



## **FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO**

*Reitor*

Prof. Dr. João Luiz Martins

*Vice-Reitor*

Prof. Dr. Antenor Rodrigues Barbosa Junior

*Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação*

Prof. Dr. Tanus Jorge Nagem

### **ESCOLA DE MINAS**

*Diretor*

Prof. Dr. José Geraldo Arantes de Azevedo Brito

*Vice-Diretor*

Prof. Dr. Wilson Trigueiro

### **DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**

*Chefe*

Selma Maria Fernandes



EVOLUÇÃO TRUSTAL E RECURSOS  
NATURAIS



**CONTRIBUIÇÕES ÀS CIÊNCIAS DA TERRA – VOL. 24**

**TESE DE DOUTORADO**

**Nº 32**

**CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS ARGILAS DA PENÍNSULA DE SANTA  
ELENA, EQUADOR: VIABILIDADE DE SUAS UTILIZAÇÕES INDUSTRIAIS**

**Ana Mercedes Morales Carrera**

*Orientadora*

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Angélica Fortes Drummond Chicarino Varajão**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais do  
Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito  
parcial à obtenção do Título de Doutor em Ciências Naturais, Área de Concentração:  
Petrogênese/Depósitos Minerais/Gemologia

**OURO PRETO**

**2008**

---

Universidade Federal de Ouro Preto – <http://www.ufop.br>  
Escola de Minas - <http://www.em.ufop.br>  
Departamento de Geologia - <http://www.degeo.ufop.br/>  
Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais  
Campus Morro do Cruzeiro s/n  
35.400-000 Ouro Preto, Minas Gerais  
Tel. (31) 3559-1600, Fax: (31) 3559-1606 e-mail: [pgrad@degeo.ufop.br](mailto:pgrad@degeo.ufop.br)

Os direitos de tradução e reprodução reservados.

Nenhuma parte desta publicação poderá ser gravada, armazenada em sistemas eletrônicos, fotocopiada ou reproduzida por meios mecânicos ou eletrônicos ou utilizada sem a observância das normas de direito autoral.

ISSN 85-230-0108-6

Depósito Legal na Biblioteca Nacional

Edição 1ª

Catálogo elaborado pela Biblioteca Prof. Luciano Jacques de Moraes do  
Sistema de Bibliotecas e Informação - SISBIN - Universidade Federal de Ouro Preto

M828c Morales-Carrera, Ana Mercedes.

Caracterização Tecnológica das Argilas da Península de Santa Elena, Equador:  
Viabilidade de suas Utilizações Industriais / Ana Mercedes Morales Carrera – Ouro  
Preto: UFOP: 2008.

xxiii, 93 f.; il. color.; graf.; tabs.; mapas  
(Contribuições às Ciências da Terra. Série D, v. 24, n. 32)  
ISSN: 85-230-0108-6

Orientadora: Profª Drª Angélica Fortes Drummond Chicarino Varajão

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas.  
Departamento de Geologia. Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e  
Recursos Naturais.

Área de concentração: Petrogênese/ Depósitos Minerais/ Gemologia

1. Considerações Gerais. 2. Materiais e Métodos Geologia. 3. ABentonita: Conceito e Aplicações Tecnológicas. 4. Caracterização Mineralógica e Tecnológica. Caracterização Mineralógica das Argilas da Península de Santa Elena, Equador. 5. The Viability For Industrial Use Of Acid-Activated Bentonites From The Santa Elena Peninsula, Ecuador. 6. Argilas Bentoníticas da Península de Santa Elena, Equador: Pilarização, Ativação Ácida e seu Uso como Descolorante de Óleo de Soja. 7. Discussões e Conclusões. I. Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Geologia. II. Caracterização Tecnológica das Argilas da Península de Santa Elena, Equador: Viabilidade de suas Utilizações Industriais

CDU: 549(866)

Fonte de catalogação: [sisbin@sisbin.ufop.br](mailto:sisbin@sisbin.ufop.br)

## Dedicatória

---

*Dedico este trabalho a minha mãe Anita Lucila;  
aos meus irmãos Norma, Teresa, Carlos e Jorge;  
aos meus sobrinhos e aos meus cunhados.  
Ao Miguel e ao fruto do amor: Mileni.*

## Agradecimentos

A Deus, guiador dos meus passos.

São muitas as pessoas que colaboraram para a conclusão deste trabalho e às que tenho que expressar meus sinceros agradecimentos, peço desculpas se faltar algum nome.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Angélica Fortes Drummond Varajão pela orientação, amizade, compreensão, ajuda e conselhos no desenvolvimento dessa tese e durante todo o curso de doutorado.

Ao Prof. Dr. Marcos Andrade Gonçalves pela colaboração, discussões dos resultados analíticos e amizade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais do Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto (DEGEO/EM/UFOP).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de doutorado.

A todos os professores do DEGEO, DEMIN e REDEMAT pelos conhecimentos adquiridos.

Aos professores e técnicos dos laboratórios dos Departamentos de: Geologia: Hermínio Arias, Maurício Carneiro, Jorge Lena, Leonardo Lagoeiro, Vanderlei Silva, Paola, João, Celso, Adriana, Cristiano, Margareth, Viviane; Química: Marcos Andrade, Geraldo Magela, Sônia Stachissini, Kátia Novack, Claudia Guedes, Cornélio Carvalho, e de Metalurgia e Materiais: Versiane Leão e Graciliano Francis.

Aos funcionários do DEGEO, em especial a Edson, Marcilio, Aparecida, Moacir, Marilene, João Batista, Sr. João Brito.

Aos professores doutores Paúl Carrión Mero, Elizabeth Peña, Fernando Morante, pela colaboração durante o trabalhos de campo e de laboratório no Equador e ao Centro de Investigación Científica y Tecnológica (CICYT) da Escuela Superior Politécnica del Litoral de Guayaquil, Equador.

Aos amigos e colegas Miguel, Verónica, Juan Carlos, Javier, Ronald, Carlos, Julio da *Facultad de Ciencias de la Tierra da Escuela Superior Politécnica del Litoral* (FICT/ESPOL), em Guayaquil, Equador.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cecilia Paredes, Promotora do Componente 6 do Programa VLIR/ESPOL pela colaboração e financiamento do trabalho de campo na Península de Santa Elena, no Equador.

Na Escola Nacional de Geologia de Nancy (França), ao *Laboratoire Environnement et Minéralogie* (LEM), pela colaboração na realização de análises de infravermelho.

A minha querida mãe, Anita Lucila Carrera Orozco pelo amor, educação e exemplo e, mesmo a distância, sempre me enviando conselhos, ânimo e amor. Ao meu pai, Carlos Alberto Morales López, *in memoriam*, pelo amor. Aos meus irmãos Norma, Teresa, Carlos, Jorge, Leonardo, Jorge Gonzalo, Marisol, pela alegria, apoio e amor. Aos meus sobrinhos, Jorge, Eduardo, Ligia, Carlos, Caroline, Leonela, Catherine e Katherin, pela alegria e orgulho de tê-los sempre presentes.

A Miguel G. Peralta Sánchez pela amizade, amor, compreensão, paciência, ajuda, cumplicidade.



## Sumário

---

|                                                                 |              |
|-----------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>AGRADECIMENTOS.....</b>                                      | <b>ix</b>    |
| <b>LISTA DE FIGURAS.....</b>                                    | <b>xv</b>    |
| <b>LISTA DE TABELAS.....</b>                                    | <b>xvii</b>  |
| <b>LISTA DE ANEXOS.....</b>                                     | <b>xix</b>   |
| <b>RESUMO.....</b>                                              | <b>xxi</b>   |
| <b>ABSTRACT.....</b>                                            | <b>xxiii</b> |
| <br>                                                            |              |
| <b>CAPÍTULO 1. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....</b>                    | <b>1</b>     |
| 1.1- APRESENTAÇÃO.....                                          | 1            |
| 1.2- OBJETIVO.....                                              | 2            |
| 1.3- LOCALIZAÇÃO E ACESSO.....                                  | 2            |
| 1.4- CONSIDERAÇÕES REGIONAIS.....                               | 4            |
| 1.5- GEOLOGIA REGIONAL.....                                     | 5            |
| <br>                                                            |              |
| <b>CAPÍTULO 2. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                     | <b>11</b>    |
| 2.1- RECONHECIMENTO DAS OCORRÊNCIAS ARGILOSAS E AMOSTRAGEM..... | 11           |
| 2.2- EQUIPAMENTOS ANALÍTICOS E METODOLOGIAS DE ANÁLISES.....    | 12           |
| 2.2.1- Análises Granulométricas.....                            | 12           |
| 2.2.2- Difração de Raios X.....                                 | 12           |
| 2.2.3- Ensaio de Ativação Ácida.....                            | 13           |
| 2.2.4- Ensaio de Pilarização.....                               | 14           |
| 2.2.5- Ensaio de Descoloramento.....                            | 14           |
| 2.2.6- Determinação da capacidade de descoloramento.....        | 14           |
| 2.2.7- Análises Químicas.....                                   | 15           |
| 2.2.8- Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....                 | 15           |
| 2.2.9- Densidade.....                                           | 17           |
| 2.2.10- Superfície Específica.....                              | 17           |
| 2.2.11- Análises Térmicas.....                                  | 17           |
| 2.2.12- Espectroscopia no Infravermelho.....                    | 18           |

|                                                                                                                 |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.2.13- Microscopia Eletrônica de Varredura.....                                                                | 18        |
| <b>CAPÍTULO 3. A BENTONITA: CONCEITO E APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS.....</b>                                         | <b>19</b> |
| 3.1- A BENTONITA.....                                                                                           | 19        |
| 3.2- TRATAMENTOS TECNOLÓGICOS DA BENTONITA.....                                                                 | 26        |
| 3.2.1- Ativação Ácida.....                                                                                      | 26        |
| <i>Outras Aplicações das Bentonita Ativada.....</i>                                                             | <i>27</i> |
| 3.2.2- Pilarização.....                                                                                         | 28        |
| <i>Outras Aplicações das Bentonitas Pilarizadas.....</i>                                                        | <i>30</i> |
| 3.3- DESCOLORAMENTO DE ÓLEO DE SOJA.....                                                                        | 31        |
| 3.3.1- Óleos e Gorduras.....                                                                                    | 34        |
| 3.3.2- A Soja.....                                                                                              | 35        |
| 3.3.3- Refino de Óleos Vegetais.....                                                                            | 36        |
| <i>Degomagem.....</i>                                                                                           | <i>37</i> |
| <i>Neutralização.....</i>                                                                                       | <i>37</i> |
| <i>Branqueamento ou Descoloramento.....</i>                                                                     | <i>38</i> |
| <i>Desodorização.....</i>                                                                                       | <i>39</i> |
| 3.4- PIGMENTOS.....                                                                                             | 39        |
| 3.4.1- Clorofila.....                                                                                           | 39        |
| 3.4.2- Carotenóides.....                                                                                        | 39        |
| <b>CAPÍTULO 4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS ARGILAS DA PENÍNSULA DE SANTA ELENA, EQUADOR.....</b>            | <b>41</b> |
| 4.1- RESUMO.....                                                                                                | 41        |
| 4.2- ABSTRACT.....                                                                                              | 42        |
| 4.3- INTRODUÇÃO.....                                                                                            | 42        |
| 4.4- METODOLOGIA.....                                                                                           | 44        |
| 4.5- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                                                                | 46        |
| 4.6- CONCLUSÕES.....                                                                                            | 52        |
| 4.7- AGRADECIMENTOS.....                                                                                        | 53        |
| <b>CAPÍTULO 5. ATIVAÇÃO ÁCIDA.....</b>                                                                          | <b>55</b> |
| 5.1- THE VIABILITY FOR INDUSTRIAL USE OF ACID-ACTIVATED BENTONITES FROM THE SANTA ELENA PENINSULA, ECUADOR..... | 55        |
| 5.2- ABSTRACT.....                                                                                              | 55        |
| 5.3- INTRODUCTION.....                                                                                          | 56        |

|                                                                                                                                             |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.4- MATERIAL AND METHODS.....                                                                                                              | 57         |
| 5.4.1- Samples.....                                                                                                                         | 57         |
| 5.4.2- Acid treatment.....                                                                                                                  | 57         |
| 5.4.3- Sample characterisation.....                                                                                                         | 58         |
| 5.4.4- Oil bleaching.....                                                                                                                   | 58         |
| 5.4.5- Determination of bleaching capacity.....                                                                                             | 59         |
| 5.5- RESULTS AND DISCUSSION.....                                                                                                            | 59         |
| 5.6- CONCLUSIONS.....                                                                                                                       | 67         |
| 5.7- ACKNOWLEDGEMENTS.....                                                                                                                  | 68         |
| <br><b>CAPÍTULO 6. PILARIZAÇÃO.....</b>                                                                                                     | <b>71</b>  |
| 6.1- ARGILAS BENTONÍICAS DA PENÍNSULA DE SANTA ELENA, EQUADOR: PILARIZAÇÃO, ATIVAÇÃO ÁCIDA E SEU USO COMO DESCOLORANTE DE ÓLEO DE SOJA..... | 71         |
| 6.1.1- ABSTRACT.....                                                                                                                        | 67         |
| 6.1.2- INTRODUÇÃO.....                                                                                                                      | 70         |
| 6.1.3- MATERIAIS E MÉTODOS.....                                                                                                             | 72         |
| <i>Amostras</i> .....                                                                                                                       | 72         |
| <i>Ensaio de Pilarização</i> .....                                                                                                          | 72         |
| <i>Ensaio de Tratamento Ácido</i> .....                                                                                                     | 73         |
| <i>Caracterização das Amostras</i> .....                                                                                                    | 73         |
| <i>Ensaio de Descoloramento do Óleo</i> .....                                                                                               | 73         |
| <i>Determinação da Capacidade de Descoloramento</i> .....                                                                                   | 74         |
| 6.1.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                                                                                          | 74         |
| 6.1.5- CONCLUSÕES.....                                                                                                                      | 85         |
| 6.1.6- AGRADECIMENTOS.....                                                                                                                  | 86         |
| <br><b>CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....</b>                                                                                      | <b>89</b>  |
| <br><b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>                                                                                                  | <b>93</b>  |
| <br><b>ANEXOS.....</b>                                                                                                                      | <b>99</b>  |
| <br><b>BANCA EXAMINADORA (Ficha de Aprovação) .....</b>                                                                                     | <b>125</b> |



## Lista de Figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.1-</b> Localização dos seis depósitos de argila pesquisados na Península de Santa Elena (A), sudoeste do Equador (B) (Modificado de Spencer, 1993).....                                                                                                                                                                                                 | 3  |
| <b>Figura 1.2-</b> Vista parcial do depósito FT8, próximo ao povoado Bolívar, ao norte da Península de Santa Elena, Equador.....                                                                                                                                                                                                                                    | 4  |
| <b>Figura 1.3-</b> Poço de prospecção de depósito FT1, próximo ao povoado San Pablo, ao noroeste da Península de Santa Elena, Equador.....                                                                                                                                                                                                                          | 4  |
| <b>Figura 1.4-</b> Localização e coluna estratigráfica da Península de Santa Elena, indicando as amostras representativas do Grupo Ancón (GA1 e FS4) e Formações Progreso (FP1) e Tosagua (FT1, FT4 e FT8) (Spencer 1993).....                                                                                                                                      | 7  |
| <b>Figura 3.1-</b> Estrutura de uma folha octaédrica de um argilomineral (Grim 1962).....                                                                                                                                                                                                                                                                           | 20 |
| <b>Figura 3.2-</b> Estrutura de uma folha tetraédrica de um argilomineral (Grim 1962).....                                                                                                                                                                                                                                                                          | 21 |
| <b>Figura 3.3-</b> Estrutura cristalina da montmorilonita (Grim 1962).....                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 21 |
| <b>Figura 3.4-</b> Representação esquemática do processo de pilarização (Luna & Schuchardt 1999).....                                                                                                                                                                                                                                                               | 28 |
| <b>Figura 3.5-</b> Fluxograma do refino do óleo de soja (Moretto & Fett 1998).....                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 38 |
| <b>Figura 4.1-</b> Localização e coluna estratigráfica da Península de Santa Elena, indicando as amostras selecionadas.....                                                                                                                                                                                                                                         | 43 |
| <b>Figura 4.2-</b> Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da fração argila da amostra GA1. (A): Um aglomerado; (B) detalhe da região assinalada no aglomerado mostrando lamelas típicas das esmectitas aglomeradas.....                                                                                                                   | 47 |
| <b>Figura 4.3-</b> Difratogramas mostrando a mineralogia da fração total (A) e da fração argila (B) das 6 amostras selecionadas do grupo Ancón e das formações Progreso e Tosagua. Sendo S: esmectita, M: mica, K: caulinita, Q: quartzo, F: feldspato, Ca: calcita, G: gipsita. Observa-se a presença de GO: goethita na fração argila das amostras GA1 e FS4..... | 47 |
| <b>Figura 4.4-</b> Difratogramas da fração argila (amostra FT1) após saturação com MgCl <sub>2</sub> (A), com KCl (B) e com LiCl (C).....                                                                                                                                                                                                                           | 49 |
| <b>Figura 4.5-</b> Curvas termodiferenciais da fração argila das quatro amostras selecionadas, após a aplicação do método DCB.....                                                                                                                                                                                                                                  | 49 |
| <b>Figura 4.6-</b> Espectros do infra-vermelho da fração argila das quatro amostras selecionadas.....                                                                                                                                                                                                                                                               | 49 |
| <b>Figure 5.1-</b> XRD diffraction patterns (Cu K $\alpha$ radiation) of randomly oriented Ecuadorian samples and of the commercial clay. Mo: montmorillonite, M: mica, G: gypsum K: kaolinite, An: anhydrite, Q: quartz, Go: goethite, F: feldspar and Ca: calcite.....                                                                                            | 60 |
| <b>Figure 5.2-</b> XRD diffraction patterns (Cu K $\alpha$ radiation) of FT1 (A) e FT8 (B) of natural samples, and after HCl and H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> activation showing the changes with the increase of the acid concentration.....                                                                                                                     | 61 |
| <b>Figure 5.3-</b> Chemical composition of commercial, natural, and acid activation samples. A: % SiO <sub>2</sub> , % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ratio; B: % F <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , %MgO, %CaO, %K <sub>2</sub> O, %Na <sub>2</sub> O.....                                                      | 62 |
| <b>Figure 5.4-</b> Differential thermal (DTA) patterns for the commercial clay and for FT1 (A) e FT8 (B) samples, natural and after HCl and H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> activation.....                                                                                                                                                                          | 63 |
| <b>Figure 5.5-</b> Gravimetric thermal (GTA) patterns for the commercial clay and for FT1 (A) e FT8 (B) samples, natural and after HCl and H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> activation.....                                                                                                                                                                           | 63 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 5.6-</b> Density (A), Surface Area (B) and Total Volume Pore Values (C) for the commercial clay and for FT1 e FT8 samples, natural and after HCl and H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> activation.....                                                                                                                    | 65 |
| <b>Figure 5.7-</b> Bleaching capacity of the natural and acid-activated samples, and of the commercial clay based on the adsorption of $\beta$ -carotene at 445 nm and chlorophyll at 670 nm.....                                                                                                                                | 67 |
| <b>Figura 6.1-</b> Difractogramas de raios X (Cu K $\alpha$ ) das amostras equatorianas naturais FT1 e FT8 e da argila comercial. Mo: montmorilonita, M: mica, G: gipsita K: caulinita, An: anidrita, Q: quartzo, Go: goethita, F: feldspato e Ca: calcita.....                                                                  | 75 |
| <b>Figura 6.2-</b> Mudanças na estrutura cristalina da montmorilonita das amostras FT1 e FT8, antes e após pilarização, segundo a variação meq de Al/g de argila e a temperatura. TA: temperatura ambiente.....                                                                                                                  | 77 |
| <b>Figura 6.3-</b> Modificações ocorridas na estrutura da montmorilonita nas amostras FT1 (A) e FT8 (B) após ensaios de pilarização e ativação ácida (Morales-Carrera <i>et al.</i> 2008b) em relação às amostras naturais e a argila comercial. AS: ácido sulfúrico.....                                                        | 78 |
| <b>Figura 6.4-</b> Composição química das amostras FT1 e FT8 naturais, pilarizadas, pilarizadas e ativadas, ativadas, e, da argila comercial. A: % SiO <sub>2</sub> , % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e % Fe <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ; B: % MgO, % CaO, % K <sub>2</sub> O, % Na <sub>2</sub> O e % TiO <sub>2</sub> ..... | 80 |
| <b>Figura 6.5-</b> Curvas termodiferenciais (DTA) para as amostras FT1 (A) e FT8 (B), naturais, pilarizadas, pilarizadas e ativadas e, ativadas e, para a argila comercial. AS: ácido sulfúrico.....                                                                                                                             | 81 |
| <b>Figura 6.6-</b> Valores de densidade (A), superfície específica (B) e volume total de poros (C) para as amostras FT1 e FT8 naturais, pilarizadas, pilarizadas e ativadas e, ativadas, além da argila comercial.....                                                                                                           | 83 |
| <b>Figura 6.7-</b> Capacidade de descoloramento das amostras FT1 e FT8 naturais, pilarizadas, pilarizadas e ativadas, ativadas e, da argila comercial baseado na adsorção de $\beta$ -caroteno a 445 nm e clorofila a 670 nm.....                                                                                                | 85 |



## Lista de Tabelas

|                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 3.1-</b> Classificação resumida dos argilominerais (Eslinger & Pevear 1988, Brindley & Brown 1980).....                                                                                                                                                   | 20 |
| <b>Tabela 3.2-</b> Aplicações gerais da bentonita segundo Kendall (1996), Wrigth (1992), O'Driscoll (1988), Watson (1981), Rollins (1969), Clem & Doehler (1963) e Grim (1962).....                                                                                 | 25 |
| <b>Tabela 3.3-</b> Principais vegetais oleaginosos e seus respectivos conteúdos em óleo (Moretto & Fett 1998).....                                                                                                                                                  | 34 |
| <b>Tabela 3.4-</b> Produção Mundial de Grão de Soja em mil toneladas métricas (USDA 2008).....                                                                                                                                                                      | 35 |
| <b>Tabela 3.5-</b> Produção Mundial dos Principais Óleos Vegetais em milhões de toneladas métricas (USDA 2008) .....                                                                                                                                                | 36 |
| <b>Tabela 3.6-</b> Produção Mundial de Óleo de Soja em milhares de toneladas métricas (USDA 2008).....                                                                                                                                                              | 36 |
| <b>Tabela 4.1-</b> Distribuição granulométrica das seis amostras representativas do Grupo Ancón e das Formações Tosagua e Progreso.....                                                                                                                             | 46 |
| <b>Tabela 4.2-</b> Composição química das frações total e argila das quatro amostras de argila.....                                                                                                                                                                 | 50 |
| <b>Tabela 4.3-</b> Comparação entre as temperaturas dos picos endotérmicos para montmorilonita de diferentes proveniências. ....                                                                                                                                    | 50 |
| <b>Tabela 4.4-</b> Valores de capacidade de troca catiônica (CTC), densidade e superfície específica pelos métodos BET e azul de metileno (AM), para as quatro amostras da fração argila.....                                                                       | 52 |
| <b>Table 5.1-</b> Grain size distribution of the two natural samples.....                                                                                                                                                                                           | 59 |
| <b>Table 5.2-</b> Chemical composition of the natural and acid-activated samples, and of the commercial clay. ....                                                                                                                                                  | 62 |
| <b>Table 5.3-</b> Values of density, surface area and total pore volume for natural samples, samples activated with HCl and with H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , and for commercial clay. ....                                                                     | 64 |
| <b>Table 5.4-</b> Bleaching capacity values of Ecuadorian natural and acid-activated samples, and of the commercial clay, measured in soybean, based on adsorption of $\beta$ -carotene and chlorophyll. ....                                                       | 66 |
| <b>Tabela 6.1-</b> Distribuição granulométrica das duas amostras naturais.....                                                                                                                                                                                      | 75 |
| <b>Tabela 6.2-</b> Composição química das amostras naturais, pilarizadas, pilarizadas e ativadas e ativadas e, da argila comercial. AS: ácido sulfúrico.....                                                                                                        | 79 |
| <b>Tabela 6.3-</b> Valores de densidade, superfície específica e volume total de poros para as amostras FT1 e FT8 naturais, pilarizadas, pilarizadas e ativadas e ativadas, e também para a argila comercial. AS: ácido sulfúrico.....                              | 82 |
| <b>Tabela 6.4-</b> Capacidade de descoloramento do óleo de soja usando as amostras equatorianas naturais, pilarizadas, pilarizadas e ativadas e, ativadas, além da argila comercial, baseada na adsorção de $\beta$ -caroteno e clorofila. AS: ácido sulfúrico..... | 84 |

## Lista de Anexos

---

|                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Anexo 01-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra GA1 seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.....                                     | 100 |
| <b>Anexo 02-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra GA1 saturada com MgCl <sub>2</sub> : seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.....    | 101 |
| <b>Anexo 03-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra GA1 saturada com KCl: seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.....                   | 102 |
| <b>Anexo 04-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra GA1 saturada com LiCl: seca ao ambiente e, saturada com glicerol após aquecida a 300°C.....              | 103 |
| <b>Anexo 05-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FS4 seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.....                                     | 104 |
| <b>Anexo 06-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FS4 saturada com MgCl <sub>2</sub> : seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.....    | 105 |
| <b>Anexo 07-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FS4 saturada com KCl: seca ao ambiente, saturada com glicerol, aquecida a 350°C e, aquecida a 550°C..... | 106 |
| <b>Anexo 08-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FS4 saturada com LiCl: seca ao ambiente e, saturada com glicerol após aquecida a 300°C.....              | 107 |
| <b>Anexo 09-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FPI seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.....                                     | 108 |
| <b>Anexo 10-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FPI saturada com MgCl <sub>2</sub> : seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.....    | 109 |
| <b>Anexo 11-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FPI saturada com KCl: seca ao ambiente, saturada com glicerol, aquecida a 350°C e, aquecida a 550°C..... | 110 |
| <b>Anexo 12-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FPI saturada com LiCl: seca ao ambiente e, saturada com glicerol após aquecida a 300°C.....              | 111 |
| <b>Anexo 13-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FT1 seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.....                                     | 112 |
| <b>Anexo 14-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FT1 saturada com MgCl <sub>2</sub> : seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.....    | 113 |
| <b>Anexo 15-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FT1 saturada com KCl: seca ao ambiente, saturada com glicerol, aquecida a 350°C e, aquecida a 550°C..... | 114 |
| <b>Anexo 16-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FT1 saturada com LiCl: seca ao ambiente e, saturada com glicerol após aquecida a 300°C.....              | 115 |
| <b>Anexo 17-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FT4 seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.....                                     | 116 |
| <b>Anexo 18-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FT4 saturada com MgCl <sub>2</sub> : seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.....    | 117 |
| <b>Anexo 19-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FT4 saturada com KCl: seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.....                   | 118 |
| <b>Anexo 20-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FT4 saturada com LiCl: seca ao ambiente e, saturada com glicerol após aquecida a 300°C.....              | 119 |



|                                                                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Anexo 21-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FT8 seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.....                                  | 120 |
| <b>Anexo 22-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FT8 saturada com MgCl <sub>2</sub> : seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C..... | 121 |
| <b>Anexo 23-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FT8 saturada com KCl: seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.....                | 122 |
| <b>Anexo 24-</b> Difrátogramas da fração argila da amostra FT8 saturada com LiCl: seca ao ambiente e, saturada com glicerol após aquecida a 300°C.....           | 123 |

## Resumo

---

As argilas da Península de Santa Elena localizadas ao sudoeste do litoral do Equador foram estudadas visando conhecer suas principais características físicas, químicas e mineralógicas, assim como identificar o principal mineral argiloso contido nestas argilas. Cento e oitenta e oito pontos foram pesquisados e, coletadas quarenta e duas amostras representativas dos seis principais depósitos de argila que foram identificados na Península. Estas argilas pertencem às unidades do Grupo Ancón (Eoceno Médio e Superior), Formação Tosagua (Oligoceno Superior a Mioceno Médio) e Formação Progreso (Mioceno Médio e Superior) e foram originadas da alteração de cinzas do vulcanismo andino, sedimentadas em ambiente marinho.

Análises por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios-X, análises termodiferenciais e termogravimétricas, espectroscopia no infravermelho, análises de distribuição granulométrica, superfície específica, densidade, porosidade, estudo morfológico por microscopia eletrônica de varredura e capacidade de troca catiônica permitiram identificar a montmorilonita cálcica como o principal argilomineral e assim como foram utilizados quando dos ensaios de ativação ácida, pilarização e suas aplicações no descoloramento de óleo de soja.

