 2009.

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

PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. **Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado.** Quim. Nova, Vol. 33, No. 3, 579-583, 2010.

PINHEIRO, M. H. T.; LEMOS, P. V.; DANTAS, K. G. F.; VALENTIM, T. L. **Especiação e quimissorção de Pb(II) em rejeito de caulim.** Quim. Nova, Vol. 36, No. 2, 272-278, 2013.

PEROTTA, A.J.; GARLAND, T.J. **Low temperature synthesis of zinc-phlogopite.** American Mineralogist 60, 1975. 152–154.

ROCHA JUNIOR, C. A. F.; ANGELICA, R. S.; NEVES, R. F. **Síntese de zeólita do tipo faujasita: comparação entre caulim beneficiado e caulim flint.** Cerâmica, São Paulo, v. 61, n. 358, p. 259-268, jun. 2015.

RODRIGUES, O. M. S.; ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C. **Microflotação de caulinita utilizando aminas.** REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 63(4): 661-666, out. dez. 2010.

ROSKIL. **The Economic of Kaolin 1996.** Roskil Information Service Ltd, 2 Clapham Road, London SW9 OJA, UK, 9th Edition, 1996. p.7.

ROSSETTI, D.F., SANTOS, A.E.A. **Analysing the origin of upper cretaceous-Lower tertiary Rio Capim semi flint kaolin (Para State, Brazil) under a sedimentologic perspective.** *Sedimentary Geology* 186, 2006. 133–144.

SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M.A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E.V. **Caracterização e Usos de Argilas Bentonitas e Vermiculitas para Adsorção de Cobre (II) em Solução.** *Cerâmica*: 48, 308-314. 2002.

SANTOS, S. C. A.; ROCHA JUNIOR, C. A. F.; SILVA, L. N.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. **Caulins amazônicos: possíveis materiais de referência.** *Cerâmica* 59 (2013) 431-441.

SENA, S. **Mica e o agalmatolito.** Pesquisa Mineral. LAMIL Lage Minérios Ltda. 2007.

SCORZELLI, R.B., BERTOLINO, L.C., LUZ, A. B., DUTTINE, M., SILVA, F.A.N.G. & MUNYACO, P. **Spectroscopy studies of kaolin from different Brazilian regions.** *Clay Minerals*, v. 43, p. 1-7. 2008.

SILVA, R. C. **Preparação e caracterização de materiais híbridos baseados em polianilina (PAni), biopolímero e nanocargas minerais.** Dissertação (mestrado em química e biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia, Maceió, 2013. 78p.

SOUZA, D. J. L. **“Caracterização geológica, mineralógica e física do caulim da mina da RCC – Rio Capim Caulim (PA)”**, Diss. Mest. em Geoq. e Petro, UFPA, Belém. 2000. 116p.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, 2a Ed., vol.1, Edgar Blucher, São Paulo: 1989.

SUBRAMANIAN, V.; ZHU, H.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M.; WEI, B. **Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO<sub>2</sub> Nanostructures.** *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, 20207-20214.

- VOGELS, R. J. M. J.; KLOPROGGE, J. T.; GEUS, J. W. **Synthesis and characterization of saponite clays**. American Mineralogist. 90 (2005) 931-944.
- WENDER, A.A.; BALDO, B.B. **O potencial da utilização de um resíduo argiloso na fabricação de revestimento cerâmico - Parte II**. Cerâmica Industrial, São Paulo, v.3, n.1-2, p.34-36, 1998.
- WASCHBURGER, M.R. **Compósito de polipropileno com nanocarga. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGEM**. Porto alegre. 2006. 90p.
- WOJCIECH, L. SUCHANEK, RICHARD E. RIMAN. **Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders**. Advances in Science and Technology, vol. 45, p. 184-193, 2006.
- ZANOTTO, E. D.; MIGLIORE JR., A. R. **Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos: Uma Introdução**, Cerâmica 37, 247 (1991) 07-16.
- ZHANG, D.; ZHOU, C. H.; LIN, C. X.; TONG, D. S.; YU, W. H. **Synthesis of clay minerals**. Appl. Clay Sci. 50 (2010) 1-11.