Argilas bentoníticas cálcicas são bastante utilizadas em processos de adsorção após tratamentos de ativação ácida, porém, após pilarização também estão sendo empregadas para este fim. Neste contexto, duas amostras da Formação Tosagua, denominadas FT1 e FT8, que apresentaram maior conteúdo em montmorilonita e na fração argila (partículas  $< 2 \mu\text{m}$ ) foram submetidas a tratamentos de ativação com HCl e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e de pilarização com  $\text{Al}_{13}$  para em seguida serem utilizadas no descoloramento de óleo de soja.

A ativação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi mais efetiva no aumento de porosidade e superfície específica das amostras. A pilarização das duas amostras naturais não mostrou os resultados esperados, sendo estas amostras pilarizadas submetidas a ativação com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A ativação ácida após pilarização mostrou também aumento da porosidade e da superfície específica.

No descoloramento de óleo de soja as amostras ativadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  após pilarizadas com  $\text{Al}_{13}$  mostraram eficiência de até 92 % na adsorção de  $\beta$ -caroteno e de até 88 % na adsorção de clorofila. Estes valores superam os obtidos com uma argila ativada comercial. As amostras ativadas com este mesmo ácido também se mostraram eficientes, com resultados próximos dos da argila comercial.

Como resultado da caracterização mineralógica e tecnológica da argila equatoriana pode-se afirmar que esta argila pode ser otimizada após tratamentos de ativação ácida para sua aplicação em processos

industriais de refino de óleo vegetal.



## Abstract

---

Clays of the Santa Elena Peninsula located to the southwest of the coast of Ecuador have been studied in order to identify its main physical, chemical and mineralogical characteristics, as well as the main mineral contained in these clays. One hundred eighty eight points were searched and forty and two samples were collected, being representative of the six main clay deposits identified in the Peninsula. These clays belong to the units from the Ancón Group (Middle and Upper Eocene), Tosagua (Upper Oligocene and Middle Miocene) and Progreso (Middle and Upper Miocene) Formations. They were originated from the ashes of the Andean volcanism that had been deposited in a marine environment.

Analyses by x-ray diffraction, x-ray spectroscopy, differential and gravimetric thermal analyses, infrared spectroscopy, granulometric analyses, surface area, density, porosity, morphologic study by scanning electron microscopy and cationic exchange capacity had allowed to identify calcic montmorillonite as the main clay mineral as they were utilized in the trials of acid activation, pillarisation, as well as its applications in the discoloring of soybean oil.

Bentonitic clays are sufficiently used in adsorption processes after treatments by acid activation, however, after pillarization are also being used for this objective. In this context, two samples of the Tosagua Formation, labelled FT1 and FT8, that had presented greater content in montmorillonite and in the clay fraction (particles  $< 2 \mu\text{m}$ ) had been submitted to the treatments of activation with HCl and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and pillarization with  $\text{Al}_{13}$  to subsequently be used in the bleaching of soybean oil.

The activation with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  was more effective in increasing the porosity and surface area of the samples, than with HCl. The pillarization of the two natural samples did not show the results expected, in that the pillared samples had been submitted activation with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The acid activation after pillarization also showed an increase of the porosity and surface area.

In the bleaching of soybean oil, the acid-activated samples with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  after pillarization with  $\text{Al}_{13}$  have shown efficiency up to 92 % in the adsorption of  $\beta$ -carotene and up to 88 % in the adsorption of chlorophyll. These values surpassed the values obtained with a commercial acid-activated clay. The samples activated with this acid were also efficient, with results close to the ones for the commercial clay

Result of the mineralogical and technological characterization of the Ecuadorian clay affirmed that this clay can be optimized with treatments of acid-activation for its application in industrial processes of vegetal oil refining.

# CAPÍTULO 1

## CONSIDERAÇÕES GERAIS

---

### 1.1- APRESENTAÇÃO

A nível mundial é crescente o interesse pela pesquisa de argilas, devido ao vasto campo de aplicação, seja na sua forma natural ou após modificações física e/ou química. Argilas podem ser utilizadas de maneira muito simples para a fabricação de artesanatos cerâmicos, até nas mais complexas aplicações em várias indústrias especializadas, tais como na fabricação de remédios, na conservação e recuperação ambiental, no refino de óleos e derivados do petróleo, entre outras.

Ao sudoeste do litoral do Equador, a Península de Santa Elena é uma área com importantes ocorrências de argilas que desde épocas históricas têm sido utilizadas, a pequena escala, por culturas nativas para a fabricação de objetos de artesanato. A partir da década de 70, o interesse por elas foi despertado pelo fato de estarem intercaladas nos litotipos encontrados nos testemunhas de prospecção de hidrocarbonetos (Anglo-Ecuadorian Oilfields 1970) e, devido à procura de matérias primas para a fabricação de cimento (Holderbank 1974) nos arredores de Guaiaquil, província de Guaias. Entretanto, os resultados destes trabalhos não foram divulgados, se restringindo apenas a relatórios internos das empresas envolvidas. A caracterização mineralógica de um depósito de argila em Guaiaquil (Morales-Carrera 2003, Morales Carrera *et al.* 2003) mostrou a existência de argila bentonítica cálcica, despertando um potencial para ensaios de ativação ácida e, a conseqüente possibilidade de sua utilização no refino de óleos vegetais.

Embora seja freqüente a ocorrência de argilas no litoral equatoriano, o escasso conhecimento das suas propriedades mineralógicas e tecnológicas limita a sua valorização e, conseqüentemente, o seu aproveitamento industrial. Desta forma, esta tese de doutoramento teve como foco de pesquisa as argilas de seis depósitos da Península de Santa Elena, inseridos nas unidades estratigráficas do Grupo Ancón e das formações Tosagua e Progreso, a fim de caracterizá-las mineralógica e tecnologicamente e, conseqüentemente avaliar o seu potencial para aplicações mais avançadas.

### 1.2- OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho foi primeiramente obter todos os parâmetros mineralógicos, físicos e químicos das argilas ocorrentes na Península de Santa Elena, para em seguida avaliar o seu potencial para aplicação no refino de óleos vegetais, que é um produto de extensa produção no Equador. Objetivando esta aplicação, uma melhoria das características tecnológicas foi



almejada através de ensaios de ativação ácida e pilarização e sua eficiência comparada com as argilas de uso industrial.

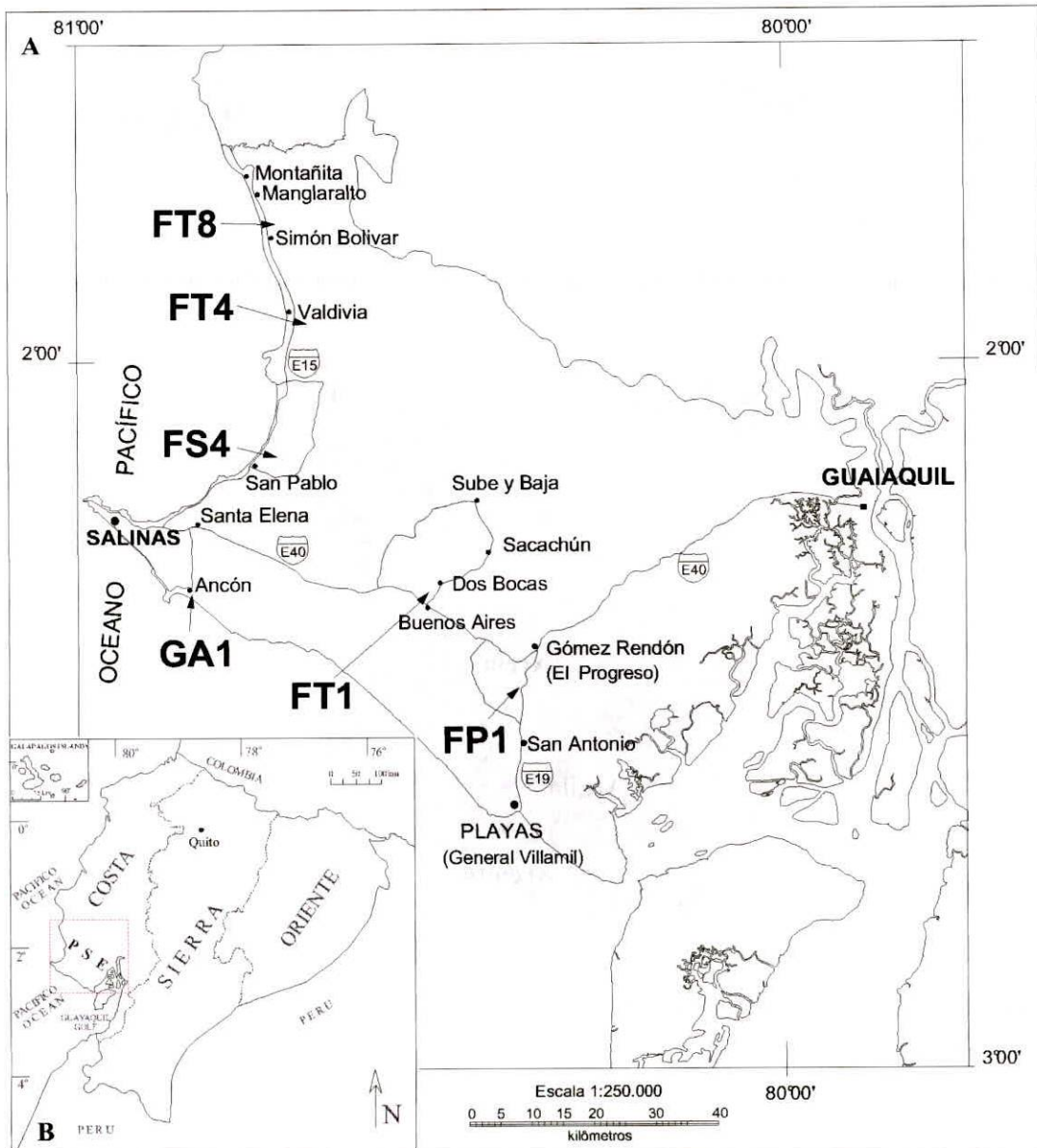
### **1.3- LOCALIZAÇÃO E ACESSO**

A Península de Santa Elena (Figura 1.1A) encontra-se ao oeste da cidade de Guayaquil a aproximadamente 540 Km a sudeste da capital equatoriana, Quito. Seu acesso, a partir de Guayaquil, é feito através da rodovia E40. O percurso de Quito a Guayaquil é de aproximadamente 420 Km pela rodovia E25.

A Figura 1.1A mostra a localização dos seis depósitos estudados FP1 (Formação Progreso), FT1 (Membro Dos Bocas da Formação Tosagua), GA1 e FS4 (Grupo Ancón), FT4 e FT8 (Membro Dos Bocas da Formação Tosagua). FP1 e FT1 estão localizados na parte mais central da península, ao sudeste do litoral do Equador e, GA1, FS4, FT4 e FT8, no litoral leste (Figura 1.1B).

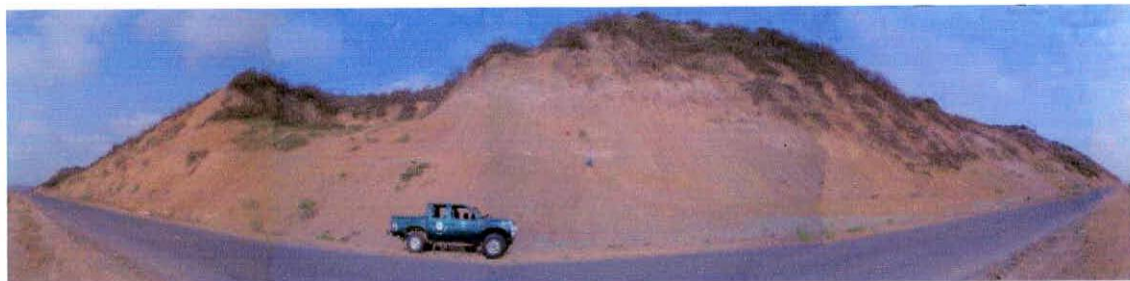
Os depósitos encontram-se localizados em áreas de fácil acesso, devido a sua proximidade a rodovias principais asfaltadas. Assim, o depósito FP1 encontra-se dentro da área do povoado San Antonio. Para atingi-lo toma-se a rodovia E40 desde Guayaquil até o povoado Progreso e em seguida a rodovia E19, em direção a cidade de Playas. O acesso ao depósito FT1 é feito pela rodovia E40 de Guayaquil até o município Buenos Aires; neste desvia-se pela estrada não asfaltada em direção ao povoado Sacachún, até chegar à primeira ponte sobre o rio Zapotal. O depósito GA1 está localizado no município Ancón, cujo acesso é feito pela rodovia E40 seguindo um desvio à esquerda do município Santa Elena. O depósito FS4 é localizado no município de San Pablo cujo acesso é feito a partir da cidade de Salinas pela rodovia E15. Os depósitos FT4 e FT8 estão localizados à direita da rodovia E15, próximos aos municípios Valdivia e Simon Bolívar, respectivamente.





**Figura 1.1-** Localização dos seis depósitos de argila pesquisados na Península de Santa Elena (A), sudoeste do Equador (B) (Modificado de Spencer 1993).

As Figuras 1.2 e 1.3 mostram, respectivamente, uma vista geral do depósito FT8 e um poço de prospecção no depósito FT1. FT8 é um importante depósito de argila, em que se destaca a sua homogeneidade e uma escassa cobertura vegetal. Em FT1 podem ser observados facilmente três litotipos comuns nos depósitos pesquisados, predominando argila.



**Figura 1.2-** Vista parcial do depósito FT8, próximo ao povoado Bolívar, ao norte da Península de Santa Elena, Equador.



**Figura 1.3-** Poço de prospecção de depósito FT1, próximo ao povoado San Pablo, ao noroeste da Península de Santa Elena, Equador.

## 1.4- CONSIDERAÇÕES REGIONAIS

A República do Equador localiza-se no litoral oeste da América do Sul, é limitada ao norte pela Colômbia, ao sul e oeste pelo Peru e, a leste pelo oceano Pacífico. A Cordilheira dos Andes divide sua parte continental em três regiões naturais denominadas *Costa*, *Sierra* e *Oriente* (Figura 1.1B), cada uma com ambientes geomorfológicos e geológicos diferentes. Fora do continente, sobre a linha equatorial, a aproximadamente 1.000 Km da costa, localiza-se a quarta região natural equatoriana formada pelo arquipélago de Galápagos, compreendendo 14 ilhas e algumas ilhotas formadas por rochas vulcânicas (Baldock 1982).

A região Oriente localiza-se na parte amazônica, a leste do Equador e é formada



principalmente por rochas sedimentares e metamórficas. A região Sierra é a zona da Cordilheira dos Andes, constituída por rochas vulcânicas e metamórficas, e de alguns vales inter-andinos sedimentares, sua altura máxima atinge os 6310 m no vulcão Chimborazo (Baldock 1982). A Costa é a região que se estende desde o Pacífico até a parte baixa da Cordilheira dos Andes e seu relevo vai desde o nível do mar até uma altitude máxima de 800 m na Cordilheira Costanera (CCO). A CCO bordeia o litoral entre aproximadamente 1° de latitude norte e 2° de latitude sul. A partir de 2° de latitude sul muda sua direção para uma posição quase ortogonal à linha de costa (N110°), chegando próximo a Guaiaquil, sendo então denominada de Cordilheira de Chongon-Colonche (CCC). Ao sudoeste da Península de Santa Elena, a Cordilheira de La Estancia constitui uma continuação do arco montanhoso em uma posição oblíqua a costa litorânea (Benítez 1995).

A Península de Santa Elena, área de pesquisa desta tese, localiza-se na região Costa, ao sudoeste do Equador (Figura 1.1B).

## 1.5- GEOLOGIA REGIONAL

A Península de Santa Elena está localizada a oeste de Guaiaquil, na província Santa Elena, a aproximadamente 80° 40' de longitude e cobre uma área de cerca de 120.000 Km<sup>2</sup>. Está situada entre a Cordilheira Chongón-Colonche, Bacia Guayas e o oceano Pacífico (Anglo-Ecuadorian Oilfields 1970). Segundo Morante (2004) a denominação geográfica Península de Santa Elena corresponde à zona estruturalmente levantada conhecida também como *Levantamiento Santa Elena*, que está compreendida entre a falha *La Cruz* de direção geral NO-SE e a Falha Posorja de direção NO-SE localizada fora do Golfo de Guaiaquil. Este alto estrutural constitui a margem sul da Bacia Progreso (Benítez 1995).

A estratigrafia da Península de Santa Elena inicia-se com o embasamento oceânico (Formação Piñón), seguido dos sedimentos da Formação Cayo e continuando com as formações sedimentares que preenchem as Bacias de Ancón, Progreso, Guayas e as ilhas e ilhotas do Golfo de Guayaquil (Figura 1.4). Toda esta seqüência demonstra uma periodicidade típica de ciclos sedimentares em áreas deprimidas (Del Arco *et al.* 1983).

A Península Santa Elena apresenta rochas altamente deformadas junto com características sedimentológicas de depósitos de águas profundas como turbiditos, fluxos de detritos (debris flow) e deslocamentos syn-sedimentares. Azad (1968) denominou este conjunto como *Complejo Olistostrómico* sendo caracterizado como uma gigantesca massa deslocada no Eoceno Superior, de pelo menos 3 Km de espessura, que compreenderia todas as rochas da Península Santa Elena. A teoria de Azad propõe dividir este complexo em unidades tectônicas superpostas, sem valor estratigráfico sendo constituído da base para o topo por: os Olistostromos Wildflisch, Azúcar, Clay-Pebble Bed, e Slice Socorro. Esta grande avalanche poderia ter sua origem ao NO do Peru e ao depositar poderia ter

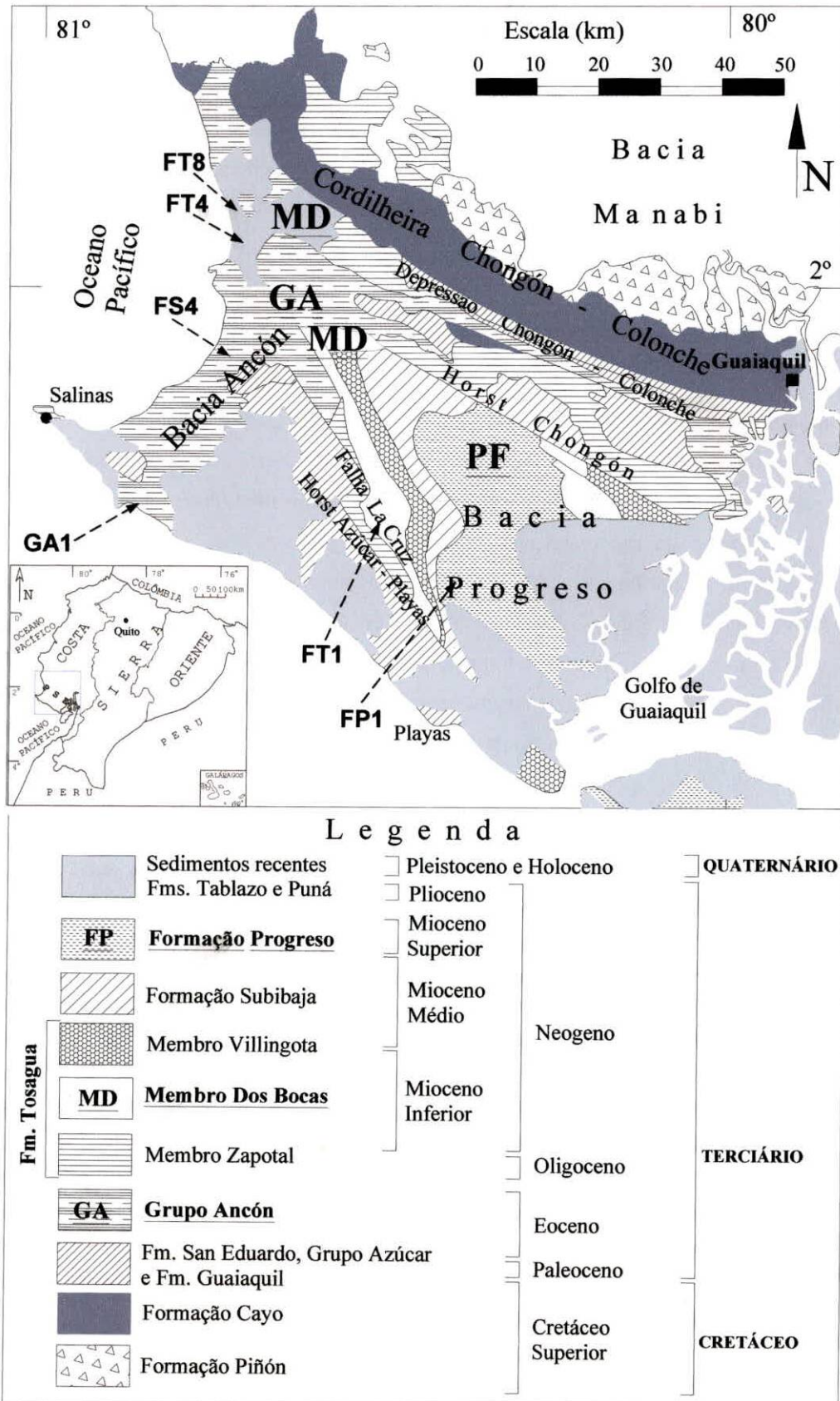


dado origem à Cordilheira Chongón-Colonche por compensação isostática (Feininger & Bristow 1980, pág. 870). Morante (2004) menciona que na Península Santa Elena afloram a Formação Santa Elena de idade Campaniano Superior-Paleoceno, o Grupo Azúcar de idade Paleoceno e o Grupo Ancón de idade Eoceno.

O embasamento oceânico, do Cretáceo Inferior, é constituído pelas rochas ígneas básicas da Formação Piñón, também chamada como *Complejo Ígneo Básico* (CIB) por Goosens e Rose (1973), pelo vulcanismo andesítico-dacítico-basáltico e, por rochas intrusivas como granodiorito, quartzo diorito e tonalito (Del Arco *et al.* 1983). A Formação Piñón constitui um complexo ígneo sendo formado pelas formações Piñón *sensu strictu* (rochas basálticas de piso oceânico, Goosens *et al.* 1977), San Lorenzo (toleitos de arco insular, Lebrat 1985) e rochas intrusivas de várias idades e composição. Este embasamento aflora ao norte da CCC e em blocos isolados na CCO que estão geralmente relacionados com falhas regionais.

A Formação Cayo do Cretáceo superior aflora na Cordilheira Chongón-Colonche e é constituída pelos membros Calentura, Cayo *sensu stricto* e Guayaquil. O Membro Calentura, de aproximadamente 150 m de espessura, é formado por arenito, pelitos, tufo, grauvaca e intercalações de calcarenito. No Membro Cayo *sensu stricto*, com aproximadamente 1.950 m de espessura, tem-se intercalações de brecha sedimentar constituída principalmente por andesito, grauvaca, arenito e pelitos. No Membro Guayaquil, com aproximadamente 600 m de espessura, argilito silicoso, camadas de chert, argilito tufoso, arenito, siltito e veios de quartzo são os principais litotipos (Del Arco & Dugas 1985, Del Arco *et al.* 1983). Segundo Aleman (1999) a Formação Cayo foi elevada para grupo sendo denominado Grupo Chongón que é constituído pelas formações Calentura, Cayo e Guayaquil.

O Grupo Azúcar (Marchant, 1958), inicialmente definido como Série Azúcar (Small 1962) é constituído pelas formações Estancia, Chanduy e Engabao, e engloba as rochas de idade Paleoceno e espessura máxima de 2.000 m que afloram nos arredores do povoado e morro do mesmo nome (Bristow *et al.* 1977). A subdivisão do Grupo Azúcar em três formações se baseia somente na presença de uma fácies conglomerática (Formação Chanduy) entre as fácies areno-argilosos (Formação Estancia na base e Formação Engabao no topo), segundo o critério utilizado por Small (1962). Porém, os contatos entre as três formações são transicionais e as litologias muito semelhante, tornando quase indistinguíveis na ausência dos conglomerados (Canfield 1966, Bristow & Hoffstetter 1977). Além disso, as três formações apresentam conjuntos fossilíferos de foraminíferos similares. Isto junto com seu freqüente dobramento e falhamento gera muita controvérsia na designação de nomes formacionais às rochas do Grupo Azúcar.



**Figura 1.4-** Localização e coluna estratigráfica da Península de Santa Elena, indicando as amostras selecionadas do Grupo Ancón (GA1 e FS4) e Formações Progreso (FP1) e Tosagua (FT1, FT4 e FT8) (Modificado de Spencer 1993).



O Grupo Ancón, de idade Eoceno Médio e Superior, aflora principalmente na Bacia Ancón, no sul da Depressão Chongón-Colonche e em alguns pontos da Cordilheira Chongón-Colonche. Garner (1956, in Del Arco *et al.* 1983), propôs a divisão desse grupo nas Formações Socorro e Seca. A Formação Socorro é subdividida nos Membros Clay Pebble Bed e Socorro, enquanto a Seca nos Membros Lutita Seca e Arenisca Punta Ancón. Todos esses membros podem ser visualizados na Bacia Ancón, enquanto na Cordilheira de Chongón-Colonche não aparecem os Membros Clay Pebble Bed, Punta Ancón e Lutita Seca (Del Arco & Dugas 1985). Para Morante (2004) o Grupo Ancón é constituído por rochas siliclásticas e é dividido nas seguintes formações, da base para o topo: Clay Pebble Beds, Socorro, Seca e Punta Ancón. Outras rochas incluídas neste grupo por Benítez *et al.* (1995), como parte da Formação Clay Pebble Beds são as *Passage beds* e a *Arenisca Santo Tomás*.

O Membro Clay Pebble Bed, de idade Eoceno Médio a Superior (Bristow *et al.* 1977), é formado por uma mistura de argilito, conglomerado, níveis de chert, quartzito, calcário, arenito turbidítico e fragmentos de todas as formações preexistentes. Este membro pode ser considerado uma brecha sedimentar composta por fragmentos das formações preexistentes, sugerindo um depósito originado por movimentos tectônicos na Bacia Ancón. O Membro Socorro, de idade Eoceno Médio a Superior, é constituído por argilito, com intercalações de finas camadas de arenito e pelitos. O Membro Lutita Seca do Eoceno Superior é formado por arenito e pelitos. O Membro Arenisca Punta Ancón, também do Eoceno Superior, constitui-se de arenito grauvaquiano com intercalações de camadas argilosas, lentes de calcário, pelitos e conglomerado com linhito (Dugas 1986, Del Arco *et al.* 1983).

A Formação Tosagua, de idade Oligoceno Superior a Mioceno Médio, aflorando principalmente na Bacia Progreso e na Depressão Chongón-Colonche, é formada pelos membros Zapotal e Dos Bocas. No Membro Zapotal, na parte basal com espessura de 1.200 m, existem camadas de conglomerado, arenito e pelitos, além de fósseis marinhos e plantas terrestres bem preservadas. No Membro Dos Bocas, com espessura máxima de 2.400 m, há principalmente argilitos com concreções de calcário, intercalações de linhito e finos veios de gipsita, além de camadas de arenito, podendo apresentar restos de peixes (dentes e escamas) (Del Arco *et al.* 1983). Morante (2004) na sua tese, identifica estes membros como formações. Na área Colonche-Manglaralto, Benítez (1995) redefine a Formação Zapotal como Formação El Consuelo devido ao fato que as rochas foram submetidas a esforços e deformações como consequência da mudança de direção entre a CCC e a CCO.

A Formação Progreso, cobrindo toda a parte central das Bacias Progreso e Manabí, é formada pelos membros Progreso e Bellavista. O Membro Progreso constitui a maior parte do pacote rochoso; tem idade Mioceno Médio, espessura máxima de 1.800 m e, litologicamente, é formado por arenitos, pelitos e finas camadas de calcário com restos de moluscos. O Membro Bellavista de idade Mioceno Superior, espessura de até 100 m, é constituído de arenito, siltito e finas camadas de calcário (Bristow *et al.* 1977).



A Formação Tablazo de idade Plioceno a Holoceno, aflora nas partes litorâneas das Bacias Ancón e Progreso, na Bacia Guayas e nas ilhas do Golfo de Guayaquil. Sua espessura pode atingir até 80 m, sendo constituída por arenito, siltito, calcário e arenito conglomerático com conchas (Del Arco *et al.* 1983).

Os sedimentos quaternários constituem-se de areia, silte, argila e cascalho de idade variando do Pleistoceno a Holoceno. São materiais de origem coluvionar e aluvionar, não consolidados, resultante da acumulação morfogenética contemporânea, devido a dinâmica gravitacional, ação marinha e águas superficiais. Podem ter uma espessura máxima de até 1.000 m e cobrem a região da Bacia Guayas, as ilhas do Golfo de Guayaquil e todas as áreas litorâneas da Península de Santa Elena (Del Arco *et al.* 1983).

Segundo a localização geográfica e de acordo com as descrições litológicas mencionadas acima, foi assumido que as argilas pesquisadas nesta tese estão inseridas no Grupo Ancón, Formação Socorro, Membro Socorro; na Formação Tosagua, no Membro Dos Bocas e; na Formação Progreso. Estas unidades litológicas mostram conteúdos argilosos em proporções variadas.



Morales-Carrera A. M., 2008. Caracterização Tecnológica das Argilas da Península de Santa Elena, Equador: Viabilidade de suas Utilizações Industriais

## CAPÍTULO 2

### MATERIAIS E MÉTODOS

---

A metodologia utilizada no desenvolvimento desta pesquisa iniciou com a seleção das unidades litológicas que contêm maiores proporções de argila, dentro da Península de Santa Elena. A seguir, foi feito o reconhecimento destas unidades no campo e coletadas amostras representativas dos depósitos de interesse, para serem feitas as diferentes análises laboratoriais.

#### 2.1- RECONHECIMENTO DAS OCORRÊNCIAS ARGILOSAS E AMOSTRAGEM

O mapa geológico do Equador na escala 1:1.000.000 e as folhas N° 4-Manglaralto, 5-Santa Elena, 6-Chanduy, 16-Chongón e, 17-Estero Salado, escala 1:100.000 da Dirección General de Geología y Minas (CODIGEM 1974 e 1975), foram utilizadas para realizar a identificação das unidades estratigráficas que apresentam maiores conteúdos argilosos. Assim, foram identificadas as unidades do Grupo Ancón e as Formações Tosagua e Progreso.

Um total de 188 pontos, distribuídos aleatoriamente na Península de Santa Elena, foi investigado a fim de selecionar os depósitos mais argilosos, de acordo com a plasticidade das amostras testada em campo. Foram coletadas 42 amostras representativas dos diferentes pontos investigados para análise mineralógica e textural, e, em seguida selecionada as amostras com maior conteúdo de argilominerais, e da fração menor a 2  $\mu\text{m}$ , isto é, da fração argila.

De cada uma das amostras coletadas foram separadas porções de 5 Kg, que foram homogeneizadas, quarteadas e secadas no Laboratório de *Mineralurgia da Facultad de Ciencias de la Tierra da Escuela Superior Politécnica del Litoral* (FICT/ESPOL). De cada amostra foram separadas porções de 1 Kg, que foram embaladas adequadamente para serem transportadas até o Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto (DEGEO/UFOP), para a realização das análises laboratoriais. O material restante foi devidamente armazenado e mantido no laboratório da ESPOL, em Guayaquil - Equador.

Após os resultados das análises texturais (granulométricas) e mineralógicas por difração de raios-X, uma amostra representativa de cada depósito foi selecionada para estudos mais detalhados visando avaliar o potencial de aplicação industrial do mesmo, que é o objetivo principal deste trabalho.



## **2.2- EQUIPAMENTOS ANALÍTICOS E METODOLOGIAS DE ANÁLISES**

Durante a realização das análises laboratoriais, utilizaram-se vários equipamentos e metodologias, visando obter os parâmetros que permitiram avaliar o potencial de aplicação industrial dos depósitos.

### **2.2.1- Análises Granulométricas**

As análises granulométricas das amostras coletadas foram realizadas no Laboratório de Sedimentologia do DEGEO/UFOP, e tiveram como objetivo a separação e quantificação da fração argila. Para tal procedimento, adotou-se a metodologia da EMBRAPA (1997) através do método da pipeta, no qual extrações de calcário, utilizando-se ácido clorídrico numa concentração de 10 % e, da matéria orgânica, com água oxigenada a 30 volumes, foram efetuadas previamente nas amostras.

No método da pipeta, 10 g de amostra foram misturados numa solução de água destilada e hidróxido de sódio (como dispersante), depois, peneiradas a úmido usando a peneira 270 mesh (0,053 mm). O retido foi a fração areia e o passante as frações silte e argila. Para quantificar as frações silte e argila, o passante foi transferido para uma proveta de 1.000 mL sendo completado o volume com água destilada e agitado. De acordo com a velocidade de sedimentação, definida pela Lei de Stokes, foi pipetado um volume de 50 mL, e o peso total da fração argila calculado. O peso de silte foi obtido pela diferença dos percentuais obtidos das frações areia e argila (EMBRAPA 1997).

O procedimento acima foi efetuado para a separação de maiores quantidades da fração argila necessárias aos demais ensaios propostos, sendo a concentração da argila efetuada através da centrífuga SORVAL LegendT, do laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Geologia.

### **2.2.2- Difração de Raios X**

As análises de difração de raios X foram feitas no Laboratório de Difração de Raios X do DEGEO, utilizando-se um difratômetro de marca RIGAKU, modelo GEIGERFLEX D/MAX-B com goniômetro horizontal, tubo de Cu. Para a aquisição dos difratogramas utilizou-se uma velocidade de 1,2° por minuto com intervalo 2 $\theta$  de 2 a 70° para a fração total e, velocidade de 0,6° por minuto com intervalo de 2 a 35° para a fração argila.

Na fração total foram analisadas as lâminas desorientadas de 42 amostras naturais. Após identificação mineralógica preliminar, 23 amostras foram selecionadas para as análises da fração argila. Dentre estas 23 amostras, baseando-se no maior conteúdo da fração argila associado à maior proporção em argilominerais, selecionaram-se 6 amostras para novas análises mineralógicas por difração de raios X, após saturação com soluções de MgCl<sub>2</sub> e KCl (Walker (1958, *in* Brown 1961) e de

LiCl, segundo a metodologia proposta por Green-Kelly (1953a). Estas metodologias permitiram identificar o grupo do principal argilomineral contido, além dos demais minerais presentes. Os difratogramas das 6 amostras saturadas com de  $MgCl_2$ , KCl e LiCl encontram-se nos Anexos 01 a 24.

A metodologia de saturação com  $MgCl_2$  foi feita adicionando 10 mL de solução (0,5 mol/L) de  $MgCl_2$  em 1,0 g de argila, deixando em repouso durante 1 hora e, em seguida centrifugando a 4.000 rpm por 15 minutos, e descartando o sobrenadante. Este procedimento foi repetido três vezes e, em seguida amostra foi lavada e centrifugada, no mínimo cinco vezes, com etanol diluído a 50 %, até completa remoção do  $MgCl_2$ . Lâminas orientadas foram confeccionadas e analisadas no difratômetro depois de secas ao ambiente natural, saturadas com etileno glicol e aquecidas durante 5 horas a 550 °C.

Para a saturação com KCl, o procedimento foi similar ao da anterior, exceto que a concentração da solução foi de 1,0 mol/L. As análises de difração de raios X foram feitas com lâminas orientadas depois de secas a temperatura ambiente, glicoladas e aquecidas a 350 e 550 °C, durante 5 horas.

Para diferenciar a espécie montmorilonita da série beidelita-nontronita, ambas pertencentes ao grupo das esmectitas dioctaédricas, as amostras foram saturadas com LiCl, numa concentração de 1,0 mol/L, e em seguida lâminas orientadas foram analisadas ao natural e saturadas com etileno glicol após aquecida a 300 °C durante 12 horas (Green-Kelly 1953a).

Após ensaios de ativação ácida, pilarização e ativação ácida depois de pilarização, novos difratogramas foram obtidos a fim de observar as modificações ocorridas na estrutura cristalina dos argilominerais.

### 2.2.3- Ensaios de Ativação Ácida

Ensaios de ativação com HCl e  $H_2SO_4$ , de marca Synth, foram feitos em duas amostras naturais, FT1 e FT8, sendo a metodologia adaptada de Christidis *et al.* (2003). A relação argila:ácido foi 1:10 sendo as concentrações dos ácidos de 4, 6 e 8 N. As temperaturas de tratamento foram de  $75 \pm 2$  °C para HCl e, de  $85 \pm 2$  °C para  $H_2SO_4$ , durante 4 horas. Em ambos casos as amostras foram mantidas em constante agitação e com refluxo. Após o tratamento ácido, as argilas foram sedimentadas por centrifugação utilizando a centrífuga SORVALL LegendT a 4.300 r.p.m. durante 20 minutos e, em seguida lavadas com água destilada e centrifugadas várias vezes até a eliminação do excesso de ácido. Depois de secas a temperatura de 60 °C, as amostras foram desagregadas com almofariz e passadas em uma peneira 200 mesh (0,075 mm).



#### 2.2.4- Ensaios de Pilarização

Duas amostras FT1 e FT8, nas frações argila e pó total, foram pilarizadas segundo o método de Pergher *et al.* (1999). O agente pilarizante utilizado foi uma solução de alumínio preparada pela adição lenta de NaOH (0,2 M) a uma solução de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,2 M), sob agitação constante, até obter uma relação molar de  $\text{OH}/\text{Al} = 2,0$ . Esta solução foi envelhecida durante 6 dias, a temperatura ambiente.

As amostras foram tratadas com a solução pilarizante segundo a relação de 10, 15 e 20 meq Al/g de argila, durante 2 horas a 25 °C em constante agitação. Os produtos, depois de lavados com água destilada, centrifugados, secados a 60 °C e, passados na peneira 200 mesh (0,075), foram calcinados a temperaturas de 300 °C, 450 °C e 600 °C durante 2 horas e 30 minutos. Para estas etapas de calcinação as amostras foram previamente aquecidas durante 30 minutos a 150 °C.

As amostras naturais e, as pilarizadas com 15 meq Al g<sup>-1</sup> de argila e calcinadas a 300 °C foram utilizadas para os novos ensaios de ativação ácida com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a concentrações de 4, 6 e 8 N, segundo a mesma metodologia mencionada acima.

#### 2.2.5- Ensaios de Descoloramento

Para os ensaios de descoloramento foram utilizadas as duas amostras naturais FT1 e FT8 na fração pó total, as amostras ativadas, as pilarizadas e as ativadas após pilarizadas. Para avaliação da eficiência obtida no descoloramento com o uso das argilas equatorianas, utilizou-se também uma argila ativada comercial, que é a empregada nos processos de refino de óleo da empresa LA FABRIL S.A. de Guayaquil, Equador. O descoloramento foi feito em um óleo de soja natural cedido pela mesma empresa LA FABRIL S.A.

A metodologia utilizada foi adaptada de Christidis *et al.* (2003). O descoloramento foi feito sob agitação constante à temperatura de  $90 \pm 2$  °C, durante 30 minutos. A proporção argila/óleo foi de 2/100 em peso. A agitação e o aquecimento foram feitos com a ajuda de um agitador e marca FUSATOM 752A. Após este procedimento, a mistura quente de óleo e argila foi decantada utilizando uma centrífuga SORVALL LegendT, a 4.200 r.p.m. durante 5 minutos. O óleo de soja flutuante foi armazenado em recipientes adequados, para serem realizadas as leituras de absorção de luz em um espectrofotômetro.

#### 2.2.6- Determinação da capacidade de descoloramento

O óleo de soja natural e os diferentes óleos descoloridos foram submetidos a análises de absorvância em um espectrofotômetro UV-visível de marca HP 450-x, com lâmpada de tungstênio, segundo a metodologia adaptada de Oliveira (2001). Cubetas de vidro quadradas, com duas faces



polidas, caminho ótico 10 mm e volume total de 3,5 mL foram utilizadas como porta-amostras. Nas medições dos comprimentos de onda para a clorofila, isto é, entre 600 e 700 nm usou-se água destilada como branco. Já nas medições da absorbância nos comprimentos de onda do  $\beta$ -caroteno, entre 300 e 500 nm, o branco foi n-hexano. Neste caso, foi feita diluição de 20 % do óleo de soja com 80 % n-hexano nos casos das análises do óleo de soja: natural e, após o descoloramento com a argila ativada comercial e com as amostras FT1 e FT8 ativadas com 8 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Para os óleos descoloridos com as demais argilas, a diluição foi de 10 % do óleo de soja com 90 % n-hexano.

A capacidade de descoloramento das argilas foi determinada pela equação seguinte (Foletto *et al.* 2001b):

$$\text{Capacidade de descoloramento (\%)} = \frac{A_o - A}{A_o} \times 100$$

onde,  $A_o$  e  $A$  são as absorbâncias máximas do óleo natural e do óleo descolorido, respectivamente.

No óleo de soja foram analisadas as mudanças nos comprimentos de onda para o  $\beta$ -caroteno a 421, 445 e 473 nm, e para a clorofila a 670 nm.

### 2.2.7- Análises Químicas

As análises químicas tanto das amostras naturais quanto após os ensaios tecnológicos, foram feitas no Laboratório de Fluorescência de Raios X do Departamento de Geologia da UFOP, utilizando o equipamento da PHILLIPS modelo MAGI X. Foram analisados:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$  e, também, perda ao fogo (P.F).

### 2.2.8- Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A metodologia utilizada para determinar a capacidade de troca catiônica (CTC) da fração argila ( $< 2 \mu\text{m}$ ) das quatro amostras selecionadas foi adaptada de ASTM (C837-99), Kahr & Madsen (1995), Santos (1992), Pejon & Zuquette (1992) e Hang & Brindley (1970). Para tal procedimento, foram transferidas 0,5000 g da fração argila, previamente seca, desagregada e passada na peneira ANBT 200 (0,075 mm), para um béquer de 250 mL e neste adicionado 50 mL de uma solução 2 % de pirofosfato de sódio. Manteve-se a suspensão sob agitação magnética durante 5 minutos. A seguir ajustou-se o pH da solução, que se encontrava próximo a 9, para 3,5, utilizando a solução 1  $\text{mol.L}^{-1}$  de ácido clorídrico. Procedeu-se em seguida, a adição da solução 0,01 M de Azul de Metileno (AM) em volumes sucessivos de 10 em 10 mL, mantendo-se, após cada adição, sob agitação durante 5 minutos, até atingir o total da capacidade de troca catiônica da argila. Para esta constatação, com ajuda de uma

baqueta de vidro, colocou-se uma gota da suspensão sobre um papel de filtro, de filtragem lenta, (Whatman 50) e observou-se se a mancha azul formada teve o corante somente no interior, ou seja, se a argila adsorveu todo o AM. Este procedimento foi repetido várias vezes, até que, o ponto final da titulação ocorreu quando se obtém um excesso de AM na suspensão, isto é, quando toda capacidade catiônica da argila foi atingida pela troca dos seus cátions trocáveis pelas moléculas de AM, ficando o excedente de AM livre na solução. Neste momento, a mancha no papel, internamente azul escuro, começou a apresentar um halo azul claro (raios), que é resultante do excedente de AM.

Para verificar se foi atingido o ponto final do procedimento, após a formação do halo azul claro ao redor da mancha azul escuro, agitou-se novamente a solução por mais 5 minutos e uma nova gota da suspensão foi colocada no papel filtro. Se o halo desaparece, deve ser adicionados 0,5 mL da solução de AM e agitar 5 minutos. Se o halo persiste, significa o ponto final da troca catiônica foi atingido podendo então ser quantificado o volume gasto da solução 0,01 M de AM na titulação.

É recomendável fazer o teste em duplicata, mantendo as mesmas condições. Se a variação de volume entre as duas titulações for maior que 3 mL, o ensaio deve ser repetido.

Para calcular o valor da CTC, que pode ser expressa em mililitro, utiliza-se a seguinte equação (Santos 1992):

$$CTC = \frac{V * C * 100}{m}$$

onde:

CTC = capacidade de troca de cátions, expressa em meq de AM/100 g de argila.

V = volume de solução 0,01 M de azul de metileno em mililitros.

C = concentração da solução de azul de metileno

m = massa da amostra na base seca em gramas.

O valor da superfície específica total (SE) das argilas pode ser calculado a partir do valor de CTC, através da relação (Santos 1992):

$$SE = CTC * 7,48043$$

onde a SE é expressa em m<sup>2</sup>/g

Para a preparação da solução padrão 0,01 M de azul de metileno, coloca-se 1,6 g do azul de metileno, após secagem a 105 °C durante 18 horas, e, resfriamento em dessecador, em um balão de vidro de 500 mL e completa-se o volume com água destilada. Esta solução deve ser guardada em frasco de vidro escuro e tem validade de 72 horas.

A solução 2 % de pirofosfato de sódio foi obtida dissolvendo 10 g de pirofosfato de sódio em



490 g de água destilada.

A solução 1,0 N de HCl, foi obtida transferindo para um balão de 1 litro, 100,7 g (85,3 mL) de ácido clorídrico concentrado (36 %) e completando o volume com água destilada.

### **2.2.9- Densidade**

As análises de densidade foram realizadas no Laboratório de Metalurgia do Departamento de Metalurgia (DEMET) da UFOP, num Multiplicnômetro da QUANTACHROME. O gás utilizado foi o hélio. Analisaram-se as amostras naturais, ativadas, pilarizadas e ativadas após pilarizadas. Os resultados obtidos foram necessários para a obtenção dos valores de superfície específica.

### **2.2.10- Superfície Específica**

A superfície específica externa e o volume total de poros das amostras foram determinados no Laboratório de Metalurgia do DEMET, utilizando o equipamento High Speed Gas Sorption da QUANTACHROME, modelo NOVA 1000. O método de análise foi de B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller 1938), com adsorção de N<sub>2</sub>. A desgasificação foi realizada a 60 °C durante 5 horas, enquanto a adsorção de N<sub>2</sub> foi a -196 °C (77 °K).

A superfície específica de um argilomineral é derivada da quantidade de N<sub>2</sub> absorvida até cobrir com uma monocamada, a soma das áreas de cada molécula. Sendo o N<sub>2</sub> um gás inerte, este não penetra entre as camadas dos argilominerais expansivos, portanto pelo método de B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller 1938), só é possível determinar a superfície externa desses argilominerais (van Olphen & Fripiat 1976, Greene-Kelly 1964; Diamond & Kinter 1956).

### **2.2.11- Análises Térmicas**

Análises térmicas diferenciais (ATD) e térmicas gravimétricas (ATG) foram efetuadas no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (DEQUI/ICEB). Utilizou-se um equipamento modelo 2960 STD V2.2B da TA INSTRUMENTS, com um porta amostra de platina e alumina como padrão, atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 20 °C por minuto e temperatura máxima de 1.100 °C.

Os termogramas foram obtidos a partir das amostras naturais, ativadas, pilarizadas e ativadas após pilarizadas.



### **2.2.12- Espectroscopia no Infravermelho**

A espectrometria na região do infravermelho da fração argila de quatro amostras naturais foi realizada no *Laboratoire Environnement et Minéralogie* (LEM) da Escola Nacional de Geologia de Nancy (França), num espectrômetro com transformada de Fourier IFS88 (Bruker). As análises foram feitas em transmissão e em reflexão difusa, sendo os espectros registrados entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Os detectores para as análises, ambos resfriados a 77 °K, em transmissão foram do tipo MCT (Mercurio-Telurio-Cadmio) e em reflexão, do tipo InSb (Índio-Antimônio).

### **2.2.13- Microscopia Eletrônica de Varredura**

Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram efetuadas no Laboratório Microlab do Departamento de Geologia, utilizando o microscópio eletrônico JEOL JSM-5510. Foi analisada a fração argila de quatro amostras naturais, após serem recobertos com grafite e as condições de análise foram de 0,5 a 30 kV, com resolução de 3,5 a 48 nm.

# CAPÍTULO 3

## A BENTONITA:

### CONCEITO E APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

---

#### 3.1- A BENTONITA

Bentonita é um material argiloso constituído predominantemente por montmorilonita podendo conter, em menor proporção outros argilominerais como illita e caulinita e minerais não argilosos, como quartzo, feldspato, gipsita, pirita, zeólitas, além de vidro vulcânico e matéria orgânica, (Clem & Doehler 1963, Grim 1962). Segundo Grim (1962), Hewett pesquisou a gênese da bentonita que é formada a partir da alteração de cinzas vulcânicas *in situ*.

A bentonita, assim como as demais argilas, apresenta características físicas como, elevado conteúdo de partículas de tamanho inferior a  $2\ \mu\text{m}$ , quando pulverizada e misturada com água em quantidades adequadas, torna-se plástica. Após a secagem torna-se consistente e rígida e, depois de queimada à temperatura superior a  $1.000\ ^\circ\text{C}$  adquire grande dureza (Gomes 1986).

A maior parte dos argilominerais, também chamados minerais de argila, tem estrutura lamelar ou em camadas, outros podem ter a estrutura fibrosa. Os de estrutura em camadas são subdivididos em função das propriedades estruturais relacionadas a quatro critérios fundamentais, como, tipo de combinação das folhas tetraédricas e octaédricas (em camadas 1:1 ou difórmicos e em camadas 2:1 ou trifórmicos), cátion contido na folha octaédrica, carga da camada e tipo de material intercamada. Outros critérios secundários podem ser usados, como, polítipos (tipo de empacotamento das camadas), composição química e, tipo de componente das camadas e natureza do empacotamento (ordenado, ao acaso, etc) no caso dos minerais interestratificados. Na Tabela 3.1 é mostrada a classificação dos argilominerais aceitos pelo Comitê de Nomenclatura AIPEA (*Association International pour l'Etude des Argiles*) e pelo IMA (*International Mineralogical Association*) (Eslinger & Pevear 1988, Brindley & Brown 1980).

A estrutura atômica dos argilominerais mais comuns, segundo a explicação de Grim (1962) que foi baseada nas generalizações de Pauling (1930) sobre a estrutura das micas e relacionados minerais em camadas, é constituída de duas unidades estruturais. A primeira é formada por uma folha octaédrica, tendo cada octaedro seis átomos de oxigênio ou hidroxilas equidistantes e em coordenação octaédrica com átomos de alumínio, ferro ou magnésio (Figura 3.1). Quando o alumínio preenche dois terços das possíveis posições octaédricas, forma a estrutura da gibbsita, cuja fórmula é  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ . Quando o magnésio ocupa todas as possíveis posições octaédricas, tem-se a brucita e sua fórmula é  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$  (Grim 1962, pág. 7-8).

Tabela 3.1- Classificação resumida dos argilominerais (Eslinger & Pevear 1988, Brindley & Brown 1980).

| Tipo de camada | Material intercamada         | Grupo<br>(x = carga por fórmula unitária)   | Subgrupo                      | Exemplos de algumas espécies              |
|----------------|------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------|
| 1:1            | Nenhum ou somente água       | Serpentina-Caulinita<br>(x ~ 0)             | Serpentina                    | Crisotila, antigorita, lizardita, amesita |
|                |                              |                                             | Caulinita                     | Caulinita, diquita, nacrita               |
|                | Nenhum                       | Talco-Pirofilita<br>(x ~ 0)                 | Talco                         | Talco, willemseita                        |
|                |                              |                                             | Pirofilita                    | Pirofilita                                |
| 2:1            | Cátions trocáveis hidratados | Esmectita<br>(x ~ 0,2 - 0,6)                | Saponita - trioctaédrica      | Saponita, hectorita, sauconita.           |
|                |                              |                                             | Montmorilonita - dioctaédrica | Montmorilonita, beidelita, nontronita     |
|                | Cátions trocáveis hidratados | Vermiculita<br>(x ~ 0,6 - 0,9)              | Trioctaédrica                 | Vermiculita trioctaédrica                 |
|                |                              |                                             | Dioctaédrica                  | Vermiculita dioctaédrica                  |
|                | Cátions não hidratados       | Mica<br>(x ~ 1,0)                           | Trioctaédrica                 | Flogopita, biotita, lepidolita            |
|                |                              |                                             | Dioctaédrica                  | Moscovita, illita, glauconita, paragonita |
|                | Cátions não hidratados       | Mica quebradiça<br>(x ~ 2,0)                | Trioctaédrica                 | Clintonita, anandita                      |
|                |                              |                                             | Dioctaédricas                 | Margarita                                 |
|                | Hidróxido                    | Clorita<br>(x ~ variável)                   | Trioctaédrica                 | Clinocloro, chamosita, nimita             |
|                |                              |                                             | Dioctaédrica                  | Donbassita                                |
|                |                              |                                             | Di, Trioctaédrica             | Cookeita, sudoita                         |
|                | Cátions trocáveis hidratados | Sepiolita – Paligorsquita<br>(x ~ variável) | Sepiolita                     | Sepiolita, loughlinita                    |
|                |                              |                                             | Paligorsquita                 | Paligorsquita                             |

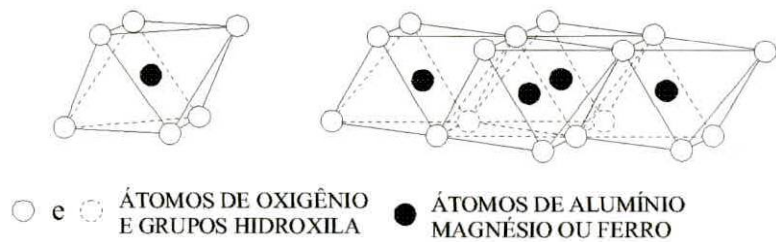
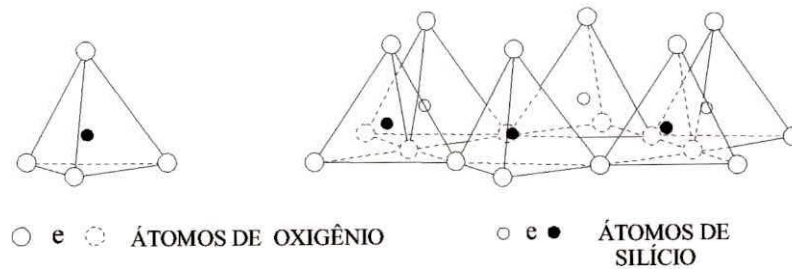


Figura 3.1- Estrutura de uma folha octaédrica de um argilomineral (Grim 1962).

A segunda unidade é composta de duas folhas tetraédricas, cada uma formada por tetraedros de sílica. Em cada um desses tetraedros, um átomo de silício central posiciona-se equidistante de quatro átomos de oxigênios ou hidroxilas (Figura 3.2). Estes tetraedros estão arranjados de uma maneira que possibilitam formar uma cadeia hexagonal repetida indefinidamente e constituindo uma folha de composição  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$  (Grim 1962, pág.7-8).

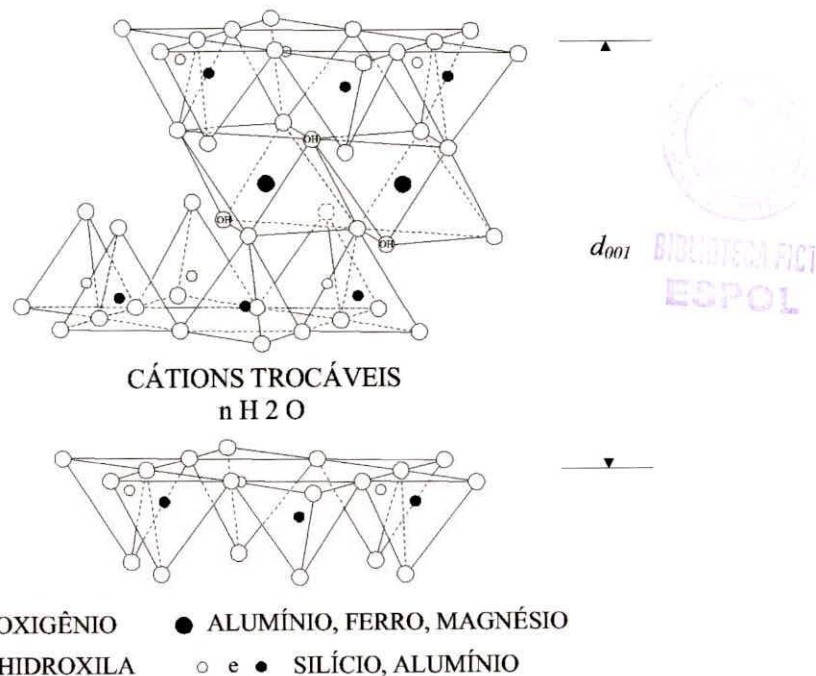




**Figura 3.2-** Estrutura de uma folha tetraédrica de um argilomineral (Grim 1962).

O grupo da esmectita possui estrutura cristalina em camadas, sendo cada camada constituída por duas folhas tetraédricas de silício, intercaladas por outra central octaédrica de alumínio, ferro ou magnésio, ligadas entre si por átomos de oxigênio (Figura 3.3). Essas folhas são contínuas nas direções dos eixos  $a$  e  $b$  e estão empilhadas umas sobre as outras, ao acaso, ou com alguma ordem na direção do eixo  $c$ . A espessura da camada é denominada distância interplanar basal  $d_{001}$ , cujo valor é variável, sendo 9,6 Å quando nenhum material interlamelar é encontrado no espaço intercamada, até superior a 40 Å quando umedecida, podendo ocorrer neste caso, a completa separação das camadas (Bradley *et. al.* 1937, *in* Brindley & Brown 1980).

O grupo da esmectita é subdividido em dois subgrupos cristaloquímicos, segundo o preenchimento das folhas octaédricas: 1) as formas trioctaédricas, quando as três posições octaédricas são preenchidas, representadas pelas espécies saponita, sauconita e hectorita e, 2) as dioctaédricas, quando duas das três posições octaédricas são preenchidas, cujas espécies mais comuns são a montmorilonita, beidelita e nontronita.



**Figura 3.3-** Estrutura cristalina da montmorilonita (Grim 1962)

Os minerais do grupo das esmectitas diferem-se dos demais, devido às substituições isomórficas que acontecem nas folhas tetraédricas e octaédricas. Nas posições tetraédricas pode haver substituições isomórficas de silício por alumínio e/ou de magnésio, ferro, zinco, níquel, lítio, e outros cátions por alumínio nas posições octaédricas.

As substituições isomórficas produzem cargas negativas que são balanceadas por cátions, como sódio, cálcio, magnésio e potássio, posicionados entre as camadas e ao redor das bordas. Moléculas de água também podem estar localizadas no espaço intercamadas. Esses cátions e as moléculas de água nas intercamadas possibilitam a expansão da montmorilonita (Brindley 1980).

A montmorilonita ocorre em partículas extremamente pequenas e finas, em forma de flocos, algumas vezes são alongadas e em forma de ripas ou agulhas. Eles possuem as menores cargas superficiais entre os argilominerais 2:1 (entre 0,2 e 0,6), característica esta que influencia diretamente na facilidade com que os cátions das intercamadas podem ser trocados. Esses cátions podem apresentar-se associados a uma ou mais camadas de moléculas de água, o que propicia sua característica de maior ou menor expansividade. Idealmente, a montmorilonita sódica possui uma simples camada de água, sendo o valor de  $d_{001} = 12,4 \text{ \AA}$ , enquanto que a montmorilonita cálcica possui dupla camada de água e apresenta um valor de  $d_{001} = 15,4 \text{ \AA}$  (Williams *et al.* 1953 in Mc Atee 1958).

Todos os argilominerais apresentando estrutura em camadas, freqüentemente ocorrem na natureza na forma de unidades compostas, onde camadas com espessura variável de uma espécie estão interestratificadas por camadas com espessura variável de outra espécie. Também podem estar empilhadas ao acaso ou regularmente em unidades alternadas, constituindo os argilominerais interestratificados (Santos 1989). A maior parte desse tipo interestratificados é formada por camadas do tipo 2:1, diferenciando-se na sua carga por fórmula unitária e no tipo de cátion intercamadas (Eslinger & Pevear 1988).

Nesses argilominerais interestratificados, o empilhamento das camadas pode ser ordenado, ao acaso e parcialmente ordenado (Figura 3.3). No ordenado, o empilhamento segue um esquema de periodicidade; no ao acaso, não existe um modelo regular de empilhamento; enquanto o parcialmente ordenado, apresenta-se ora ordenado ora ao acaso. No tipo mais comum de empilhamento, tem-se uma alternância regular de camadas, produzindo seqüências como ABABAB.... Alguns argilominerais da categoria ordenada possuem nome definido, enquanto os da ao acaso tem nome da espécie mais abundante seguido da menos abundante. No primeiro caso pode ser citado a rectorita, formada pela mica dioctaédrica e esmectita; a tosudita, pela clorita dioctaédrica e esmectita; a corrensita, pela clorita trioctaédrica e esmectita dioctaédrica ou clorita e vermiculita; a hidrobiotita, pela biotita e vermiculita, e, finalizando, a alietita, pelo talco e saponita. Os argilominerais interestratificados ao acaso, são nomeadas de acordo com as espécies envolvidas, podendo ser citado o exemplo da illita/montmorilonita (Brindley & Brown 1980, Eberl 1978).



As difrações basais  $hkl$  e as bandas de difração em duas dimensões  $hk$ , produzidas pela difração de raios X, são ferramentas importantes que permitem identificar os vários argilominerais. No caso específico da esmectita como um grupo, sua identificação é baseada nas reflexões basais, as quais estão relacionadas à natureza dos cátions intercamadas, ao grau de hidratação desses cátions e à introdução de algum líquido orgânico que irá formar complexos. Os líquidos orgânicos mais utilizados são o etileno glicol (Bradley 1945, *in* Brindley & Brown 1980) e o glicerol (MacEwan 1944, *in* Brindley & Brown 1980). Independente dos cátions intercamadas, eles provocam a expansão das esmectitas, com os valores de  $d_{001}$  alcançando 17,0 Å com a utilização de etileno glicol e de 17,7 Å com o glicerol (Brindley & Brown 1980).

Segundo Walker (1958, *in* Brown 1961), uma maneira indireta e aproximada de distinguir argilominerais do grupo da esmectita do grupo das vermiculitas, é através da saturação com íons de magnésio ou de potássio seguido da saturação com glicerol. Após saturar com íons de magnésio e com glicerol, nas esmectitas forma-se um complexo de duas camadas, em consequência,  $d_{001}$  situa-se próximo a 17,8 Å; enquanto nas vermiculitas, forma-se um complexo de uma camada e  $d_{001}$  situa-se próximo a 14,5 Å. Após saturar com íons monovalentes de potássio e glicerol forma-se um complexo de apenas uma camada nas esmectitas ( $d_{001}$  próximo a 14 Å), enquanto nas vermiculitas não forma complexo (ou forma apenas um) e os valores de  $d_{001}$  decaem para valores próximos a 10 Å.

A identificação da montmorilonita é possível utilizando-se difração de raios X, da argila natural, glicolada e aquecida. Na amostra natural, a natureza dos cátions trocáveis presentes nas intercamadas, esta associada à quantidade de água absorvida e, conseqüentemente, à distância interplanar  $d_{001}$ . A montmorilonita portadora de sódio ou potássio como cátion trocável, apresenta uma camada de moléculas de água e o valor de  $d_{001}$  é 12,5 Å; se portar cálcio ou magnésio como cátion trocável, tem-se duas camadas de moléculas de água nas intercamadas e  $d_{001}$  é de 15 Å (Grim 1962). No caso da amostra saturada com etileno glicol,  $d_{001}$  aumenta até 17 Å, enquanto na aquecida até 350 °C durante 5 horas,  $d_{001}$  colapsa até um valor de 10 Å (Eslinger & Pevear 1988).

Utilizando-se a metodologia proposta por Green-Kelly (1953a), é possível diferenciar as espécies montmorilonita e beidelita. Com base no conhecimento da localização da carga, ou seja, oriunda da substituição catiônica na folha tetraédrica ou octaédrica. Dessa forma a esmectita será uma beidelita, se a carga for tetraédrica; ou uma montmorilonita, se a carga for octaédrica. Nesse procedimento, quando a montmorilonita é saturada com íons de Li, aquecida a uma temperatura entre 200 e 300 °C por 12 horas e glicolada, a distância interplanar inicial de 12 Å (Na e K nas intercamadas) ou 15 Å (Ca e Mg nas intercamadas) cai para aproximadamente 9,6 Å devido a uma queda na distância interplanar basal. Os íons lítio difundem-se na folha octaédrica e se fixam nas lacunas compensando as cargas negativas. No caso da beidelita, as cargas tetraédricas não são compensadas, pois os íons Li não podem penetrar nas folhas tetraédricas. Com a subsequente



glicolagem, a beidelita expande para 17 Å, enquanto a distância interplanar basal da montmorilonita, após a queda permanece constante e igual a 9 Å.

Todos os argilominerais têm a propriedade de absorver certos íons e retê-los disponíveis para troca. Eles podem ser trocados, estequiometricamente, por outros íons após a introdução de soluções aquosas e em certos casos, não aquosas. A capacidade de troca catiônica é medida em condições de pH neutro, sendo expressa em unidades de miliequivalentes por 100 gramas (meq/100 g). Os cátions mais comuns de serem trocados são sódio, cálcio, magnésio, hidroxônio, potássio e amônia; enquanto os ânions são enxofre, cloro, fósforo e nitrogênio. A montmorilonita caracteriza-se por sua alta capacidade de troca de cátions (CTC), propriedade esta que é evidenciada pela abundância de cátions nas intercadas. A maior ou menor CTC depende da natureza e quantidade desses cátions e, da carga da argila (0,2 a 0,6) variando de 80 a 150 meq/100 g na montmorilonita e demais esmectitas. A illita e a caulinita apresentam os menores valores de CTC entre os argilominerais. Na illita, estão compreendidos entre 10 e 40 meq/100 g; enquanto, na caulinita, entre 3 e 15 meq/100 g (Grim 1962).

Uma classificação industrial de bentonita é dada em função do local onde ela é explotada e na sua capacidade de expansão. Dessa maneira, pode ser classificada nos tipos Wyoming e Cheto. No tipo Wyoming, proveniente deste local americano, o principal cátion trocável é sódio, o que determina a sua maior capacidade de expansão e uma baixa carga estrutural. No Cheto, explotado no Arizona (EUA), os principais cátions trocáveis são cálcio e magnésio; possui menor capacidade de expansão do que a Wyoming e alta carga estrutural (Weaver & Pollard 1973, Nemezc 1981).

Para O'Driscoll (1988), existem cinco tipos de bentonita produzidas para uso industrial e doméstico. As bentonitas naturais são as sódicas e as cálcicas e, os produtos ativados ou tratados são as ativadas com ácidos, as bentonitas modificadas a sódicas, e as organofílicas.

As bentonitas naturais possuem o sódio ou o cálcio como os principais cátions trocáveis; enquanto as tratadas ou ativadas, são produtos modificados a partir das naturais visando melhorar as suas propriedades tecnológicas. Dessa maneira, as bentonitas naturais altamente cálcicas, que geralmente possuem baixo poder de expansão, podem ser modificadas para sódicas por tratamento com álcalis. Na reação da bentonita com ácidos inorgânicos, tem-se a dissolução de impurezas tais como calcita, matéria orgânica e a substituição dos íons de cálcio bivalente por hidrogênio monovalente. Essa reação também produz lixiviação de íons de ferro, alumínio e magnésio, resultando numa mudança na estrutura cristalina e um conseqüente aumento da área superficial e da porosidade da bentonita (Nóvak & Čičel 1978). O aumento da porosidade na bentonita é um fator importante, pois, quanto maior a porosidade, maior será a capacidade de absorção de líquido. As organofílicas são produzidas quando uma bentonita sódica com alta capacidade de expansão tem suas intercadas preenchidas por longas cadeias de moléculas orgânicas, tornando-a repelente a água ou hidrofóbica. Essa propriedade permite a sua aplicação, entre outras, como carga para graxa e como suspensão

tixotrópica em perfuração de poços (Grim 1962).

Entre as grandes aplicações da bentonita, podem ser citadas na indústria alimentícia como aglomerante de rações de animais; na indústria cimenteira, como fornecedora de sílica, alumina, ferro e álcalis; na farmacêutica, como carga e aglomerante de remédio; e, na de petróleo, para refino de derivados. Também intervém diretamente em outros processos industriais como fundição, pelletização, refino de bebidas e óleos, purificação de água e atuando como carga em tintas, papel, borracha e muitos outros. Na Tabela 3.2, tem-se um resumo das suas principais aplicações.

**Tabela 3.2-** Aplicações gerais da bentonita segundo Kendall (1996), Wrigth (1992), O'Driscoll (1988), Watson (1981), Rollins (1969), Clem & Doehler (1963) e Grim (1962).

| Área                           | Tipo de Aplicação                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Agricultura                    | Carga em pesticidas.                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Bebidas                        | Catalisador no refino de vinhos, sucos, cervejas e licores.                                                                                                                                                                                                                                          |
| Conservação de floresta e água | Pó para carga em extintor e aglomerante de óleo na água.                                                                                                                                                                                                                                             |
| Construção civil               | Impermeabilizante e selante de paredes de reservatório de água e rejeitos, na contenção de resíduos radioativos, de solos contaminados, em diques e túneis e como aditivo para concreto onde aumenta a resistência mecânica e plasticidade.                                                          |
| Fundição                       | Aglomerante de areias para moldagem.                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Indústria alimentícia          | Na fabricação de rações, como fonte de vitaminas, e na purificação de vinagre e mel.                                                                                                                                                                                                                 |
| Indústria cerâmica             | Aumenta a plasticidade, a resistência mecânica, a fluidez e, diminui o ponto de fusão quando usada como carga.                                                                                                                                                                                       |
| Indústria cimenteira           | Fornecedora de elementos como sílica, alumina, ferro e álcalis. Em cimento branco, para impermeabilizar.                                                                                                                                                                                             |
| Indústria de papel             | Na pigmentação do papel carbono. Evita a aglomeração da polpa e resinas na fabricação de papel.                                                                                                                                                                                                      |
| Indústria farmacêutica         | Espessador e aglomerante em produtos cicatrizantes e carga e veículo para remédios. Bases para cremes, loções, shampoos e cosméticos.                                                                                                                                                                |
| Indústria de petróleo          | Como agente tixotrópico de fluidos para perfuração rotativa de poços: lubrificante de brocas, suspensões tixotrópicas quando bombeadas arrastam os materiais produzidos na perfuração. Impermeabilizante de paredes de poços. Refino de petróleo e obtenção de produtos derivados. Como catalisador. |
| Indústria de tinta e verniz    | Estabilizador, espessador, antiaderente e fornecedor de tixotropia para tintas, vernizes, ceras e adesivos.                                                                                                                                                                                          |
| Indústria química              | Catalisadores em pesticidas, na purificação de água potável.                                                                                                                                                                                                                                         |
| Produtos de higiene            | Regenerador de fluidos orgânicos para limpeza a seco, carga para polimento, sabão e como banheiro de gato.                                                                                                                                                                                           |
| Mineração                      | Aglomerante na pelletização de vários minérios.                                                                                                                                                                                                                                                      |



### 3.2- TRATAMENTOS TECNOLÓGICOS DA BENTONITA

A maior aplicação da bentonita cálcica é no descoloramento de óleos vegetais, animais e minerais, após tratamentos de ativação ácida com HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Argilas pilarizadas são menos utilizados no descoloramento de óleos, porém, pilarização após ativação ácida é outra metodologia, que segundo alguns autores (Caglayan *et al.* 2005, Falaras *et al.* 2000), possibilitam seu uso para este fim.

#### 3.2.1- Ativação Ácida

Argilas montmoriloníticas ativadas por ácido, na quase totalidade, são utilizadas no refino (branqueamento ou descoloramento) de óleos vegetais, animais e minerais.

A nível mundial são quatro as principais empresas que comercializam argilas ativadas sendo a: empresa Süd-Chemie a que fornece a argila ativada Tonsil e a Tixogel; Laporte oferece a argila Fulmont; Engelhard, a Filtrol e; Mizugawa, a Mizul (Coelho *et al.* 2007). Estas argilas são extensamente utilizadas nas indústrias de refino de óleos, porém a argila Tonsil é também bastante utilizada como uma referência em pesquisas científicas que procuram obter argilas como maior valor tecnológico para sua utilização em vários campos de aplicação, principalmente em processos de catálises e de adsorção.

Segundo Grim (1962) no processo da ativação ácida de argilas montmoriloníticas com ácido sulfúrico ou clorídrico a temperatura moderadamente elevada, íons alcalinos e alcalinos terrosos são removidos. Os cátions trocáveis são substituídos por hidrogênio. Os prótons penetram na parte octaédrica da estrutura da montmorilonita deslocando magnésio, ferro e alumínio octaédricos, aproximadamente nessa ordem. Os prótons do ácido provavelmente se juntam com oxigênios na folha octaédrica para formar hidroxilas liberando assim os cátions octaédricos. Magnésio, alumínio e ferro das posições octaédricas migram para os sítios de troca e entram em solução em uma proporção e grau que dependem das condições usadas na metodologia de ativação ácida, como por exemplo, do tipo, da dosagem e da concentração do ácido, além da temperatura e do tempo utilizados. Estas condições interferem na obtenção de produtos com diferentes propriedades, portanto são variáveis que devem ser controladas. Os sulfatos também podem ser removidos durante a lavagem ou, por calcinação. Após a lavagem a argila é secada, peneirada e pode ser calcinada entre 500 e 600 °C ou até temperaturas menores à formação da mulita, que ocorre entre 950 e 1000 °C. A calcinação é necessária para desenvolver estabilidade térmica.

A ativação ácida da montmorilonita seguida de lixiviação permite incrementar a superfície específica e a porosidade, diminuir a densidade da partícula e resulta em uma mudança da distribuição do tamanho dos poros.

A patente de Prutzman (1921) poderia ser um dos primeiros trabalhos a utilizar argilas



montmoriloníticas na ativação com ácido sulfúrico. Ele menciona que esta argila pode ser usada tal como coletada nas ocorrências ou, depois de secada e pulverizada. A relação ácido:argila é de 1:2 e o tempo de tratamento pode ser de algumas horas. A partir dessa patente, muitas pesquisas de ativação ácida foram realizadas com argilas bentoníticas, de diferentes origens. Algumas pesquisas utilizaram  $H_2SO_4$  (Prutzman 1921, Wilson & Mass 1940, Christidis *et al.* 2003, Foletto *et al.* 2003, 2001a, 2001b, Zhansheng *et al.* 2006), outras, HCl (Theng & Wells 1995, Christidis *et al.* 1997, Díaz & Santos 2001, Foletto *et al.* 2001a, Christidis *et al.* 2003, Kirali & Laçin 2006), porém, com diferenças em fatores importantes como, volume e concentração do ácido, tempo e temperatura do processo de ativação e a relação argila/ácido, que podem resultar em produtos com diferentes características.

Algumas montmorilonitas são capazes de resistir ao tratamento ácido, porém alteram o caráter do difratograma de raios X do mineral desidratado podendo resultar frequentemente em uma banda difusa na região 12 a 15 Å, que sugere uma interestratificação (MacEwan & Wilson 1980).

Em geral, uma montmorilonita rica em magnésio é mais solúvel do que outra rica em ferro e esta por sua vez, mais solúvel do que uma montmorilonita rica em alumínio. A solubilidade aumenta enquanto o grau de cristalinidade e o tamanho de partículas diminuem. O trabalho de Thiebaut (1925, in Grim 1953) indica que, geralmente, os argilominerais são mais solúveis em  $H_2SO_4$  do que em HCl.

A otimização do poder descorante de uma argila montmorilonítica varia com o óleo e a gordura a ser descolorido; geralmente, o máximo desse poder descorante ocorre com o máximo de área específica de ativação ou um pouco abaixo desse valor. A ativação ácida máxima pode aumentar a área específica original de uma esmectita de 3 a 5 vezes. Até hoje, nenhuma indústria conseguiu desenvolver uma bentonita ativada por ácido cuja capacidade descorante fosse adequada ou ótima para todo tipo de óleo (Coelho *et al.* 2007).

### ***Outras Aplicações das Bentonita Ativada***

Erdoğan *et al.* (1996) pesquisaram a eficiência de bentonitas da Turquia, ativadas com HCl, na remoção de cor e de turbidez no suco de beterraba, adicionando-a diretamente ao suco como um sólido ou como uma suspensão em água. A adição direta da bentonita diminui a cor um pouco mais do que à partir de uma solução de bentonita em água (5 g/100 mL). Além disso, bentonitas ativadas reduzem mais a cor do que as não ativadas.

Özcan & Özcan (2004) mostraram a alta capacidade de bentonitas da Turquia ativadas com  $H_2SO_4$  na adsorção de corantes ácidos (Acid Red 57 e Acid Blue 294) originados na indústria têxtil. A bentonita provou ser um material promissor para a remoção de contaminantes de águas residuais, além de óleos e metais pesados. Neste trabalho a carga superficial do adsorvente e o pH da solução tiveram uma grande influência na capacidade adsorptiva das argilas, sendo que um excesso de carga positiva superficial das bentonitas ativadas fornece uma grande capacidade de adsorver os corantes ácidos.

Outra aplicação da bentonita ativada segundo Coelho *et al.* (2007) e Fahn & Fenderl (1983), é a fabricação de papel para cópia sem carbono, o *NCR Paper* (No Copy Required Paper), que utiliza um corante incolor estável que é intercalado entre camadas 2:1 de uma montmorilonita ativada por ácido, de elevada alvura (acima de 77 %) com superfície específica em torno de 290 m<sup>2</sup>/g.

### 3.2.2- Pilarização

Argilas pilarizadas são materiais com uma estrutura cristalina porosa permanente, com grande superfície específica, propriedades ácidas e, estáveis termicamente (Kloprogge 1998). A porosidade permanente é obtida pela intercalação de polioxocations que, após tratamento térmico, formam uma galeria de “pilares” moleculares entre as camadas estruturais dos argilominerais mantendo-as afastadas e dando origem aos microporos (Vaughan *et al.* 1979). Os compostos químicos que originam os pilares são denominados agentes pilarizantes.

O processo de introdução do agente pilarizante por troca iônica gera argilas intercaladas, a calcinação destas argilas elimina a água presente entre as camadas e no composto intercalado produzindo a microporosidade característica das argilas pilarizadas, tal como mostrado na Figura 3.4.

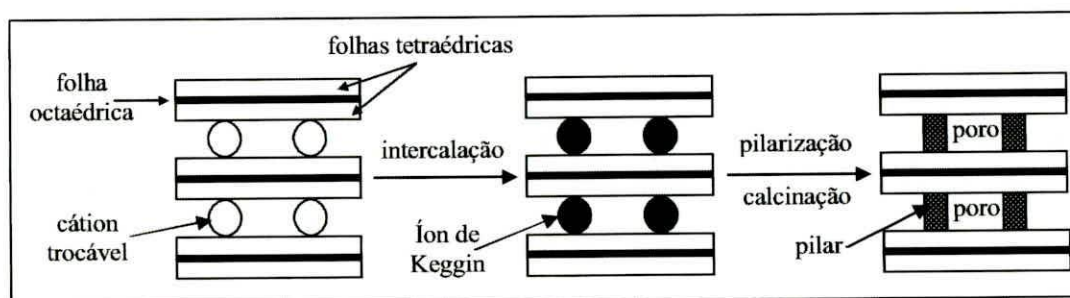


Figura 3.4- Representação esquemática do processo de pilarização (Luna & Schuchardt 1999).

As argilas pilarizadas são também conhecidas como PILC por sua denominação em inglês *Pillared Interlayer Clay* ou, como peneiras moleculares reticuladas, do inglês *cross-linked molecular sieves*. Barrer e McLeod (1955) foram os primeiros a intercalar argilas utilizando montmorilonita sódica com compostos orgânicos, entretanto, o material resultante era instável termicamente. Um importante avanço foi conseguido por Vaughan *et al.* (1979) com o uso de cátions metálicos Al, Zr, Ti como agentes pilarizantes. Este pesquisador realizou vários testes usando os cátions de maneira individual e como uma combinação dos mesmos para a obtenção de argilas esmectíticas pilarizadas, com pilares que sustentam as camadas da argila após a remoção da água, com espaçamento intercamadas entre 6 e 16 Å, superfície específica (BET) entre 150 a 600 m<sup>2</sup>/g formando uma estrutura interna de microporos interconectados, em que pelo menos 50 % da sua área superficial possui poros com diâmetro de até 30 Å.



Outros trabalhos foram feitos utilizando íons metálicos de maneira individual para obter sítios catalíticos específicos, tal como Ni (Landau & Hinnenkamp 1991), Si (Lewis *et al.* 1985), Al, Cr, Fe, Ti, Zr, (Yang & Cichanowicz 1995); Cu, Zr (Sun Kou *et al.* 1998); Ce, La (Valverde *et al.* 2000); Ta (Guiu *et al.* 1997), Pa (Issaadi *et al.* 2006). A partir dos anos 90 foi maior o número de pesquisas sobre pilarização, combinando dois ou mais íons metálicos, assim, Al-Ga (González *et al.* 1999), Al-Fe (Ksontini *et al.* 2008), Al-Fe, Al-Cu (Pérez-Vidal *et al.* 2006), Al-Ce (Lin *et al.* 2007), Al-Ti, Al-Zr (Guerra *et al.* 2008), Fe-Mn (Mishra *et al.* 2008), Al-Ce-Fe (Carriazo *et al.* 2005).

No entanto, entre as argilas, a mais utilizada em pilarização é a montmorilonita, devido a sua relativa alta capacidade de troca catiônica e às suas propriedades superficiais (Salerno & Mendioroz 2002). Enquanto que, entre os agentes pilarizantes, o íon de tipo Keggin ( $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ ), também conhecido como  $Al_{13}$  tem sido utilizado na maior parte das pesquisas. Estruturas de Keggin são compostos aniônicos metal-oxigênio tendo fórmula molecular  $XM_{12}O_{40}$  onde “X” é um átomo metálico central coordenado tetraedricamente e ligado a 12 átomos metálicos “M” periféricos coordenados octaédricamente. Considerando apenas os oxigênios da fórmula do cátion  $Al_{13}$ , ela se torna  $(Al_{13}O_{40})$ . A diferença da estrutura do  $Al_{13}$  para a estrutura de um íon de Keggin normal é que um íon de Keggin é policatiônico, enquanto o  $Al_{13}$  contém somente alumínio como cátion (Coelho *et al.* 2007).

O íon de tipo Keggin é obtido pela hidrólise de um sal, como  $AlCl_3$ , posteriormente neutralizada com hidróxido de sódio, em uma razão molar  $[OH]/[Al]$  entre 1,8 e 2,4 (Luna & Schuchardt 1999). Através da calcinação, a temperaturas entre 200 e 700 °C é produzida a desidroxilação do íon  $Al_{13}$  resultando em pilares de  $Al_2O_3$ , como sustentadores da estrutura da montmorilonita, em uma estrutura rígida (Vaughan *et al.* 1979).

O maior campo de aplicação das argilas pilarizadas é em processos catalíticos e de adsorção (Vaughan *et al.* 1979).

As argilas naturais possuem acidez do tipo Brönsted e do tipo Lewis (van Olphen 1963), que é incrementada após pilarização (Occelli 1986). A acidez de Brönsted é atribuída à matriz da argila e, a acidez de Lewis, principalmente aos pilares de alumina (Falaras *et al.* 2000). Porém, a acidez das argilas pilarizadas varia de acordo com a quantidade de pilares, o tipo de cátion pilarizante e a temperatura de calcinação (Pergher *et al.* 1999). Os sítios Lewis ocorrem em ausência de água, portanto, na presença de água, estes se tornam sítios Brönsted (van Olphen 1963).

A acidez Brönsted resulta da dissociação das moléculas de água adsorvidas. Esta dissociação é induzida pelo campo elétrico dos cátions trocáveis com os que as moléculas de água estão associadas. Esta acidez também é influenciada pela presença de grupos silanois (Si-OH) superficiais provenientes da ruptura das ligações Si-O-Si da camada tetraédrica. A acidez de Lewis resulta da baixa coordenação de átomos de Al ou de Mg nas bordas dos cristais e da presença de cátions trocáveis (Pergher *et al.*



1999).

Análises de espectrofotometria na região do infravermelho, das argilas pilarizadas após serem utilizadas na adsorção de compostos químicos como a piridina, indicando bandas entre 1452 e 1624  $\text{cm}^{-1}$  evidenciam a presença da acidez de Lewis, enquanto que, a 1544  $\text{cm}^{-1}$  identifica-se a acidez de Brönsted. A 1490  $\text{cm}^{-1}$  indica a presenças de ambos sites ácidos (Ocelli & Tindwa 1983). Para estes mesmos autores, a atividade catalisadora de argilas pilarizadas é tão eficiente quando a de uma zeólita comercial.

Análises térmicas diferenciais de montmorilonita mostram que ela começa a se decompor por desidroxilação a partir de 600 °C; portanto, aquecer uma montmorilonita abaixo de 500 °C não altera a estrutura cristalina nem a reflexão basal característica de 9,6 Å da sua forma anidra.

As áreas específicas de montmorilonitas pilarizadas com  $\text{Al}_{13}$  costumam atingir entre 200 e 500  $\text{m}^2/\text{g}$  (Coelho *et al.* 2007).

O objetivo do processo de pilarização é conferir microporosidade ao sistema, criando materiais contendo poros de dimensões complementares aos das zeólitas, ou seja, maiores que 7 e menores que 20 Å.

### ***Outras Aplicações das Bentonitas Pilarizadas***

O maior do interesse das argilas pilarizadas é nos processos catalíticos, entretanto, outras novas aplicações vem sendo estudadas com as bentonitas pilarizadas e as bentonitas pilarizadas após ativadas.

Em 1936 foram introduzidas montmorilonitas ativadas na indústria de petróleo do EUA para serem utilizadas como catalisadores no craqueamento térmico do petróleo. A partir de 1977 foram produzidos catalisadores baseados em montmorilonitas pilarizadas, cuja estabilidade térmica visava competir com a das zeólitas. Porém, a estabilidade térmica das montmorilonitas pilarizadas é um assunto de constante pesquisa, pelo que, cada vez vem se testando o uso de novos agentes pilarizantes e métodos de pilarização.

A combinação da ativação ácida e da pilarização de argilas permite obter as argilas pilarizadas após ativação ácida (*pillared acid-activated clays*), que combinam a acidez da matriz da argila e a estabilidade da estrutura bidimensional pilarizada (Falaras *et al.* 2000).

Baseado nas propriedades de adsorção das argilas, nos trabalhos de Caglayan *et al.* (2005) e Falaras *et al.* (2000), argilas ativadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e argilas pilarizadas após serem ativadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foram utilizadas no descoloramento de óleo de semente de algodão. No trabalho de Caglayan *et al.* (2005), argilas pilarizadas mostraram melhor eficiência no descoloramento do que as argilas pilarizadas após ativação ácida e, do que as argilas ativadas. Já no trabalho de Falaras *et al.* (2000), argilas pilarizadas após serem ativadas mostraram maior eficiência do que as argilas pilarizadas,

porém, não superaram o poder descolorante da argila ativada comercial Tonsil. Davies *et al.* (1996) indicam um processo de fabricação de argila montmorilonítica cálcica pilarizada com alumínio após ativação ácida com  $H_2SO_4$  e seu uso no descoloramento de óleo de canola. Como resultado, conseguiu-se entre 70 e 99 % de adsorção de clorofila.

Mokaya *et al.* (1994) demonstraram que a adsorção da clorofila nas argilas depende da acidez de Brönsted.  $Al^{3+}$  e  $Ti^{4+}$  podem incrementar acidez de Brönsted, enquanto que,  $Na^+$  pode causar um efeito contrário.

Michot & Pinnavaia (1991) estudaram a aplicação da montmorilonita pilarizada com alumínio como adsorvente no controle de substâncias tóxicas e efluentes para proteção do meio ambiente. Os compostos tóxicos poluentes dissolvidos são adsorvidos nas galerias da montmorilonita pilarizada, deixando a água purificada. A argila é separada, secada e calcinada abaixo de 500 °C para destruir o material orgânico adsorvido, regenerando a argila pilarizada e permitindo sua re-utilização.

Pires *et al.* (2001) estudaram as esmectitas pilarizadas com alumínio e zircônia na adsorção de componente orgânicos voláteis (VOCS) com alguma toxicidade presentes na poluição atmosférica liberados pelas atividades industriais e que vão afetar a camada de ozônio. As argilas pilarizadas com alumínio atingiram 335  $m^2/g$  em superfície específica, enquanto que com Zr 263  $m^2/g$ . A adsorção dos VOCS é uma função da superfície específica,

Com o incremento do uso do Co(II) em usinas nucleares, em setores como mineração e metalurgia, além de ser utilizado em revestimentos eletrolíticos, tintas, pigmentos e eletrônicos, Manohar *et al.* (2006) estudaram a remoção de íons de cobalto Co(II) de soluções aquosas com bentonita pilarizada com alumínio. Eles conseguiram remoções máximas entre 87,0 e 99,8 %, sendo que a faixa de pH mais efetiva à que se encontrava a solução foi entre 6 e 8.

Ocelli & Tindwa (1983) indicaram que em argilas pilarizadas com Al, a estabilidade térmica atingiu 540 °C.

Falaras *et al.* (2000) estudaram o comportamento eletroquímico de montmorilonitas ativadas com ácidos e pilarizadas no revestimento de eletrodos modificados com argila (*clay modified electrodes* - CMEs), isto é, a argila é utilizada para fazer um fino recobrimento em superfícies condutoras, que são utilizadas em estudos de reações eletrocatalíticas. Eles demonstraram que montmorilonitas pilarizadas após ativação ácida apresentam melhor eletroatividade do que as somente pilarizadas.

### 3.3- DESCOLORAMENTO DE ÓLEO DE SOJA

As argilas ativadas são bastante utilizadas para descolorir óleos minerais, vegetais e animais, cuja função é desodorizar, desidratar, neutralizar, e/ou descolorir, porém, o descoloramento é o



principal objetivo destes processos (Grim 1962).

As argilas podem ser utilizadas nos processos de descoloramento e purificação, de duas maneiras. O óleo pode ser filtrado através de um produto granular com partículas de tamanhos entre 10 a 60 mesh, ou o óleo pode ser colocado em contato com uma argila finamente moída de tamanho de partícula menor a 200 mesh (0,075 mm) e o óleo é então separado da argila por algum método ou através de filtração sob pressão. O processo de percolação é realizado essencialmente a baixa temperatura, em média a 80 °C.

Grim (1962) menciona que já foi pesquisado o poder de descoloramento de algumas argilas, dentre as quais as mais conhecidas são argilas naturais conhecidas como terras fuller, porém, menciona também o uso de outras argilas para este fim, que contêm atapulgita, sepiolita, haloisita, caulinita e ilita. As argilas contendo montmorilonitas após ativação ácida são amplamente utilizadas para este fim. Prutzman (1921) é considerado um dos primeiros a utilizar este tipo de argilas no descoloramento de óleos minerais, vegetais e animais.

Para um uso satisfatório, a capacidade de descoloramento das argilas deve ser alta, isto é, que relativamente pouca quantidade da argila resulte em uma alta proporção de descoloramento. A avaliação de uma determinada argila é determinada por um teste comparativo de seu poder de descoloramento com outras argilas. O poder de descoloramento de uma argila deve ser determinado para um óleo em particular, pois uma argila com poder de descoloramento eficiente para um tipo de óleo não pode ser extrapolado para todos os outros tipos de óleo.

Outras características da argila, que são consideradas a nível industrial, para a escolha do tipo a ser usada no descoloramento são (Grim 1962):

- baixa retenção do óleo; durante o processo de percolação a passagem do óleo pela argila deve ser razoavelmente rápida; no contato do óleo com a argila, esta não deve entupir o filtro;
- as partículas da argila devem estar compactas para que não dispersem durante seu uso ou sua recuperação;
- a distribuição granulométrica não deve mudar durante a calcinação, que ocorre a temperaturas entre 500 e 600 °C.

Há casos em que o óleo não pode ser recuperado da argila após seu uso como descolorante de óleos, portanto o poder de descoloramento deve ser bem alto. Argilas compostas de atapulgita natural e montmorilonitas ativadas com ácidos são as mais freqüentemente usadas no descoloramento.

No descoloramento de óleos vários contaminantes como: proteínas; hidrocarbonetos; pigmentos como clorofila, carotenoides; além de componentes orgânicos como ácidos graxos, peróxidos, etc., são adsorvidos (Díaz & Santos 2001).

Argilas são amplamente utilizadas para descolorir óleos para diminuir a umidade, neutralizar,



descolorir e/ou desodorizar (Grim 1962). A mais conhecida das propriedades das argilas usadas em descoloramento é sua alta capacidade de adsorção que é melhorada por tratamento ácido. O aumento da superfície específica e a porosidade melhoram a capacidade de adsorção de impurezas metálicas, fosfatídeos e pigmentos. Entretanto, os mecanismos de remoção de impurezas nem sempre são simples e outras propriedades, tais como capacidade de troca catiônica, assim como propriedades ácidas e catalíticas devem ser consideradas. As propriedades ácidas são as responsáveis pela remoção de sabões assim como pelo incremento de ácidos graxos livres devido à divisão de moléculas de triglicéridos. As propriedades catalíticas são responsáveis pela decomposição de peróxidos. Argilas com tamanhos de partículas finas possuem grande superfície específica, produzem melhores resultados no descoloramento, porém a relação filtração/retenção de óleo pode ser contrariamente afetada. Portanto, é necessário ter um controle da distribuição do tamanho de partículas da argila a ser usada no descoloramento a fim de permitir uma adequada relação de filtração, reduzindo na medida do possível o conteúdo de partículas ultrafinas (Díaz & Santos 2001).

No refino de óleos vegetais, o objetivo principal no uso de argilas no descoloramento é a eliminação de uma série de contaminantes que podem ser agrupados em função de sua natureza, em: primários, secundários e terciários. Os contaminantes primários são componentes solúveis originados de organismos vegetais, tais como proteínas, esteróis, antioxidantes naturais como tocoferóis, hidrocarbonetos e, pigmentos naturais como clorofila, carotenóides, luteína, gossipol ou xantófilas. Os contaminantes secundários são componentes orgânicos formados dentro das sementes oleaginosas pela degradação química durante sua estocagem, tais como ácidos graxos livre, peróxidos, cetonas, aldeidas, pigmentos e fosfatídeos não hidrolisáveis. Os contaminantes terciários são componentes químicos adicionados durante o crescimento, desenvolvimento e processamento das sementes oleaginosas; aqueles que vêm da deterioração do equipamento usado no processamento ou; pela degradação térmica, solventes, os biocidas, ácidos graxos livres, sabões, metais pesados (como  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ), ácidos fosfóricos e cítricos, e outros (Díaz & Santos 2001).

Nguetnkam *et al.* (2008) estudaram a eficiência do uso de argila esmectítica ativada de Camarões com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no descoloramento de três diferentes óleos, de palma, de semente de algodão e de milho, em relação à eficiência ao uso de três argilas comerciais: Enge da empresa Engelhard Co (Holanda), Fulmont AA da Laporte Inorganic (Inglaterra) e FlorB80 da South African Industrial Clay (África do Sul). Eles concluíram que as argilas de Camarões, pode ser tão eficiente quanto as comerciais, porém, a eficiência depende da temperatura e do tempo de contato entre a argila e o óleo e, do tipo de óleo a ser descolorido. Assim, 95 °C e 2,5 h para óleo de palma, a 85 °C e 0,25 h para óleo de semente de algodão e, 85 °C e 0,5 h para óleo de germen de milho. A ativação com 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  permitiu o incremento máximo da capacidade de adsorção das argilas, com a remoção de mais de 90 % dos carotenos nos óleo de palma e de mais de 76 % no óleo de semente de algodão. Já no caso da remoção dos carotenos no óleo de germen de milho, conseguiu-se mais de 76 % com 8 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , neste

caso a superfície específica BET atingida foi 213 m<sup>2</sup>/g, nos demais casos atingiu entre 130 e 146 m<sup>2</sup>/g.

Theng & Wells (1995) pesquisaram a remoção de carotenóides de óleo de germe de trigo e de manteiga, utilizando alguns tipos de argilas ativadas com 1 M HCl. Eles concluíram que a capacidade decresce na ordem: haloisita > caulinita > montmorillonita > alofana. A haloisita apresentou eficiência similar à da argila comercial Tonsil, sendo o pH =1,5 a 90 °C, durante 20 minutos, sendo a relação g de argila/mL de óleo de 1:10.

### 3.3.1- Óleos e Gorduras

Segundo Moretto & Fett (1998) os termos óleos e gorduras designam substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana. A resolução No. 20/77 do Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) define a temperatura de 20 °C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão situa-se abaixo desta temperatura. A palavra azeite é usada somente para os óleos provenientes de frutos que é consumida sem refinar, como por exemplo, azeite de oliva e azeite de dendê.

Algumas sementes, polpas de certos frutos e germens de alguns cereais, colocam-se como as mais importantes fontes de óleo na atualidade. A Tabela 3.3 reúne os principais materiais oleaginosos de onde são extraídos os principais óleos vegetais consumidos no mundo, segundo o seu conteúdo de óleo.

**Tabela 3.3-** Principais vegetais oleaginosos e seus respectivos conteúdos em óleo (Moretto & Fett 1998).

| No | Material oleaginoso              | Conteúdo em óleo (%) |
|----|----------------------------------|----------------------|
| 1  | Coco                             | 66 - 68              |
| 2  | Babaçu                           | 60 - 65              |
| 3  | Gergelim                         | 50 - 55              |
| 4  | Polpa ou caroço de palma (dendê) | 45 - 50              |
| 5  | Amendoim                         | 45 - 50              |
| 6  | Colza                            | 40 - 45              |
| 7  | Girassol                         | 35 - 45              |
| 8  | Açafrão                          | 30 - 35              |
| 9  | Oliva                            | 25 - 30              |
| 10 | Algodão                          | 18 - 20              |
| 11 | Soja                             | 18 - 20              |

As substâncias componentes dos óleos e gorduras podem ser reunidas em duas grandes categorias: glicerídios e não-glicerídios. Os ácidos graxos ocorrem em quantidades geralmente pequenas, no entanto têm uma participação de até 96 % na constituição das moléculas dos glicerídeos e não glicerídeos.



Os ácidos graxos podem ser classificados como saturados ou insaturados. Os insaturados contêm ligações duplas carbono-carbono, os saturados não contêm tais ligações. Os ácidos graxos insaturados são facilmente convertidos em saturados através da hidrogenação catalítica, que é um processo chamado de redução. A presença de insaturação nas cadeias de ácido carboxílico dificulta a interação intermolecular, fazendo com que, em geral, estes se apresentem à temperatura ambiente, no estado líquido; já os saturados, com uma maior facilidade de empacotamento intermolecular, são sólidos. A margarina, por exemplo, é obtida através da hidrogenação de um líquido, que pode ser o óleo de soja ou de milho, e é rico em ácidos graxos insaturados (Minatti 2008).

### 3.3.2- A Soja

A soja é uma leguminosa cultivada pelos chineses há cerca de cinco mil anos (Wikipédia 2008a). O maior produtor de grão de soja (Tabela 3.4) a nível mundial são os Estados Unidos da América, que a cultiva desde o século XX com uma produção estimada de 70.358 milhares de toneladas métricas entre 2007 e 2008 (USDA 2008). O Brasil e a Argentina ocupam, respectivamente, o segundo e terceiro lugar a nível mundial com a produção total, respectivamente, de 61 e 47 mil toneladas métricas.

**Tabela 3.4-** Produção Mundial de Grão de Soja em mil toneladas métricas (USDA 2008).

| No | País                       | 2003/04 | 2004/05 | 2005/06 | 2006/07 | 2007/08 |
|----|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1  | Estados Unidos de América  | 66.778  | 85.013  | 83.368  | 86.770  | 70.358  |
| 2  | Brasil                     | 51.000  | 53.000  | 57.000  | 59.000  | 61.000  |
| 3  | Argentina                  | 33.000  | 39.000  | 40.500  | 48.800  | 47.000  |
| 4  | República Popular da China | 15.394  | 17.400  | 16.350  | 15.200  | 13.500  |
| 5  | Índia                      | 6.800   | 5.850   | 7.000   | 7.690   | 9.300   |
| 6  | Paraguai                   | 3.911   | 4.040   | 3.640   | 6.200   | 6.800   |
| 7  | Canadá                     | 2.263   | 3.042   | 3.161   | 3.460   | 2.700   |
| 8  | Outros                     | 7.473   | 8.413   | 9.512   | 9.441   | 8.138   |

A soja é considerada uma fonte de proteína completa, isto é, contém quantidades significativas de todos os aminoácidos essenciais que devem ser providos ao corpo humano através de fontes externas, por causa de sua inabilidade para sintetizá-los. Produtos derivados do grão de soja incluem óleos, farinha, sabão, cosméticos, resinas, tintas, solventes, biodiesel e rações para animais (Wikipédia 2008a).

A apesar de a soja conter a menor percentagem de óleo, entre 18 e 20 %, este ocupa o segundo lugar como o óleo mais utilizado pela população mundial no preparo de alimentos, perdendo apenas para o óleo de palma (Tabela 3.5). Segundo a USDA (2008), até 2008 estima-se a produção de soja em 38,36 milhões de toneladas métricas, perdendo para a de óleo de palma com menos de 3 milhões de

toneladas métricas.

**Tabela 3.5-** Produção Mundial dos Principais Óleos Vegetais em milhões de toneladas métricas (USDA 2008).

| No | Óleo           | 2003/04 | 2004/05 | 2005/06 | 2006/07 | 2007/08 |
|----|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1  | Palma (caroço) | 30,00   | 33,52   | 35,98   | 37,34   | 41,12   |
| 2  | Soja           | 30,18   | 32,59   | 34,60   | 36,43   | 38,34   |
| 3  | Colza          | 14,08   | 15,69   | 17,25   | 17,14   | 18,07   |
| 4  | Girassol       | 9,19    | 9,17    | 10,53   | 10,58   | 9,85    |
| 5  | Amendoim       | 5,03    | 5,05    | 4,93    | 4,46    | 4,78    |
| 6  | Algodão        | 3,93    | 4,78    | 4,62    | 4,88    | 4,95    |
| 7  | Palma (polpa)  | 3,68    | 4,15    | 4,38    | 4,45    | 4,78    |
| 8  | Coco           | 3,27    | 3,45    | 3,48    | 3,32    | 3,50    |
| 9  | Oliva          | 3,06    | 2,96    | 2,65    | 2,91    | 2,84    |

Os Estados Unidos de América ocupa novamente o primeiro lugar entre os principais produtores de óleo de soja a nível mundial, entre os anos 2007 e 2008, seguido da Argentina, República Popular da China, Brasil e a União Européia, tal como mostra a Tabela 3.6.

**Tabela 3.6-** Produção Mundial de Óleo de Soja em milhares de toneladas métricas (USDA 2008).

| No | País                       | 2003/04 | 2004/05 | 2005/06 | 2006/07 | 2007/08 |
|----|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1  | Estados Unidos de América  | 7.748   | 8.782   | 9.248   | 9.294   | 9.682   |
| 2  | Argentina                  | 4.729   | 5.128   | 5.998   | 6.424   | 6.928   |
| 3  | República Popular da China | 4.535   | 5.421   | 6.149   | 6.340   | 6.860   |
| 4  | Brasil                     | 5.588   | 5.615   | 5.430   | 5.950   | 6.225   |
| 5  | União Européia             | 2.531   | 2.575   | 2.460   | 2.640   | 2.656   |
| 6  | Índia                      | 996     | 900     | 1.050   | 1.180   | 1.424   |
| 7  | México                     | 663     | 635     | 657     | 685     | 670     |
| 8  | Outros                     | 3.393   | 3.530   | 3.603   | 3.918   | 3.890   |
|    | Total                      | 30.183  | 32.586  | 34.595  | 36.431  | 38.335  |

### 3.3.3- Refino de Óleos Vegetais

Segundo Weiss (1983) o óleo pode ser extraído das sementes por métodos mecânicos ou por solventes.

Nos métodos mecânicos, a extração pode ser feita por pressão ou extrusão. Vários tipos de prensas mecânicas e extrusores são usados para recuperar óleo de sementes. Em geral, as sementes são levemente cozidas ou submetidas ao calor de vapor de água, ao mesmo tempo em que são parcialmente quebradas ou esmagadas. Desta maneira, a gordura derrete e torna mais fácil a extração do óleo.

Na produção em grande escala é comum remover o óleo das sementes quebradas a baixas



temperaturas com um solvente de gorduras não tóxico, tal como o hexano, que é o mais utilizado e, o etanol. Este solvente é percolado através das sementes e, após a extração do óleo, é extraído para sua posterior reutilização. A extração com uso de solvente frequentemente extrai maior quantidade de óleo do que pela pressão, porém são usados os dois processos em combinação.

O óleo vegetal assim que extraído das sementes possui características físico-químicas que fogem dos padrões para o seu consumo imediato, portanto, exceto os azeites como oliva e dendê, o óleo é submetido a refino através de um conjunto de processos que visam tornar os óleos brutos em óleos comestíveis.

O refino do óleo tem como finalidade melhorar a sua aparência, odor e sabor através da remoção dos seguintes vários componentes indesejáveis contidos no óleo bruto. As etapas principais do processo de refino, segundo Moretto & Fett (1998) e Weiss (1983), são: degomagem (hidratação); neutralização (desacidificação); branqueamento (clarificação) e desodorização.

A Figura 3.5 apresenta o fluxograma do refino do óleo de soja, segundo Moretto & Fett (1998). A seguir é descrito o processo mais comum do refino de óleos.

### ***Degomagem***

Esta etapa tem o objetivo de remover do óleo bruto fosfatídeos (gomas), proteínas e substâncias coloidais e produzir óleos crus capazes de serem refinados, por via química ou física com a adição de água e/ou agentes químicos (ácidos e bases).

Os principais motivos que levam à degomagem do óleo bruto são:

- a) Facilitar o armazenamento e o transporte do óleo cru;
- b) Produzir fosfolípidios como um subproduto de valor agregado (lecitina);
- c) Facilitar a etapa subsequente de refinação alcalina (maior rendimento e qualidade, menor consumo).

### ***Neutralização***

Nesta etapa são retirados ácidos graxos livres e outros componentes definidos como impurezas, tais como proteínas, ácidos oxidados, fosfolípidios, produtos da decomposição de glicídios na forma de sais de sódio, sabões (borra de refino), produtos de decomposição de glicerídios. Se o processo de refino for químico, a retirada dos ácidos graxos livres é feita através da neutralização do óleo em solução alcalina, como hidróxido de sódio, seguida de lavagem e secagem. Se for refino físico, a retirada dos mesmos será feita através da destilação ou desodorização.

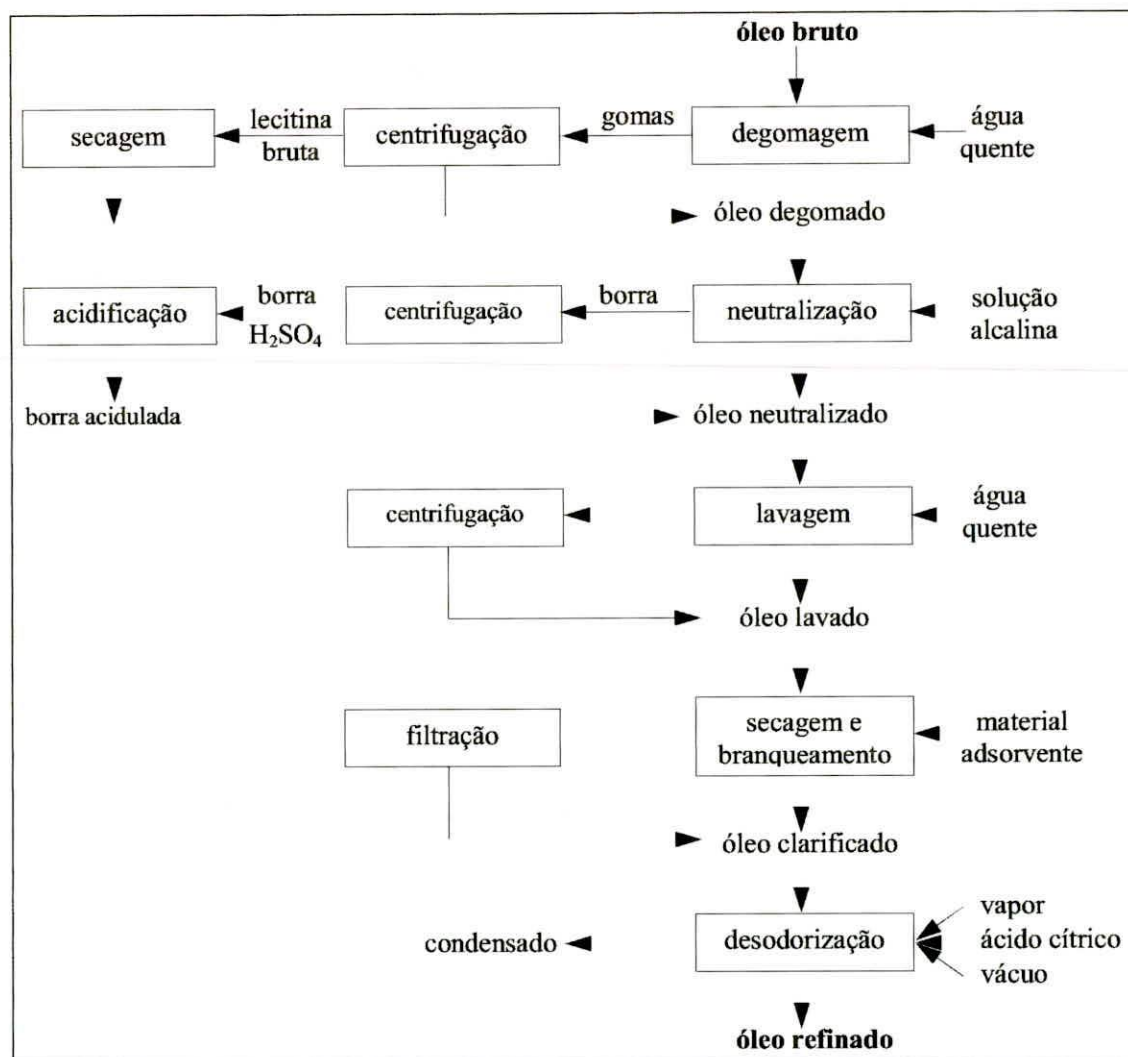


Figura 3.5- Fluxograma do refino do óleo de soja (Moretto & Fett 1998).

### ***Branqueamento ou Descoloramento***

Apesar das etapas anteriores já efetuarem uma remoção de corantes na degomagem e, clarificação na neutralização, neste processo de descoloramento é diminuída a quantidade de impurezas e substâncias que conferem cor ao óleo pela adição de um material adsorvente.

O processo de descoloramento é geralmente feito misturando um material adsorvente com o óleo durante aquecimento e, logo após o óleo é filtrado para remover o material adsorvente que contém os pigmentos adsorvidos ao óleo. Os três principais tipos de adsorventes usados são argilas descolorantes naturais, argilas ativadas por ácidos e carvão ativado. As argilas descolorante naturais mais conhecidas são as terras fuller, enquanto que as argilas esmectíticas são as mais utilizadas para ativação com ácido clorídrico ou sulfúrico. O carvão ativado tem um custo alto e retém maior quantidade de óleo quando usado como único material adsorvente.



As argilas ativadas podem remover com bastante eficiência os pigmentos contidos no óleo, tal como aos carotenóides e clorofilas.

### ***Desodorização***

Esta etapa visa remover os sabores e odores indesejáveis formados durante armazenagem e processamento das sementes e óleo, por aquecimento e vácuo por injeção de vapor na gordura a baixas pressões de evaporação. Os compostos formados podem ser aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenóides, esteróis, fosfatídeos e outros; substâncias naturais presentes nos óleos, tais como, hidrocarbonetos insaturados e ácidos graxos e; peróxidos.

## **3.4- PIGMENTOS**

Dentre as substâncias que conferem cor ao óleo vegetal as principais são carotenóides que apresentam cores do amarelo ao vermelho e clorofilas com a cor característica verde.

### **3.4.1- Clorofila**

Clorofila é a designação de um grupo de pigmentos fotossintéticos presente nas plantas, em algas e cianobactérias. A intensa cor verde da clorofila se deve a suas fortes absorções nas regiões azuis e vermelhas do espectro eletromagnético, e por causa destas absorções a luz que ela reflete e transmite aparece verde. Ela é capaz de canalizar a energia da luz solar em energia química através do processo de fotossíntese. Neste processo a energia absorvida pela clorofila transforma dióxido de carbono e água em carboidratos e oxigênio. A clorofila em plantas verdes consiste em duas formas, clorofila *a* e *b*. As clorofilas *c* e *d<sub>901</sub>* são encontradas especialmente em algas e cianobactérias (Wikipédia 2008b).

### **3.4.2- Carotenóides**

Os carotenóides são pigmentos orgânicos que ocorrem nas plantas, em alguns organismos fotossintéticos como algas e alguns tipos de fungos e algumas bactérias. Existem mais de 600 carotenóides conhecidos divididos em duas classes, as xantofilas que são moléculas que contém oxigênio tais como luteína, zeaxantina, neoxantina, violaxantina e  $\alpha$ - e  $\beta$ -criptoxantina, e, os carotenos que são moléculas livres de oxigênio como  $\alpha$ - e  $\beta$ -carotenos e licopena (Wikipédia 2008c). Os carotenóides podem ser amarelos, vermelhos ou púrpura. O mais importante é o  $\beta$ -caroteno, um composto vermelho-laranja, que é precursor da vitamina A.

Para análises da clorofila e carotenóides o espectrofotômetro de UV-visível, que permite a

medição da absorvância dos comprimentos de onda destes pigmentos. A clorofila apresenta picos máximos de absorção entre 428 e 673 nm, enquanto que os carotenoides apresentam picos máximos de absorção entre 420 - 475 nm (Oliveira 2001).

A medição da cor dos óleos também é comum, utilizando um aparelho conhecido como Tintômetro, utilizando o método oficial de medição de cor Lovibond, estabelecido pela American Oil Chemists' Society (AOCS Cc 13b-45). Este é um método bastante subjetivo que consiste na comparação visual de amostras de óleo contidas em uma cubeta de 1" ou 5 ¼", com a combinação de padrões de vidros, nas cores amarelo (Y) e vermelho (R) (Oliveira 2001).



## CAPÍTULO 4

# CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DAS ARGILAS DA PENÍNSULA DE SANTA ELENA, EQUADOR

---

(Mineralogical characterization of the clays of the Santa Elena  
Peninsula, Ecuador)

---

Artigo publicado na Revista da Escola de Minas (REM)  
R. Esc. Minas, Ouro Preto, 61(1): 95-103, jan. mar. 2008  
Avaliação Qualis Geociências:nacional "A"

### 4.1- RESUMO

A Península de Santa Elena, localizada a sudoeste do litoral equatoriano, é formada por rochas ígneas e sedimentares do Cretáceo até o Quaternário. As argilas pesquisadas são provenientes da alteração de cinzas vulcânicas andinas e encontram-se inseridas nos argilitos das unidades do Eoceno Médio ao Mioceno Médio (Grupo Ancón, Formações Tosagua e Progreso).

Análises mineralógicas (DRX, ATG e ATD), análises texturais (distribuição granulométrica, superfície específica e estudo morfológico por microscopia eletrônica de varredura) e análises químicas (fluorescência de raios-X e capacidade de troca catiônica) permitiram a seleção de quatro depósitos, cujo principal argilomineral é a montmorilonita com ferro, em associação com caulinita e traços de mica. As argilas desses depósitos foram caracterizadas como bentonitas cálcicas.

**Palavras-chave:** Argila, montmorilonita, bentonita, Península Santa Elena, Grupo Ancón, Formação Tosagua.

---

Ana Mercedes Morales Carrera  
Doutoranda-DEGEO/UFOP. Ouro Preto/Brasil  
FICT/ESPOL. Campus Gustavo Galindo, Km30.5 via Perimetral. Ap.:09-01-5863. Guaiquil-Ecuador  
E-mail: anamc73@gmail.com

Angélica Fortes Drummond Chicarino Varajão  
Professora Associada - Departamento de Geologia/UFOP - Ouro Preto - MG - Brasil  
E-mail: angelica@degeo.ufop.br

Marcos Andrade Gonçalves Professor  
Adjunto - ICEB/UFOP - Ouro Preto - MG - Brasil  
E-mail: marcos.andrade@iceb.ufop.br

## 4.2- ABSTRACT

The Santa Elena Peninsula, located in the southwest of the Ecuadorian coast, consists of igneous and sedimentary rocks from the Cretaceous to the Quaternary era. The sampled clays originated from the alteration of Andean volcanic ashes found inserted in the clay rocks of the Eocene Medium to Miocene Medium (Ancon Group and, Tosagua and Progreso Formations). Mineralogical analysis (XDR, ATG and ATD), textural analysis (grain size distribution, specific surface and morphological analysis by SEM), and chemical analysis (X-ray fluorescence and CEC), have permitted the selection of four deposits that have iron- montmorillonite as their main clay mineral, in association with kaolinite and traces of mica. Clays of these deposits have been characterized as calcic bentonites.

**Keywords:** Clay, montmorillonite, bentonite, Santa Elena Peninsula, Ancon Group, Tosagua Formation.

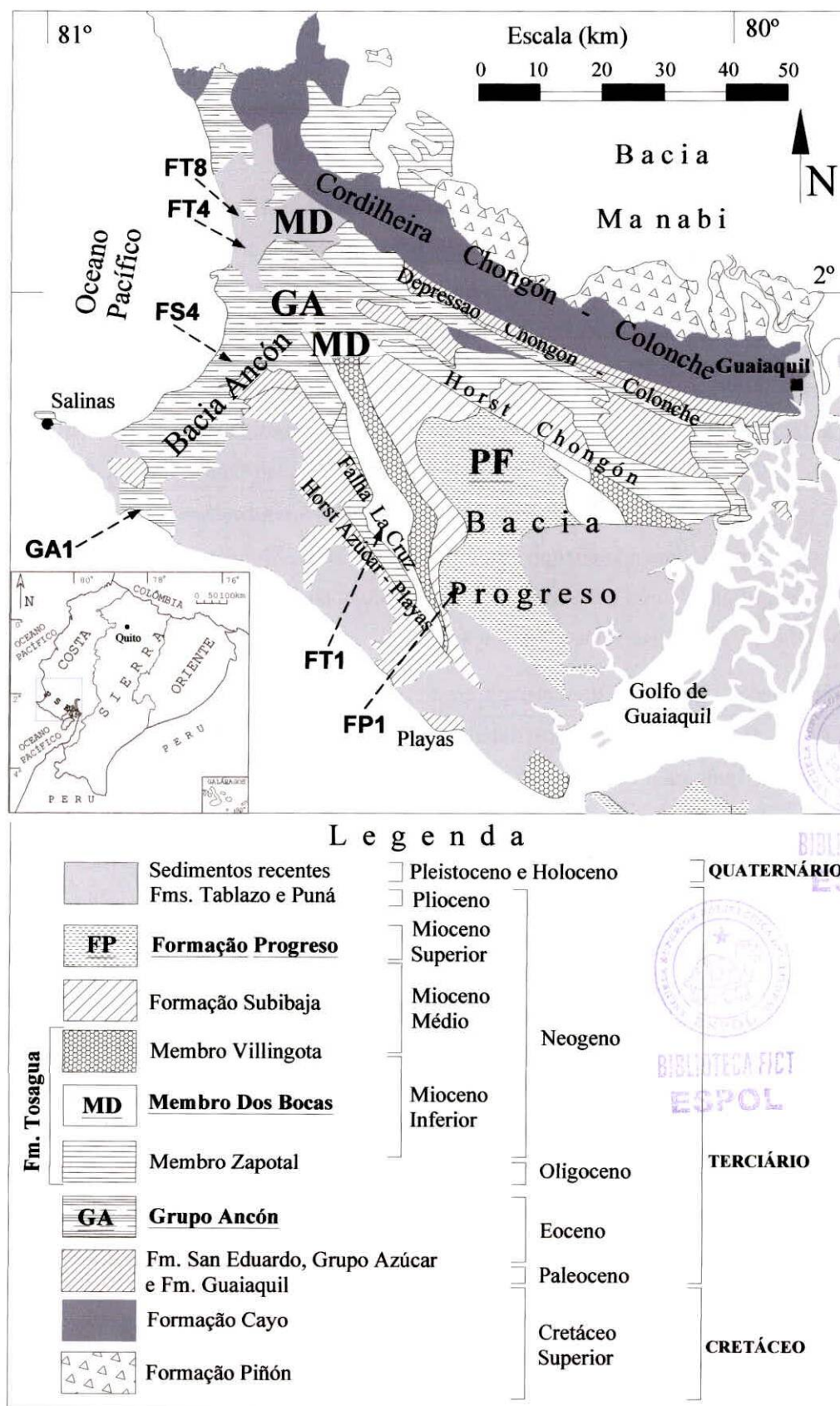
## 4.3- INTRODUÇÃO

A Península de Santa Elena localiza-se a sudoeste do litoral equatoriano (Figura 4.1), abrangendo uma área de, aproximadamente, 12.000 Km<sup>2</sup>. Nela encontram-se várias ocorrências de minerais e rochas industriais, tais como materiais argilosos, calcários, gipsita, lutitos diatomáceos e outros materiais de construção, sendo os primeiros os mais abundantes. Estes se encontram inseridos no Grupo Ancón e nas Formações Tosagua e Progreso (Spencer 1993, Dugas 1986, Del Arco *et al.* 1983, Bristow *et al.* 1977) do Eoceno Médio ao Mioceno Médio.

O Grupo Ancón (Figura 4.1), com uma espessura estimada em 1.500 m, aflora, principalmente, na bacia Ancón, no sul da Depressão Chongón-Colonche e, em alguns pontos da Cordilheira Chongón- Colonche. Garner (1956 in Del Arco *et al.* 1983) propôs a divisão desse grupo nas Formações Socorro e Seca. A Formação Socorro é subdividida nos Membros Clay Pebble Bed e Socorro, enquanto a Seca, nos Membros Lutita Seca e Arenisca Punta Ancón. O Membro Clay Pebble Bed é formado por argilito, quartzito, conglomerado, chert, rochas ígneas, calcário, arenito turbidítico e fragmentos de rochas das formações preexistentes. O Membro Socorro é constituído por lutitos turbidíticos, arenito e argilito. O Membro Lutita Seca é formado por lutitos turbidíticos e arenitos. O Membro Arenisca Punta Ancón constitui-se de arenito grauvaquiano com intercalações de argilitos, conglomerados com linhito, calcário e lutitos.

A Formação Tosagua (Figura 4.1) é constituída por três membros. O Membro Zapotal, com uma espessura de até 1.100 m, é constituído por conglomerado com seixos de quartzo, arenito com tufos e lutitos em uma matriz argilosa. O Membro Dos Bocas possui uma espessura máxima estimada de 2.000 m e é formado, principalmente, por argilitos de cor marrom em camadas centimétricas a decimétricas, com intercalações de finos estratos de gipsita e arenito. O Membro Villingota é constituído por lutitos





**Figura 4.1-** Localização e coluna estratigráfica da Península de Santa Elena, indicando as amostras seleccionadas do Grupo Ancón (GA1 e FS4) e Formações Progreso (FP1) e Tosagua (FT1, FT4 e FT8) (Spencer 1993).

diatomáceos de cor branca ou creme, com escamas de peixes e microfósseis; sua espessura é de até 300 m.

A Formação Progreso (Figura 4.1) possui uma espessura máxima de 2.700 m e é formada por arenitos, siltitos, argilitos e calcários com restos de moluscos.

Apesar da extensa distribuição dos materiais argilosos na península, os estudos relativos ao seu aproveitamento têm sido feitos em pequena escala e de maneira rudimentar. Os referidos materiais argilosos são utilizados, principalmente, como aditivo na fabricação de cimento (CODIGEM 1997) e na confecção de objetos cerâmicos (Muff & Kapteinat 1988).

Relatórios internos (Holderbank 1974) de trabalhos relacionados à pesquisa de matérias-primas para a fabricação de cimento, em áreas próximas a Guaiaquil, foram os primeiros estudos mineralógicos e químicos que incluíram as argilas do litoral equatoriano. Entretanto a primeira caracterização mineralógica e tecnológica das argilas litorâneas foi realizada em uma única jazida de argila do Grupo Ancón próxima a Guaiaquil (Morales-Carrera 2003, Morales-Carrera *et al.* 2003). Tal estudo, além de identificá-la como bentonita cálcica, permitiu conhecer o seu potencial para aplicações tecnologicamente mais avançadas, após sua ativação ácida.

Considerando a abundância de materiais argilosos na península e os resultados já obtidos em uma única jazida da região, o presente trabalho visou a estender o estudo de caracterização mineralógica, física e química e de avaliação do potencial de aplicação para os materiais argilosos da Península de Santa Elena. As amostras selecionadas nesse trabalho estão inseridas nos membros Clay Pebble Bed (GA1) e Socorro (FS4) da Formação Socorro (Grupo Ancón), no Membro Dos Bocas (FT1, FT4 e FT8) da Formação Tosagua e, na Formação Progreso (FP1), por apresentarem maior conteúdo argiloso.

Estudos sobre evolução geológica da Costa do Equador (Dorfman 1976; Lonsdale 1978) revelaram, no Cretáceo, a ocorrência de atividades vulcânicas com deposição de tufos e outros fragmentos de rochas e sedimentos marinhos, juntamente com eventos tectônicos, que antecedem a deposição dos sedimentos do Grupo Ancón e Formações Tosagua e Progreso. Tal fato sugere que as argilas em estudo, podem ter sido produto de alteração de cinzas vulcânicas, podendo, portanto serem definidas, genericamente, como bentonitas, que é a denominação mais utilizada desde 1917 (Moore & Reynolds 1989), devido a tal origem.

#### 4.4- METODOLOGIA

A pesquisa iniciou com o reconhecimento de 188 afloramentos, distribuídos aleatoriamente na península, das unidades litológicas do Grupo Ancón e das Formações Tosagua e Progreso. A partir das observações de campo, 42 amostras foram coletadas, por conterem maior proporção da fração



argila, maior plasticidade e menor proporção de minerais não filossilicatos.

Todas as 42 amostras foram secas a 60 °C de temperatura durante 24 horas, moídas em almofariz de ágata e analisadas mineralógica e quimicamente. A análise mineralógica foi realizada usando um difratômetro RIGAKU GEIGERFLEX D/MAX com radiação monocromática de  $\text{CuK}\alpha$  e velocidade do goniômetro de 1.2° por minuto<sup>-1</sup> para a fração pó total e de 0.6° por minuto<sup>-1</sup> para a fração argila (fração < 2  $\mu\text{m}$ ), separada por sedimentação. Os difratogramas obtidos na fração total abrangem um intervalo de 2 a 70° (2 $\theta$ ) e das amostras orientadas da fração argila de 2 a 35° (2 $\theta$ ). Os elementos maiores foram analisados por fluorescência de raios X, utilizando um espectrômetro Magi X, equipado com o software SuperQ, versão 3.

A partir dos difratogramas das frações total e argila, foram selecionadas 6 amostras (Figura 4.1), por apresentarem as maiores intensidades para os picos  $d_{(001)}$  do grupo das esmectitas: GA1 e FS4 (Grupo Ancón), FT1, FT4 e FT8 (Formação Tosagua) e FP1 (Formação Progreso).

Para as 6 amostras selecionadas, após extração dos carbonatos e da matéria orgânica, procedeu-se à análise granulométrica (EMBRAPA 1997, Mato *et al.* 1982) e determinação das frações areia (< 2 mm e > 53  $\mu\text{m}$ ), silte (> 53  $\mu\text{m}$  e > 2  $\mu\text{m}$ ) e argila (< 2  $\mu\text{m}$ ). A fração argila foi submetida à saturação com  $\text{MgCl}_2$ , KCl (Walker 1958 *in* Brown 1961) e LiCl (Greene-Kelly 1953a) e, novas análises de DRX, amostras desorientadas e orientadas, foram efetuadas para determinação da espécie de argilomineral.

Análises termodiferenciais (ATD) e termogravimétricas (ATG) foram efetuadas sobre a fração argila natural de 4 amostras selecionadas, após a extração dos óxidos e hidróxidos de ferro amorfos e cristalinos segundo o método DCB, ditionito-citrato-bicarbonato (Mehra & Jackson 1960). O equipamento utilizado foi da TA INSTRUMENTS, modelo 2960 STD V2.2B, com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, atmosfera de  $\text{N}_2$  e temperatura máxima de 1.100 °C.

A espectrometria no infravermelho foi realizada no Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) da Escola Nacional de Geologia de Nancy (França), num espectrômetro com transformada de Fourier (Brucker IFS 55), por transmissão, na fração argila natural das 4 amostras selecionadas, sendo os espectros registrados entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , através de um detector DTGS - sulfato de triglicina deutério. Para as análises de transmissão, as amostras foram diluídas em KBr (1 mg de amostra por 150 g de KBr) e homogeneizadas e as pastilhas foram obtidas com uma pressão de 15 toneladas/ $\text{m}^2$ .

As fotomicrografias foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura da JEOL JSM-5510, de 0.5 a 30 Kv, com resolução de 3,5 a 48 nm e metalização de grafite.

A capacidade de troca catiônica e a superfície específica total foram quantificadas usando o método azul de metileno (Pejon & Zuquette 1992). A densidade foi determinada usando um Multi-

Picnômetro da QUANTACHROME, sendo Hélio o gás usado. A superfície específica externa foi determinada pelo método de BET (Brunauer, Emmett, Teller 1938) com adsorção de N<sub>2</sub> a -196 °C, sendo a amostra desgaseificada a 60 °C durante 5 horas. O equipamento utilizado foi *High Speed Gas Sorption* da QUANTACHROME, modelo NOVA 1000. Argilas contendo montmorilonita possuem, além da superfície externa, uma superfície interna entre as camadas que não é acessível ao N<sub>2</sub> (Greene-Kelly 1964, Diamond & Kinter 1956). A metodologia usando azul de metileno permite quantificar, tanto a capacidade de troca catiônica da montmorilonita, quanto a sua superfície específica total, pois, em solução líquida, íons de azul de metileno podem entrar entre as camadas e na superfície da sua estrutura cristalina (Kahr & Madsen 1995).

#### 4.5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 4.1 mostra a distribuição granulométrica das 6 amostras selecionadas. A amostra FS4 do Grupo Ancón contém a maior percentagem de argila (< 2 µm), com 62,13 %; seguida da FT1, com 51,11 % e FT8 com 44,15 %, ambas da Formação Tosagua. As amostras FT4, GA1 e FP1 apresentam os percentuais mais baixos em argila (< 25 %), que são compensados pelos maiores teores em silte.

**Tabela 4.1-** Distribuição granulométrica das seis amostras representativas do Grupo Ancón e das Formações Tosagua e Progreso.

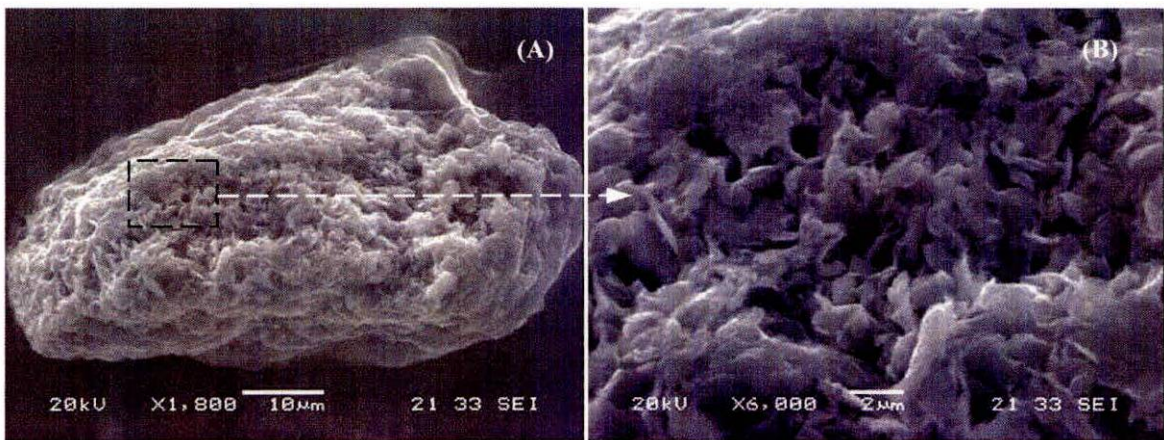
| Unidade litológica | Amostra | Argila (%) | Silte (%) | Areia (%) |
|--------------------|---------|------------|-----------|-----------|
| Grupo Ancón        | GA1     | 22,66      | 66,64     | 10,70     |
|                    | FS4     | 62,13      | 33,62     | 4,25      |
| Formação Tosagua   | FT1     | 51,11      | 47,36     | 1,53      |
|                    | FT4     | 23,26      | 70,54     | 6,20      |
|                    | FT8     | 44,15      | 50,22     | 5,63      |
| Formação Progreso  | FP1     | 11,51      | 70,98     | 17,51     |

Concentrações mais elevadas em silte podem ter relação com certa aglomeração de partículas de argilominerais, pois, apesar de seguidos os procedimentos de eliminação da matéria orgânica e carbonatos (EMBRAPA 1997), os difratogramas de raios X obtidos da fração silte, com amostras orientadas, revelaram a presença marcante de argilominerais do grupo das esmectitas. Aglomerados podem ser claramente observados, mesmo na fração argila (Figura 4.2), através das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

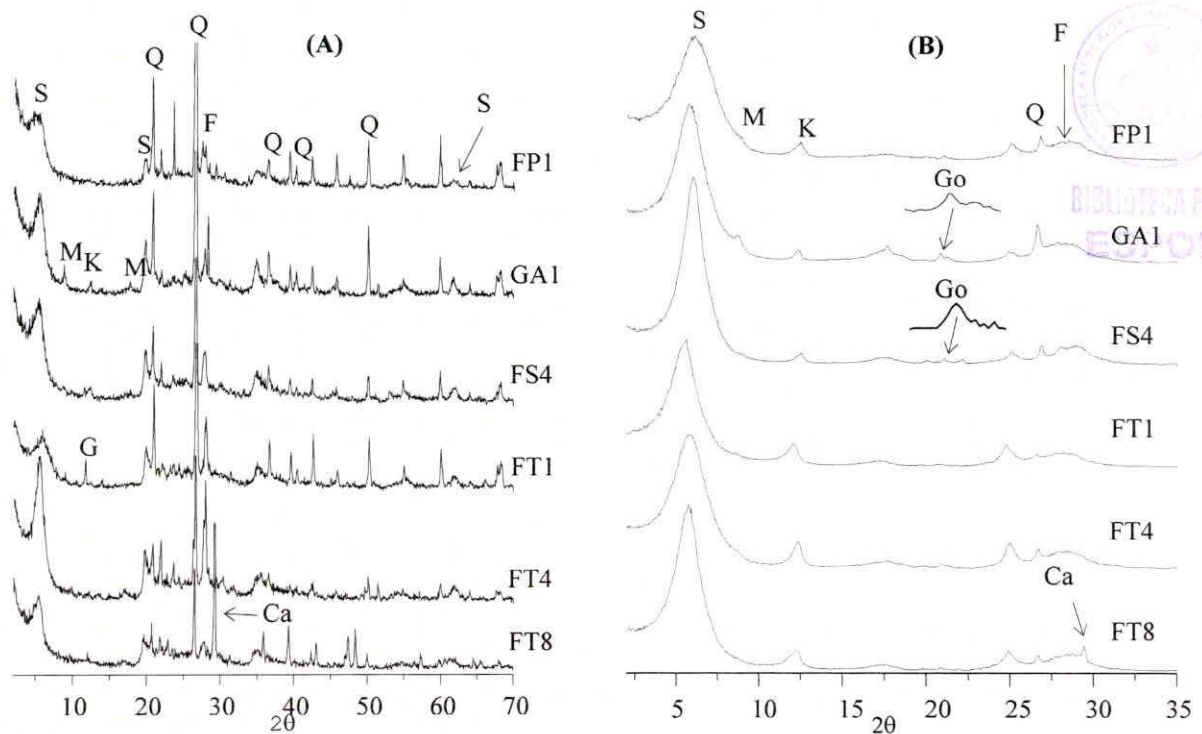
Os difratogramas da fração total das seis amostras representativas do Grupo Ancón e das Formações Tosagua e Progreso (Figura 4.3A) indicam a presença marcante de argilominerais do grupo



das esmectitas. Nesses difratogramas também se observam traços de outros minerais argilosos como mica e caulinita. Minerais não argilosos como quartzo e feldspato estão sempre presentes e, em algumas amostras, tem-se calcita e gipsita.



**Figura 4.2-** Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da fração argila da amostra GA1. (A): Um aglomerado; (B) detalhe da região assinalada no aglomerado mostrando lamelas típicas das esmectitas aglomeradas.



**Figura 4.3-** Difratogramas mostrando a mineralogia da fração total (A) e da fração argila (B) das 6 amostras selecionadas do grupo Ancón e das formações Progreso e Tosagua. Sendo S: esmectita, M: mica, K: caulinita, Q: quartzo, F: feldspato, Ca: calcita, G: gipsita. Observa-se a presença de GO: goethita na fração argila das amostras GA1 e FS4.

Os difratogramas da fração argila (Figura 4.3B) dessas mesmas seis amostras mostram a maior intensidade do pico a  $\sim 15 \text{ \AA}$  e, portanto, a predominância do argilomineral do grupo das esmectitas.

Associa-se, também, a essa fração a presença de caulinita e traços de illita. Adicionalmente, ocorrem quartzo e traços de calcita e feldspato. Nas amostras GA1 e FS4, ocorre, também, a presença de goethita (Figura 4.3B). Difratogramas das amostras da fração argila, desorientadas, revelaram valores do pico  $d(060)$  de  $\sim 1.49 \text{ \AA}$ , o que caracteriza a presença de minerais do grupo das esmectitas dioctaédricas, cujas principais variedades são montmorilonita, com carga da camada originada a partir de substituições na folha octaédrica, e a série beidelita-nontronita, cujas cargas das camadas são originadas a partir de substituições na folha tetraédrica (Brindley & Brown 1980, Moore & Reynolds 1989). Entretanto, segundo Brindley e Brown (1980), composições intermediárias entre montmorilonita, em um lado da série, e beidelita-nontronita, em outro lado, são comuns.

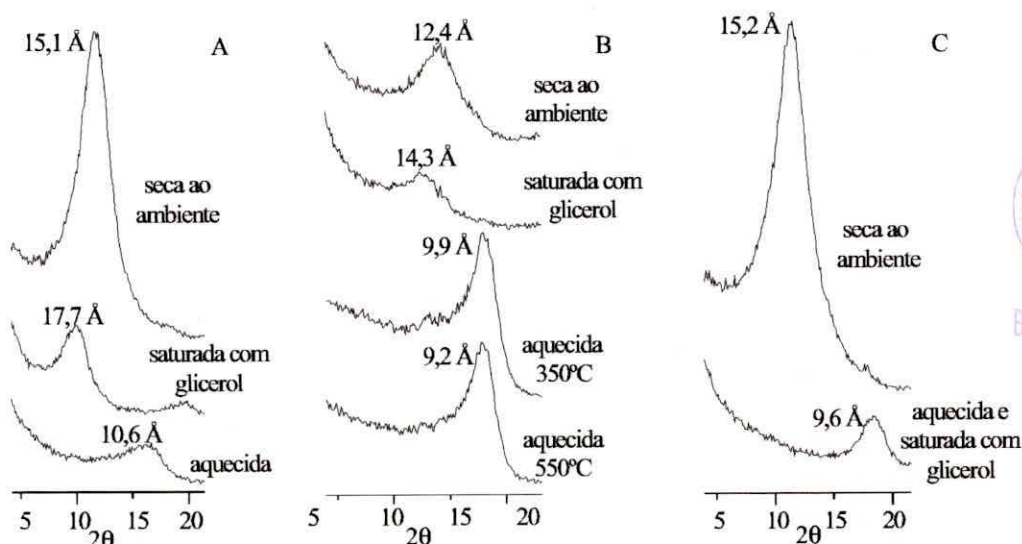
Após saturação com MgCl (Figura 4.4A), valores de  $d_{(001)}$  próximos a  $15 \text{ \AA}$ , nas amostras secas à temperatura ambiente, passam a  $18 \text{ \AA}$ , ao serem saturadas com glicerol, e a  $10 \text{ \AA}$ , ao serem aquecidas a  $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Quando da saturação com KCl (Figura 4.4B), valores de  $d_{(001)}$  próximos a  $12 \text{ \AA}$ , nas amostras secas ao ambiente, passam a  $14 \text{ \AA}$ , ao serem saturadas com glicerol, e a valores próximos a  $10 \text{ \AA}$ , quando aquecidas a  $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tais resultados confirmam a presença do argilomineral do grupo das esmectitas. Para determinar a origem da carga das camadas, se tetraédrica ou octaédrica, de modo a distinguir a montmorilonita da beidelita e nontronita, utilizou-se a metodologia de Greene-Kelly (1953a), na qual a fração argila foi saturada com LiCl. Deste modo, a montmorilonita pode ser diferenciada da beidelita e nontronita pelo seu irreversível colapso depois de aquecida após a saturação com Li. O íon Li migra para a folha octaédrica e neutraliza a carga da camada, se essa carga é devida a substituição octaédrica. A eliminação da carga converte a montmorilonita, em um mineral com as mesmas características da pirofilita, isto é, um mineral que não expande quando saturado com água ou etileno glicol ou glicerol.

Os difratogramas obtidos da fração argila (Figura 4.4C) após a saturação com LiCl, aquecimento a  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  por 12 horas e, novamente, saturação com glicerol mostraram valores de  $d_{(001)}$  próximos a  $9,6 \text{ \AA}$ , evidenciando o colapso do argilomineral e, conseqüentemente, a sua identificação como montmorilonita.

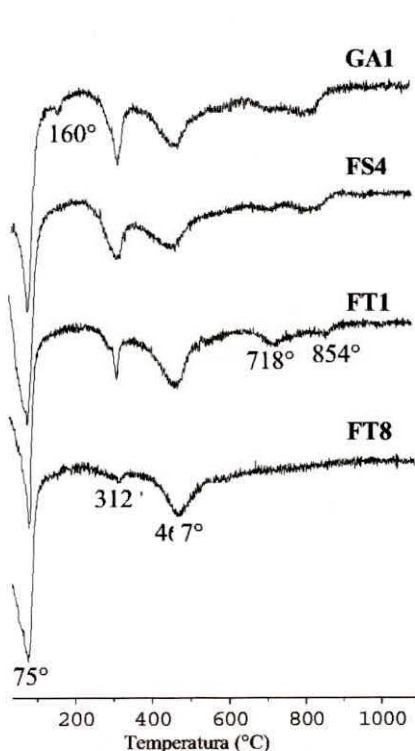
As análises térmicas diferenciais (Figura 4.5) mostram comportamentos térmicos da fração argila, após a extração dos óxidos e hidróxidos de ferro, das 4 amostras que foram selecionadas por conterem maior proporção da fração argila e maior conteúdo em montmorilonita. Os dois primeiros picos endotérmicos ( $\sim 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $\sim 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) são relativos à perda de água adsorvida e água intercamada na esmectita. Na amostra GA1, tem-se, ainda, o pico a  $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Segundo Greene-Kelly (1953b), a presença de dois picos no intervalo de  $100 - 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  se deve a tendência prematura de perda de  $\text{H}_2\text{O}$  de um íon



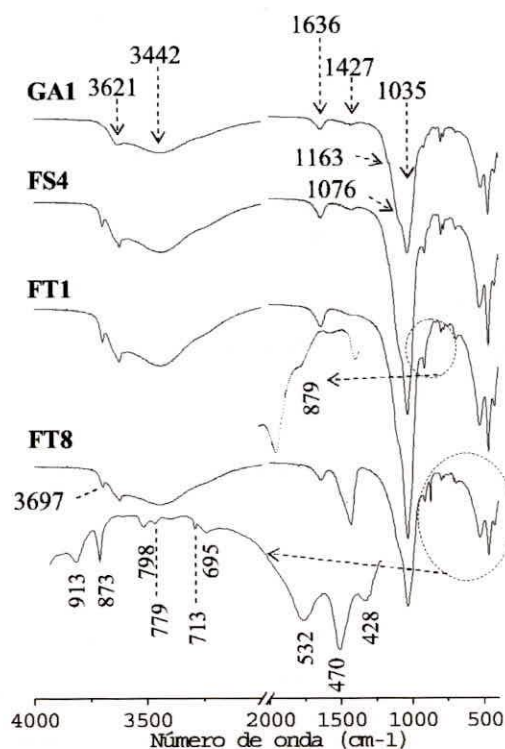
divalente. O terceiro pico endotérmico a  $\sim 470^\circ\text{C}$  refere-se à desidroxilação da caulinita e/ou esmectita. Os picos endotérmicos a  $\sim 720^\circ\text{C}$  e  $870^\circ\text{C}$  referem-se também à perda das hidroxilas na esmectita. As curvas termogravimétricas apresentam uma perda total de massa no final do aquecimento, entre 16 e 24 %.



**Figura 4.4-** Difratogramas representativos da fração argila (amostra FT1) após saturação com  $\text{MgCl}_2$  (A), com KCl (B) e com LiCl (C).



**Figura 4.5-** Curvas termogravimétricas da fração argila das quatro amostras selecionadas, após a aplicação do método DCB.



**Figura 4.6-** Espectros do infravermelho da fração argila das quatro amostras selecionadas.

Resultados de análises químicas (Tabela 4.2) mostram, para a fração argila, razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  superior a 2, compatível com a predominante presença de montmorilonita (Gomes 1986). Na fração pó total, elevados teores de  $\text{SiO}_2$  referem-se à presença de quartzo e feldspatos. Teores médios de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 7 % além de serem relacionados à presença de hidróxidos de ferro, como goethita, podem ser relacionados à presença de Fe no sítio octaédrico, implicando terem essas esmectitas dioctaédricas uma composição intermediária entre as séries montmorilonita e beidelita-nontronita. De fato, os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nas amostras GA1 e FS4, que mostraram a presença de goethita (Figura 4.3B), após a extração dos óxido-hidróxidos de ferro, apresentaram, respectivamente, teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 5,21 % e 4,52 %, o que sugere a presença deste na estrutura da esmectita. Diferenças nos valores de perda ao fogo (P.F.) resultantes das análises de fluorescência de raios X, em relação à perda total de peso resultante das análises termogravimétricas podem ser atribuídas às diferentes metodologias empregadas.

**Tabela 4.2-** Composição química das frações total e argila das quatro amostras de argila.

| Amostra | %<br>Fração | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | MgO  | CaO  | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ | MnO  | P.F.  |
|---------|-------------|----------------|-------------------------|-------------------------|------|------|----------------------|-----------------------|----------------|------------------------|------|-------|
| GA1     | Total       | 60,53          | 14,40                   | 6,03                    | 2,12 | 1,22 | 1,76                 | 0,99                  | 0,71           | 0,13                   | 0,03 | 12,08 |
|         | Argila      | 54,64          | 19,01                   | 8,91                    | 3,07 | 2,04 | 1,84                 | 0,34                  | 0,66           | 0,13                   | 0,02 | 9,34  |
| FS4     | Total       | 58,19          | 14,60                   | 5,72                    | 2,03 | 2,03 | 1,39                 | 1,31                  | 0,63           | 0,15                   | 0,06 | 13,89 |
|         | Argila      | 52,55          | 20,21                   | 8,77                    | 2,66 | 2,22 | 1,03                 | 0,20                  | 0,70           | 0,09                   | 0,03 | 11,54 |
| FT1     | Total       | 52,36          | 16,67                   | 7,40                    | 2,03 | 2,24 | 1,15                 | 1,06                  | 0,76           | 0,12                   | 0,07 | 16,14 |
|         | Argila      | 51,24          | 21,25                   | 7,68                    | 2,61 | 1,30 | 0,79                 | 1,27                  | 0,70           | 0,21                   | 0,01 | 12,94 |
| FT8     | Total       | 53,45          | 16,19                   | 6,58                    | 2,07 | 2,69 | 0,91                 | 2,02                  | 0,61           | 0,30                   | 0,02 | 15,16 |
|         | Argila      | 46,20          | 17,76                   | 7,75                    | 2,34 | 8,36 | 0,58                 | 0,38                  | 0,62           | 0,13                   | 0,01 | 15,87 |

Comparando as temperaturas de desidroxilação das amostras selecionadas nesse estudo (Figura 4.5) com as temperaturas típicas de desidroxilação das esmectitas dioctaédricas (Tabela 4.3), assim como com a bentonita de Wyoming, observa-se que os valores encontrados nesse trabalho são próximos aos da montmorilonita (~700 – 850 °C). Já para as bentonitas da Paraíba (Brasil), onde teores de ferro são maiores (Amorim *et al.* 2004) do que os do presente estudo, ocorre a presença de um pico endotérmico intermediário a ~500 – 650 °C.

**Tabela 4.3-** Comparação entre as temperaturas dos picos endotérmicos para montmorilonita de diferentes proveniências.

| Proveniência     | Autor                 | Ano  | Reações endotérmicas                  |         |                      |         |
|------------------|-----------------------|------|---------------------------------------|---------|----------------------|---------|
|                  |                       |      | Perda da água adsorvida (intercamada) |         | Perda das hidroxilas |         |
|                  |                       |      | Temperatura (°C)                      |         |                      |         |
| Wyoming - EUA    | Mielenz <i>et al.</i> | 1953 | 90-200                                | 200-260 | 480-740              | 740-930 |
| Wyoming - EUA    | Mackenzie             | 1957 | 170-200                               | 200-230 | -                    | 700-900 |
| Paraíba - Brasil | Amorim <i>et al.</i>  | 2004 | 146-188                               | 220-240 | 500-650              | 890-930 |



Na Figura 4.6, são mostradas as bandas que ocorrem nos espectros do infravermelho das quatro amostras selecionadas, na sua fração argila. Como resultado das substituições isomórficas (tetraédricas e octaédricas) nas esmectitas dioctaédricas, as ordens cristalinas são reduzidas e as imperfeições estruturais são registradas através das bandas de adsorção dos espectros do infravermelho (Wilson 1994). Dessa forma, a montmorilonita pode ser identificada nas bandas a 3621 e a 3442  $\text{cm}^{-1}$  relativas à vibração de estiramento O-H, que é similar à encontrada na montmorilonita de Cheto (Wilson 1994), que também tem um baixo teor em Fe. Outra banda característica da montmorilonita ocorre a 913  $\text{cm}^{-1}$  e refere-se a vibração de deformação O-H em associação com a banda a 1.035  $\text{cm}^{-1}$ .

Para as outras esmectitas dioctaédricas da série beidelita- nontronita, segundo trabalhos publicados por vários autores (Wilson 1994, Goodman *et al.* 1976, Farmer & Russe 1967), as bandas de estiramento são encontradas em torno de 3632 a 3660  $\text{cm}^{-1}$  para a beidelita e entre 3556 e 3581  $\text{cm}^{-1}$  para a nontronita. Adicionalmente, na região de 1000 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , duas bandas a 818 e 770  $\text{cm}^{-1}$  são características da série beidelita-nontronita. Entretanto, essas bandas não foram encontradas nos resultados obtidos nessa pesquisa, o que sugere a não ocorrência de esmectitas da série beidelita-nontronita.

A curva da montmorilonita de Wyoming (Wilson 1994), que contém alguma substituição de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$ , é muito similar à da montmorilonita isenta de ferro. A principal diferença é a presença da banda de deformação O-H do grupo  $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$  a 890  $\text{cm}^{-1}$ , que é diagnóstica da substituição do Fe na estrutura das esmectitas. Segundo este último autor, com o aumento do teor em Fe na montmorilonita, ou seja, com o aumento da substituição do  $\text{Al}^{3+}$  pelo  $\text{Fe}^{3+}$ , a banda de deformação  $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$  retrai de 890 a 870  $\text{cm}^{-1}$  e, quando suficiente Fe está presente para dar o agrupamento  $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{OH}$ , como na nontronita, aparece a banda a 815  $\text{cm}^{-1}$ . Desta forma, nesse estudo, a banda a 879  $\text{cm}^{-1}$  presente nas amostras FT1, FS4, GS1 caracteriza montmorilonita com substituição parcial do  $\text{Al}^{3+}$  pelo  $\text{Fe}^{3+}$ . Já na amostra FT8, devido à presença de calcita, que absorve em torno de 880  $\text{cm}^{-1}$ , pode ocorrer interferência na banda da montmorilonita. Nessa amostra, as bandas a 1427, 873 e 713  $\text{cm}^{-1}$  podem ser relacionadas à calcita.

A banda a 1636  $\text{cm}^{-1}$  pode se referir à vibração de estiramento e de deformação de água de hidratação. Outras bandas a 1163 e a 1076  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às deformações axiais da ligação Si-O, tal como foi mostrado para a argila de Wyoming (Porto & Aranha 2002). A banda a 3697  $\text{cm}^{-1}$  é típica da caulinita. O duplete a 798 e 779  $\text{cm}^{-1}$ , além da banda a 695  $\text{cm}^{-1}$ , identificam o quartzo. As bandas a 532, 470 e 428  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de feldspato (Van Der Marel & Beutelspacher 1976).

Valores de densidade, capacidade de troca catiônica (CTC) e superfície específica mostrados na Tabela 4.4 são próximos entre si. Esses resultados apresentam variações aquém dos recomendados na literatura (Gomes 1986, Grim 1962), o que sugere a interferência de outros argilominerais de baixa atividade, como caulinita e micas, além de outros não argilominerais como quartzo e feldspatos.

**Tabela 4.4-** Valores de capacidade de troca catiônica (CTC), densidade e superfície específica pelos métodos BET e azul de metileno (AM), para as quatro amostras da fração argila.

| Amostra | Densidade<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | CTC<br>(meq/100g) | Superfície<br>específica<br>externa – BET<br>(m <sup>2</sup> /g) | Superfície específica<br>total – AM<br>(m <sup>2</sup> /g) |
|---------|-----------------------------------|-------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| GA1     | 2,31                              | 58,80             | 36,42                                                            | 439,85                                                     |
| FS4     | 2,13                              | 54,00             | 46,76                                                            | 403,94                                                     |
| FT1     | 2,27                              | 60,00             | 33,77                                                            | 448,83                                                     |
| FT8     | 2,30                              | 56,50             | 43,89                                                            | 422,64                                                     |

#### 4.6- CONCLUSÕES

Após a realização das diferentes análises que permitiram fazer uma caracterização detalhada das argilas da Península de Santa Elena, podem-se ressaltar alguns aspectos importantes.

- Considerando os resultados mineralógicos, físicos e químicos e tendo em vista que as argilas da península pesquisada provêm da alteração de cinzas vulcânicas, pode-se concluir que estas são argilas do tipo bentonitas cálcicas, cujo principal componente pertence ao grupo das esmectitas di-octaédricas, sendo definida como montmorilonita ferruginosa.

- A presença de outros argilominerais como caulinita e traços de illita, embora em menores proporções, dificulta a caracterização da montmorilonita através das análises térmicas diferenciais. Entretanto, as bandas de vibração O-H, obtidas nos espectros do infravermelho, mostraram ser um importante critério para determinação das esmectitas ferruginosas.

- Depois de aplicadas as metodologias da EMBRAPA, para eliminação de matéria orgânica e carbonatos, seguidas da separação granulométrica, difratogramas de raios X da fração silte (não mostrados no artigo) confirmaram a presença de montmorilonita. Isto sugere que aglomerados de argilominerais estão sendo quantificados na fração silte. A metodologia utilizada, para esse material pesquisado, parece não ter alcançado alta eficiência

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmou que grande parte da fração argila mantém-se em forma aglomerada.

- Difratogramas das amostras com menores percentuais de fração argila mostraram conter calcita, mesmo na fração argila. Portanto o tratamento ácido não foi eficiente para eliminar os carbonatos presentes, que também podem estar presentes como cimentantes dos argilominerais.

- Os valores obtidos das análises de CTC e superfície específica mostram valores um tanto abaixo dos referenciados na literatura para montmorilonita pura, o que sugere a interferência dos demais minerais contidos nas amostras.



- O material pesquisado tem potencial para aplicações tecnológicas mais avançadas, como aquelas das bentonitas sódicas e cálcicas amplamente usadas na atualidade, tanto em seu estado natural, quanto após tratamentos de ativação ([www.bentonit.com.br](http://www.bentonit.com.br)).

#### **4.7- AGRADECIMENTOS**

Ao CNPq do Brasil, pela bolsa de estudos durante o curso de doutorado. Ao Componente 6 do Programa VLIR/ ESPOL do Equador, pelo financiamento dos trabalhos de campo na Península de Santa Elena. Aos laboratórios da FICT da ESPOL do Equador e aos da Universidade Federal de Ouro Preto, pela realização das análises. Ao LEM (Laboratoire Environnement et Minéralurgie) da Escola Nacional de Geologia de Nancy,

Morales-Carrera A. M., 2008. Caracterização Tecnológica das Argilas da Península de Santa Elena, Equador: Viabilidade de suas Utilizações Industriais



## CAPÍTULO 5

### ATIVAÇÃO ÁCIDA

---

#### 5.1- THE VIABILITY FOR INDUSTRIAL USE OF ACID-ACTIVATED BENTONITES FROM THE SANTA ELENA PENINSULA, ECUADOR

Artigo aceito no 9th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM), 2008. In Press.  
Disponível em: [http://www.icam2008.com/papers\\_list\\_v2.pdf](http://www.icam2008.com/papers_list_v2.pdf). Acessada em julho de 2008.

#### 5.2- ABSTRACT

Clays from the Santa Elena Peninsula, Southeast of the Ecuador coast, were investigated with a view to identifying their main mineralogical, physical, chemical and textural characteristics as well as their potential for industrial use as adsorbents. Identified as calcic bentonites, two representative samples from Tosagua Formation (Oligocene to Lower Miocene) were selected for acid activation trials. The selection criterion was based on the greatest amount of clay fraction ( $< 2 \mu\text{m}$  fraction) associated with the greatest content of montmorillonite. For the activation treatments, HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions of 4, 6 and 8 N were used in a stirred glass reaction vessel with the clay sample under reflux during 4 hours at temperatures of 70 °C for HCl and 85 °C for H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Mineralogical analysis by X-ray diffraction (XRD), chemical analysis by X-ray fluorescence (XRF), differential and gravimetric thermal analysis and measures of density, surface area and porosity indicated the changes occurred in the crystal structure of the montmorillonite.

---

<sup>1,2</sup> Morales-Carrera A.M., <sup>1</sup> Varajão A.F.D.C., <sup>3</sup> Gonçalves M.A., <sup>3</sup> Stachissini S.A.

Ana Mercedes Morales Carrera. [anamc73@gmail.com](mailto:anamc73@gmail.com)

<sup>1</sup>Departamento de Geologia / Escola de Minas / Universidade Federal de Ouro Preto. DEGEO/EM/UFOP. Campus Universitário. Morro do Cruzeiro - CEP: 35400-000. Ouro Preto/MG/Brazil. Fone: 55 31 35591876.

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias de la Tierra-Escuela Superior Politécnica del Litoral. FICT/ESPOL. Guayaquil/Ecuador.

Angélica F. Drummond C. Varajão. [angelica@degeo.ufop.br](mailto:angelica@degeo.ufop.br)

<sup>1</sup>Departamento de Geologia / Escola de Minas / Universidade Federal de Ouro Preto. DEGEO/EM/UFOP. Campus Universitário. Morro do Cruzeiro - CEP: 35400-000. Ouro Preto/MG/Brazil. Fone: 55 31 35591876.

Marcos Andrade Gonçalves. [marcos.andrade@iceb.ufop.br](mailto:marcos.andrade@iceb.ufop.br).

Antônia Sônia Stachissini. [antoniastachissini@yahoo.com.br](mailto:antoniastachissini@yahoo.com.br)

<sup>3</sup>Departamento de Química / Instituto de Ciências Exatas e Biológicas / Universidade Federal de Ouro Preto. DEQUI/ICEB/UFOP. Campus Universitário. Morro do Cruzeiro - CEP: 35400-000. Ouro Preto/MG/Brazil.

The acid treated clays were utilized in trials of purification and decolorization of soybean vegetable oil in a ratio of 2:100 (clay/oil) at 90 °C for 30 min, under constant stirring. After centrifugation of the suspension, the wavelength of the bleached oil was measured by UV-visible spectrophotometer and the bleaching capacity of the clays was determined. The best bleaching capacity of the samples was obtained with 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acid-activated clays. The bleaching capacity was compared to Tonsil, a commercial acid-activated clay and similar results between them evidenced the potential industrial application of the Ecuadorian clays to bleaching of vegetable oil.

Key words: calcic bentonite, acid-activated clay, bleaching capacity, Ecuador.

### 5.3- INTRODUCTION

Clays are abundant in the coast of Ecuador, however their industrial use is undervalued, being limited to fabrication of cement, birds food and craftwork.

Studies carried out in the deposit of Guayaquil (Morales-Carrera 2003; Morales-Carrera *et al.* 2003) and in various occurrences in the Santa Elena Peninsula (Morales-Carrera *et al.* 2008a) characterized these clays as bentonite clays, with a predominance of calcic montmorillonite. Acid treatment of clays from Guayaquil (Morales-Carrera 2003, Morales-Carrera *et al.* 2003) resulted in an increased pore volume and increased specific surface area, which are two physical proprieties necessary for the efficient bleaching of oils.

Given the large production of vegetable oil in Ecuador as well as the increasing importation of acid-activated clays for its refining, it has become important to investigate the viability of using acid-activated Ecuadorian bentonite clays in refining of vegetable oils.

Acid activation tests with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Prutzman 1921, Wilson & Mass 1940, Christidis *et al.* 2003, Foletto *et al.* 2003, 2001a, 2001b, Zhansheng *et al.* 2006) and HCl (Theng & Wells 1995, Christidis *et al.* 1997, Díaz & Santos 2001, Foletto *et al.* 2001a, Christidis *et al.* 2003, Kirali & Laçin 2006) have been largely used on clay materials rich in montmorillonites, where the main variables being considered in the acid activation are: acid concentration, time, temperature of the reaction and the ratio of clay to acid.

According to Grim (1962), the alkalis and alkaline earths are substantially removed from the montmorillonite clays treated with sulfuric and hydrochloric acid. The exchangeable cations are replaced by hydrogen. The proton penetrates the octahedral site of the montmorillonite lattice displacing the octahedral cations at a rate and to a degree depending on treatment procedure (acid dosage, acid concentration, temperature, and time). In general, acid activation of montmorillonite increases its surface area and porosity and decreases its particle density. However, the activity



increases with treatment up to a certain optimum, where further treatment causes decreased activity. The optimum acid activation conditions must be determined empirically.

Acid-activated bentonites are widely used in the refining of mineral, vegetable and animal oils, and have the function of deodorizing, dehydrating, neutralizing and/or decolorizing the oils (Grim 1962).

The increase in specific surface area and pore volume of the acid-activated bentonites improves the adsorption capacity of impurities. In vegetable oil refining, the principal goal of using of acid-activated clays is the elimination of a series of contaminants originating mainly from vegetal organisms (Díaz & Santos 2001) such as proteins, sterols, tocoferols, hydrocarbons, and natural pigments (chlorophyll, carotenoids, carotene, lutein, gossipol, or xanthophyll).

The present study deals with the optimising the acid activation of clays from two deposits from Santa Elena Peninsula, Ecuador, as well as the testing of their bleaching capacity for soybean oil, compared with the bleaching capacity of Tonsil, a commercial acid-activated clay.

## 5.4- MATERIAL AND METHODS

### 5.4.1- Samples

Two natural samples (designated as FT1 and FT8) from two different clay deposits of the Santa Elena Peninsula, Ecuador, were used as the starting materials. These samples belong to the Member Dos Bocas of the Tosagua Formation (from Oligocene to Lower Miocene). This formation has an estimated thickness of 2000 m and is mainly composed of centimetric to decimetric layers of brown mudstones intercalated with thin layers of gypsum and sandstones (Del Arco *et al.* 1983, Bristow *et al.* 1977).

### 5.4.2- Acid treatment

The samples were treated with hydrochloric and sulphuric acid at concentrations of 4, 6 and 8 N for 4 hours, in a constantly stirred glass reaction vessel with reflux, according to the methodology of Christidis *et al.* (2003). The treatment temperatures were 70 °C for HCl and 85 °C for H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, with a sample/acid ratio of 1:10 in both cases. Activation with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was carried out at 85 °C because 70 °C was not adequate for activation. After the acid treatment, the samples were washed with distilled water and decanted using a SORVALL LegendT centrifuge at 4300 rpm for 20 min. The samples were dried at 60 °C and ground to pass through an 200 mesh (0,075 mm) sieve. Samples activated with HCl were designated as FT1-4HCl, FT1-6HCl, FT1-8HCl; FT8-4HCl, FT8-6HCl and FT8-8HCl. Samples



activated with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  were designated as FT1-4 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , FT1-6 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , FT1-8  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; FT8-4 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , FT8-6 $\text{H}_2\text{SO}_4$  and FT8-8 $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The numerical value indicates the concentration of acid solution used for the treatment. The commercial clay commercial was used as reference for comparison in the bleaching experiments. This clay was provided by the LA FABRIL S.A Company from Ecuador.

#### 5.4.3- Sample characterisation

When characterising the samples, a quantification of the main granulometric fractions was initially conducted: (< 2 mm and > 53  $\mu\text{m}$ ), silt (< 53  $\mu\text{m}$  and > 2  $\mu\text{m}$ ) and clay (< 2  $\mu\text{m}$ ), according to the methodologies of EMBRAPA (1997) and of Mato *et al.* (1982).

All characterisation procedures described in the following sections were performed on the natural and on the acid-activated samples, as well as on the commercial clay used as a reference.

The X-ray diffraction (XRD) patterns of whole, randomly oriented samples were recorded using a RIGAKU GEIGERFLEX D/MAX-B diffractometer using monochromated  $\text{CuK}\alpha$  radiation, from 2 to 70° angular range with a speed of 1.2° minute<sup>-1</sup>. In addition, Differential Thermal and Thermogravimetric (DTA-TGA) analyses were carried out between 25 °C and 1100 °C under a nitrogen atmosphere with a SDT 2960 apparatus (TA Instruments) and at a heating rate of 20 °C minute<sup>-1</sup> using calcined alumina as a reference material.

The chemical analysis of major and minor elements was obtained by using the X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) Magi X equipped with the SuperQ software.

The density was measured using a helium picnometer (Multipicnometer, Quantachrome). The BET (Brunauer, Emmett, Teller 1938) surface area and porosity measurements were obtained using a automatic analyzer NOVA 1000 (Quantachrome) with  $\text{N}_2$ , adsorption at -196 °C (77 °K) and autogassing condition at 60 °C during 5 hours.

#### 5.4.4- Oil bleaching

Soybean oil, provided by the LA FABRIL S.A Company from Ecuador, was used for the bleaching tests. The bleaching process was carried out following the methodology adapted from Christidis *et al.* (2003) using a sample/oil weight ratio of 2:100, temperature of 90 ± 2 °C, contact time of 30 min and constant stirring. After this procedure, the hot oil and clay mixture was centrifuged and the clay decanted. The oil was stored in adequate containers for the subsequent absorbance analysis using the UV-visible spectrophotometer.



### 5.4.5- Determination of bleaching capacity

The bleaching capacity was measured using a HP 450-x UV-visible spectrophotometer. Distilled water was used as the white for the absorbance at chlorophyll wavelength, i.e. between 600 and 700 nm. For the absorbance measurement of the wavelength of  $\beta$ -carotene, between 300 and 500 nm, the white was hexane, where a dilution of 20 % oil with 80 % hexane was conducted using natural oil as well as oil after discoloration with samples FT1-8H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FT8-8 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and with the commercial clay. For the remaining bleached oils, the dilution used was 10 % soybean oil with 90 % hexane (Oliveira 2001).

The bleaching capacity of the samples was determined from the following equation (Foletto *et al.* 2001b):

$$\text{Bleaching capacity (\%)} = \frac{A_o - A}{A_o} \times 100$$

where  $A_o$  and  $A$  are the absorbance of natural and bleached oil, respectively, at the maximum absorbance of the neutral oil at wavelength related to the most prominent peaks, amongst those indicated by Ferri (1979). Thus, for  $\beta$ -carotene the peaks were at 421, 445 and 473 nm, and for the chlorophyll at 670 nm.

## 5.5- RESULTS AND DISCUSSION

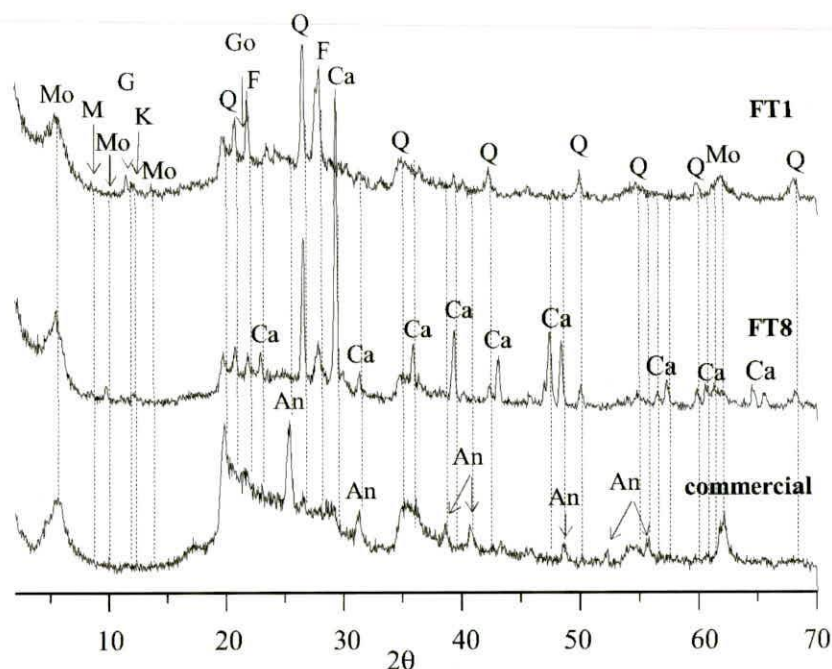
Table 5.1 shows the grain size distribution of the two natural samples. The FT1 sample shows a higher percentage of the clay fraction (> 50 %) against 45 % for the FT8 sample. The high percentage of silt in both samples is due to the presence of agglomerates of particles from the clay fraction (Morales-Carrera *et al.* 2008a).

**Table 5.1-** Grain size distribution of the two natural samples.

| Lithologic unit   | Sample | Clay (%) | Silt (%) | Sand (%) |
|-------------------|--------|----------|----------|----------|
| Tosagua Formation | FT1    | 51.11    | 47.36    | 1.53     |
|                   | FT8    | 44.15    | 50.22    | 5.63     |

The XRD patterns of the randomly oriented samples of the two deposits are very similar (Figure 5.1). They are characterized as bentonites, whereby calcic montmorillonite (with the peak at 15 Å) is the clay mineral predominantly associated with other clay minerals of the mica and kaolinite groups, as well as quartz and feldspar. The variations are due to the presence of gypsita in the deposit

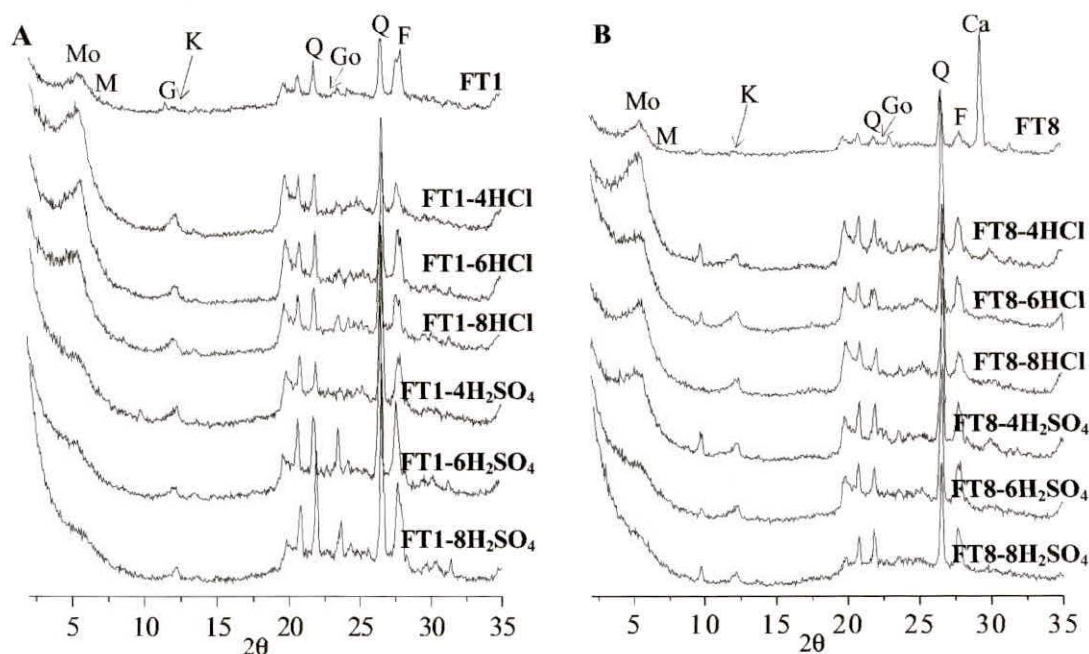
FT1 and of calcite in deposit FT8. The mineralogy of the commercial clay was similar to that of FT1 and FT8 samples, however the commercial is much richer in montmorillonite while the other minerals present in the two deposits such as kaolinite, mica, feldspar, gypsum and calcite appear in it only as trace minerals, i.e. in much lower percentages. The exception was the presence of anhydrite. Such similarity suggests that the natural samples used in this study have a high potential for use in bleaching after acid treatment.



**Figure 5.1-** XRD diffraction patterns (Cu K $\alpha$  radiation) of randomly oriented Ecuadorian samples and of the commercial clay. Mo: montmorillonite, M: mica, G: gypsum K: kaolinite, An: anhydrite, Q: quartz, Go: goethite, F: feldspar and Ca: calcite.

The XRD diffraction patterns of the samples activated with HCl (A) and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (B) are shown in Figure 5.2. According to the type of acid used and the increase in concentration, some mineralogical changes were observed. In general, after acid activation with HCl, the structure of the clay minerals was little modified. However, the effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation was significant and affected the montmorillonite structure. The greatest destruction of the montmorillonite structure occurred with 8 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The effect of the acid treatment on the other minerals in the clay samples was negligible, except for calcite, present in the natural sample FT8, which was dissolved with the increase in acid concentration.





**Figure 5.2-** XRD diffraction patterns (Cu K $\alpha$  radiation) of FT1 (A) and FT8 (B) of natural samples, and after HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation showing the changes with the increase of the acid concentration.

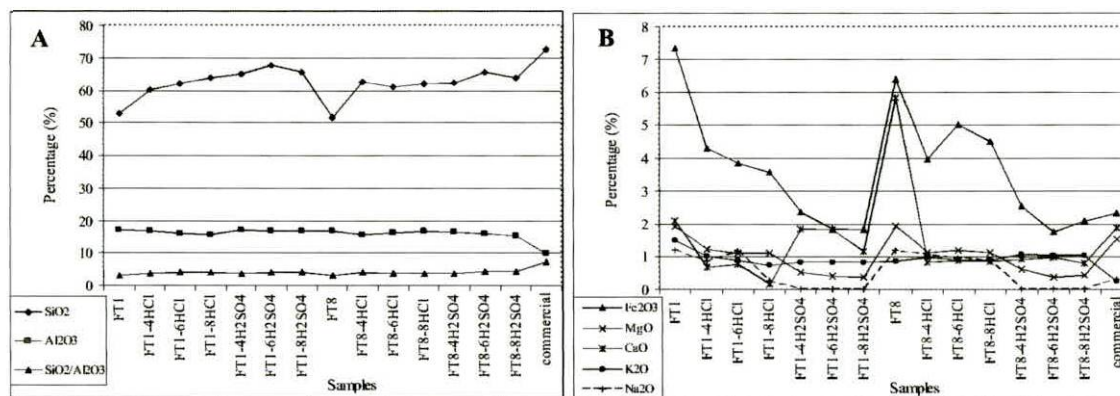
The chemical analysis of the natural samples (Table 5.2 and Figure 5.3A) showed a SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio higher than 3. This ratio is compatible with the predominant presence of montmorillonite in association with quartz, kaolinite and feldspar. An average of 7 % of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the natural samples can be related to the goethite and to the octahedral Fe of the montmorillonite structure. According to Morales-Carrera *et al.* 2008a), these dioctahedral smectites have a composition between that of montmorillonite and beidellite-nontronite series.

The chemical analysis for the acid-activated samples (Table 5.2 and Figures 5.3A and 5.3B) showed a decrease in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O and NaO with an increase in acid concentration. In the FT8 sample, when activated either with HCl or with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, more than 83 % of CaO was dissolved. The lixiviation of the oxides with both acids for the FT1 sample was less efficient, although H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> showed better results than HCl, specifically for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub>.

The chemical composition of the commercial clay showed a more elevated percentage of SiO<sub>2</sub> and smaller percentages of K<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub> when compared to the Ecuadorian acid-activated samples. Such evidence was confirmed by the mineralogical variation existing between these samples, as shown on the XRD patterns in Figures 5.1 and 5.2, respectively.

**Table 5.2-** Chemical composition of the natural and acid-activated samples, and of the commercial clay.

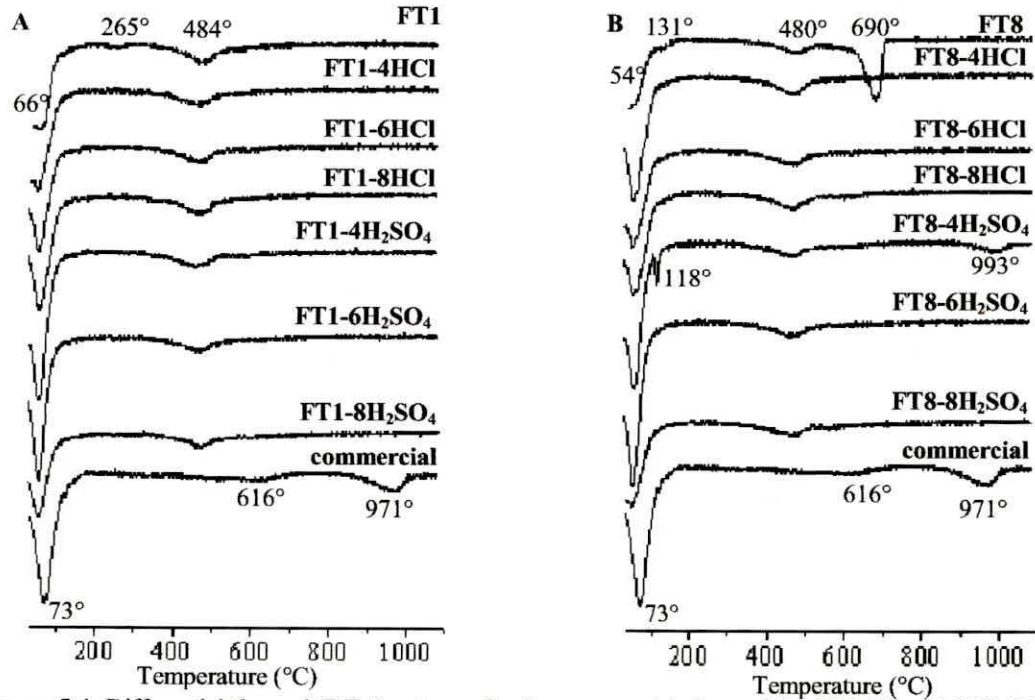
| Sample \ %                          | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | CaO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO   | P.F.  |
|-------------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------|-------|
| FT1                                 | 52.93            | 17.05                          | 7.35                           | 1.90 | 2.07 | 1.47             | 1.18              | 0.76             | 0.33                          | 0.03  | 14.94 |
| FT1-4HCl                            | 60.12            | 16.79                          | 4.30                           | 1.20 | 0.67 | 0.99             | 0.84              | 0.90             | 0.04                          | 0.01  | 14.14 |
| FT1-6HCl                            | 61.84            | 15.80                          | 3.83                           | 1.09 | 0.76 | 0.89             | 1.16              | 0.87             | 0.03                          | 0.01  | 13.72 |
| FT1-8HCl                            | 63.88            | 15.53                          | 3.57                           | 1.10 | 0.15 | 0.71             | 0.23              | 0.88             | 0.05                          | 0.01  | 13.90 |
| FT1-4H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 64.96            | 17.02                          | 2.36                           | 0.50 | 1.83 | 0.83             | <0.10             | 0.83             | 0.03                          | <0.10 | 11.64 |
| FT1-6H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 67.71            | 16.86                          | 1.85                           | 0.40 | 1.80 | 0.82             | <0.10             | 0.82             | 0.01                          | <0.10 | 9.73  |
| FT1-8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 65.75            | 16.76                          | 1.81                           | 0.35 | 1.14 | 0.83             | <0.10             | 0.78             | 0.01                          | <0.10 | 12.57 |
| FT8                                 | 51.52            | 16.72                          | 6.39                           | 1.93 | 5.83 | 0.86             | 1.19              | 0.66             | 0.22                          | 0.02  | 14.66 |
| FT8-4HCl                            | 62.73            | 15.71                          | 3.95                           | 1.11 | 0.82 | 0.96             | 1.05              | 0.91             | 0.04                          | 0.01  | 12.71 |
| FT8-6HCl                            | 61.00            | 16.24                          | 5.01                           | 1.17 | 0.88 | 0.92             | 0.93              | 0.89             | 0.05                          | 0.01  | 12.91 |
| FT8-8HCl                            | 62.10            | 16.68                          | 4.51                           | 1.12 | 0.85 | 0.89             | 0.89              | 0.89             | 0.04                          | 0.01  | 12.02 |
| FT8-4H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 62.29            | 16.54                          | 2.55                           | 0.61 | 0.91 | 1.05             | <0.10             | 0.77             | 0.01                          | <0.10 | 15.26 |
| FT8-6H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 65.73            | 15.75                          | 1.74                           | 0.35 | 0.96 | 1.04             | <0.10             | 0.74             | 0.01                          | <0.10 | 13.69 |
| FT8-8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 63.72            | 15.36                          | 2.07                           | 0.43 | 0.80 | 1.03             | <0.10             | 0.78             | 0.01                          | <0.10 | 15.81 |
| commercial                          | 72.59            | 9.85                           | 2.33                           | 1.54 | 1.86 | 0.24             | 0.29              | 0.34             | 0.03                          | 0.02  | 10.91 |



**Figure 5.3-** Chemical composition of commercial, natural, and acid activation samples. **A:** % SiO<sub>2</sub>, % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio; **B:** % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %MgO, %CaO, %K<sub>2</sub>O, %Na<sub>2</sub>O.

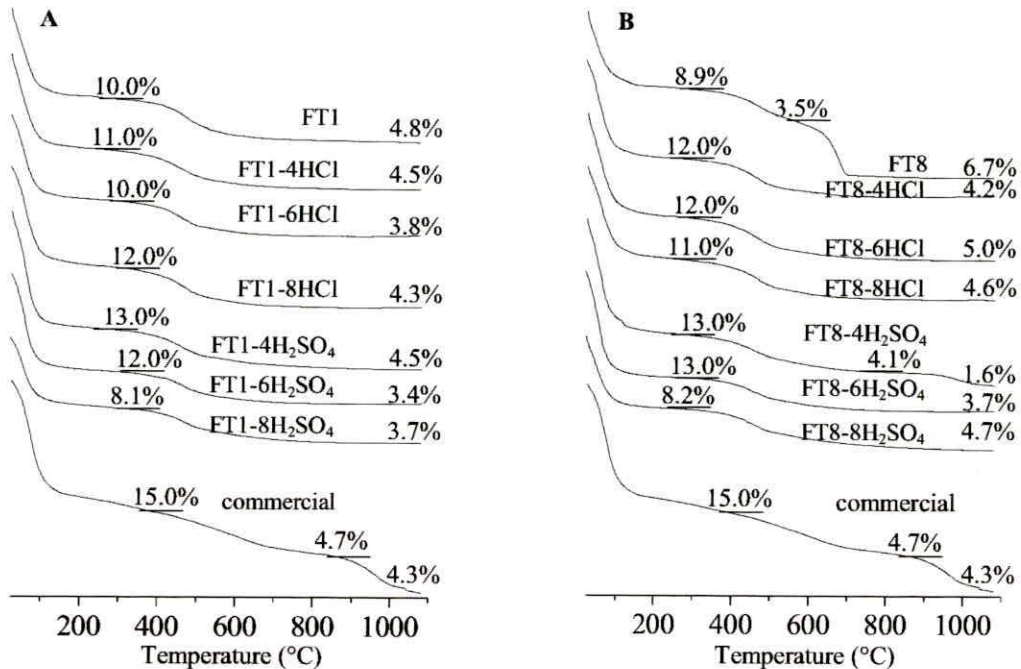
The DTA data shown in Figure 5.4 confirmed the XRD interpretation and showed the endothermic peaks that appeared during the heating process from 35 to 1100 °C for the natural and acid-activated samples, and for the commercial clay. The changes in the patterns were negligible for all samples. The endothermic peaks between 60 and 265 °C were due to loss of adsorbed moisture in the montmorillonite. The peaks at 480 and 616 °C indicated the presence of montmorillonite, and the first one also corresponded to kaolinite. According to Grim (1953) the montmorillonites with Fe and Mg replacing the Al, show a endothermic peak between 450 and 500 °C and another one around 700 °C. The peak at 690 °C in the FT8 sample is reportedly due to presence of carbonates (Mackenzie 1957).





**Figure 5.4-** Differential thermal (DTA) patterns for the commercial clay and for FT1 (A) and FT8 (B) samples, natural and after HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation.

The thermogravimetric patterns (Figure 5.5) showed a total weight loss (adsorbed and structural water) of 14.8 % for the natural FT1 sample and of 19.1 % for the natural FT8 sample. Variations in the values of total weight loss in relation to lost of ignition (LOI) could be attributed to the used methodology.



**Figure 5.5-** Gravimetric thermal (GTA) patterns for the commercial clay and for FT1 (A) and FT8 (B) samples, natural and after HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation.

After acid activation these values were only slightly different, varying between 13.8 and 16.3 % for the HCl-FT1 sample and between 11.8 and 17.5 % for the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-FT1 sample. For the HCl-FT8 sample the weight loss was between 15.6 and 17.0 % and for the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-FT8 sample between 12.9 and 18.7 %. For the commercial clay the highest weight loss of 24.0 % can be attributed to the greater surface area, as shown on the Table 5.3. For all samples: acid activation FT1, FT8 and commercial samples, the adsorbed water represents the highest proportion of the weight loss.

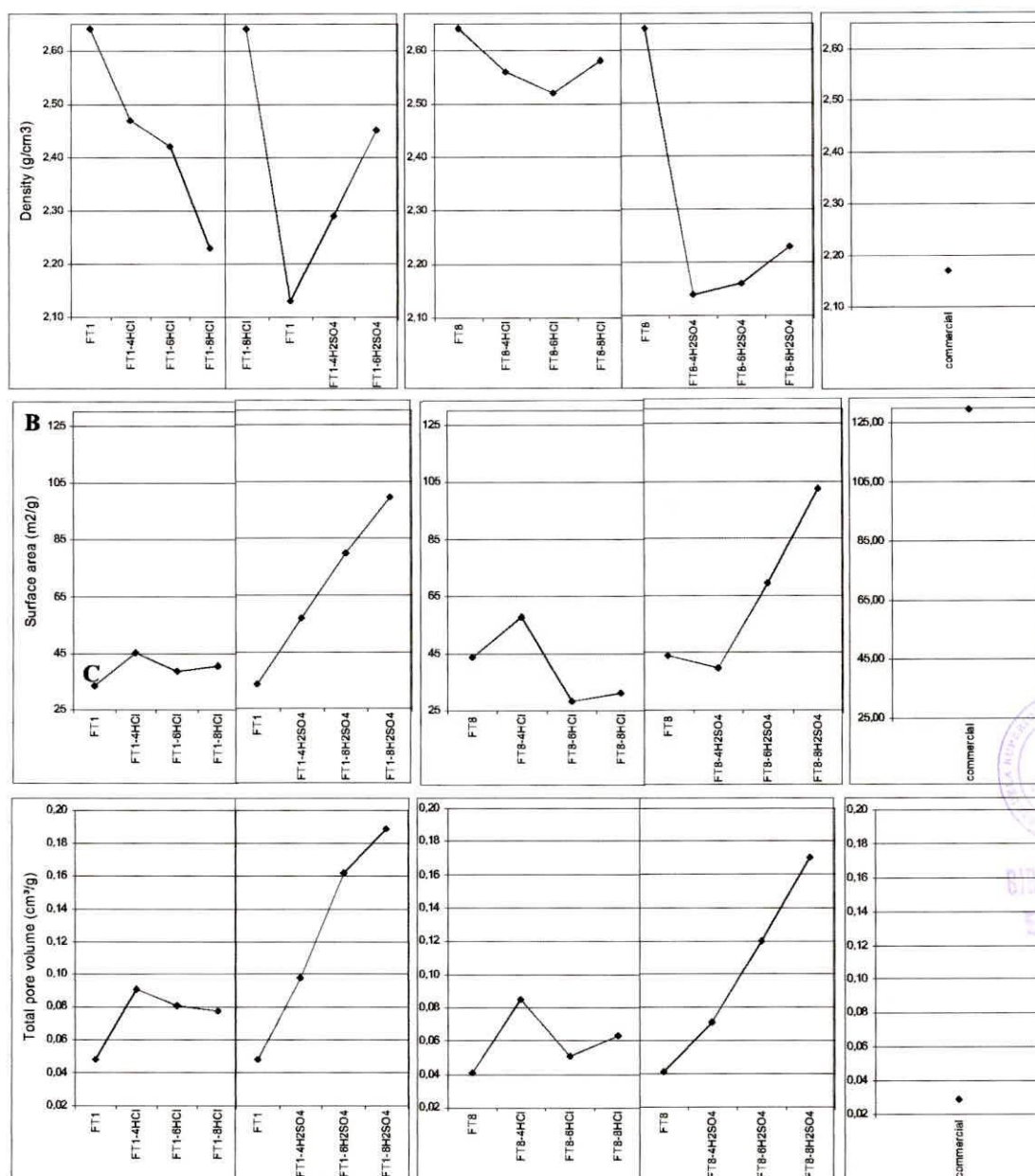
Table 5.3 has data on the density, the surface area and the porosity for all samples. In general, the density (Figure 5.6A) of the samples activated with HCl decreased with the increase in HCl concentration, whereas for the samples activated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the density increased with the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration. Apart from the samples activated with 4 and 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the density of the acid-activated bentonites was lower than that of the commercial clay.

The surface area of the acid-activated samples (Figure 5.6B) increased in comparison with the natural ones, the exception was FT8 HCl acid activated. The maximum value obtained was around 102 m<sup>2</sup>/g for 8 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> compared to ~130 m<sup>2</sup>/g for the commercial clay. The increase in the porosity (Figure 5.6C) was directly proportional to the increase in surface area, and the highest porosity occurred in the samples activated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Variations in the values of surface area and porosity after acid-activation with HCl suggest that there was not an adequate dispersion of agglomerated particles due the inefficient elimination of the cimentanting agents.

**Table 5.3-** Values of density, surface area and total pore volume for natural samples, samples activated with HCl and with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and for commercial clay.

| Sample                              | Density<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Surface area<br>(m <sup>2</sup> /g) | Total pore volume<br>(cm <sup>3</sup> /g) |
|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|
| FT1                                 | 2.64                            | 33.70                               | 0.048                                     |
| FT1-4HCl                            | 2.47                            | 45.40                               | 0.091                                     |
| FT1-6HCl                            | 2.42                            | 38.85                               | 0.081                                     |
| FT1-8HCl                            | 2.23                            | 40.48                               | 0.078                                     |
| FT1-4H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2.13                            | 56.82                               | 0.098                                     |
| FT1-6H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2.29                            | 79.71                               | 0.162                                     |
| FT1-8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2.45                            | 99.72                               | 0.189                                     |
| FT8                                 | 2.64                            | 43.89                               | 0.041                                     |
| FT8-4HCl                            | 2.56                            | 57.76                               | 0.085                                     |
| FT8-6HCl                            | 2.52                            | 28.18                               | 0.051                                     |
| FT8-8HCl                            | 2.58                            | 31.07                               | 0.063                                     |
| FT8-4H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2.14                            | 39.84                               | 0.071                                     |
| FT8-6H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2.16                            | 69.25                               | 0.120                                     |
| FT8-8H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2.23                            | 102.40                              | 0.170                                     |
| commercial                          | 2.17                            | 129.80                              | 0.029                                     |





**Figure 5.6-** Density (A), Surface Area (B) and Total Volume Pore Values (C) for the commercial clay and for FT1 and FT8 samples, natural and after HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation.

The bleaching capacity of the natural and acid-activated samples and the commercial clay for soybean oil is shown in Table 5.4. The adsorption of  $\beta$ -carotene occurs at 421, 445 and 473 nm, and of chlorophyll at 670 nm. Figure 5.7 shows the bleaching capacity for the  $\beta$ -carotene at 445 nm and for the chlorophyll at 670 nm. Note that, in general, the  $\beta$ -carotene removal was higher than that of the chlorophyll. The highest percentage removals were obtained with the samples activated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, these values were close to those obtained for the commercial clay.

The bleaching of the soybean oil with natural FT1 and FT8 samples resulted in removal of 12

% of  $\beta$ -carotene. The negative values of chlorophyll showed an increase in absorbance due the contamination of the oil with organic matter from the natural samples.

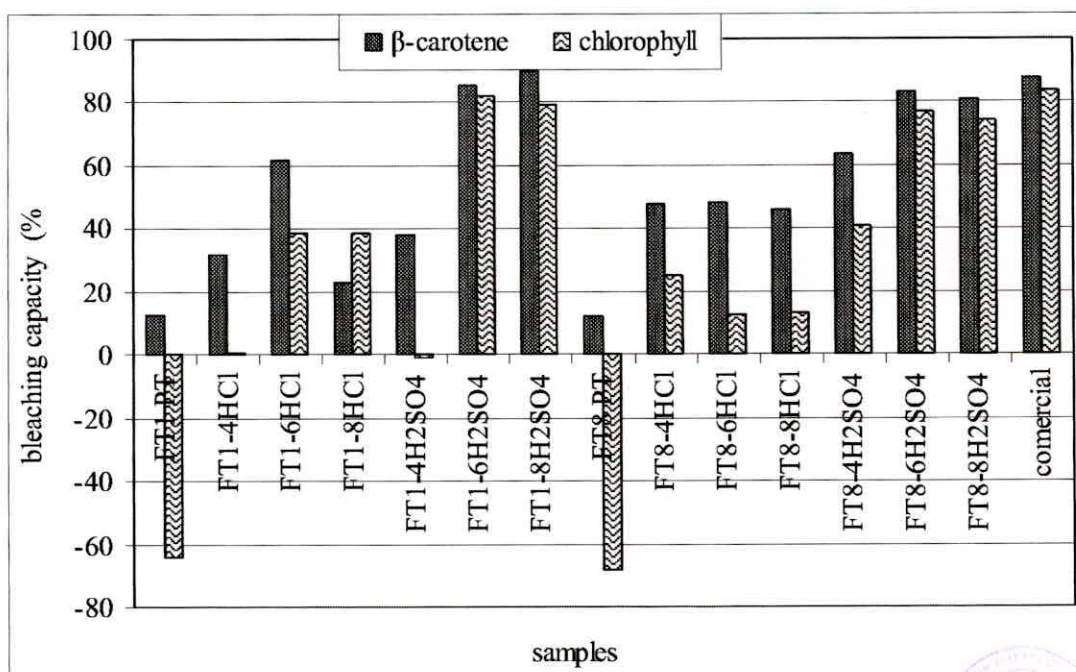
The FT1 sample activated with HCl showed an increase in the removal of  $\beta$ -carotene (~32 to 62 %) with increase in the HCl concentration up to 6 N. Beyond this concentration, the removal was less efficient. For the FT8 sample activated with HCl, the removal of  $\beta$ -carotene was practically constant (~47 %) with increase in the HCl concentration.

Both samples, FT1 and FT8, activated with  $H_2SO_4$  at 6 and 8 N showed more efficient pigment removal, the FT1 sample removed approximately 75 to 90 % of  $\beta$ -carotene which was similar to the results obtained for the commercial clay. The FT8 sample showed a removal of approximately 77 to 86 % which was similar to the results obtained for the commercial clay. The increase in the concentration from 6 to 8 N of  $H_2SO_4$  resulted in a negligible increase of the efficiency of removal of pigments.

**Table 5.4-** Bleaching capacity values of Ecuadorian natural and acid-activated samples, and of the commercial clay, measured in soybean, based on adsorption of  $\beta$ -carotene and chlorophyll.

| Sample          | Bleaching capacity (%) |        |        |             |
|-----------------|------------------------|--------|--------|-------------|
|                 | $\beta$ -carotene      |        |        | chlorophyll |
|                 | 421 nm                 | 445 nm | 473 nm | 670 nm      |
| FT1             | 12.47                  | 12.56  | 12.78  | -64.33      |
| FT1-4HCl        | 29.15                  | 31.82  | 33.22  | 0.47        |
| FT1-6HCl        | 56.67                  | 61.65  | 63.69  | 38.44       |
| FT1-8HCl        | 11.06                  | 22.76  | 27.27  | 38.34       |
| FT1-4 $H_2SO_4$ | 35.63                  | 38.06  | 39.26  | -0.76       |
| FT1-6 $H_2SO_4$ | 78.87                  | 85.32  | 87.52  | 82.01       |
| FT1-8 $H_2SO_4$ | 82.15                  | 89.74  | 92.70  | 79.24       |
| FT8             | 11.10                  | 11.76  | 11.45  | -68.05      |
| FT8-4HCl        | 44.19                  | 47.24  | 48.89  | 25.13       |
| FT8-6HCl        | 43.19                  | 47.90  | 49.58  | 12.57       |
| FT8-8HCl        | 41.28                  | 45.91  | 47.35  | 13.18       |
| FT8-4 $H_2SO_4$ | 58.73                  | 63.36  | 65.03  | 40.99       |
| FT8-6 $H_2SO_4$ | 76.68                  | 83.22  | 85.81  | 76.68       |
| FT8-8 $H_2SO_4$ | 74.90                  | 80.76  | 83.36  | 73.79       |
| commercial      | 80.66                  | 87.69  | 89.43  | 83.82       |





**Figure 5.7-** Bleaching capacity of the natural and acid-activated samples, and of the commercial clay based on the adsorption of  $\beta$ -carotene at 445 nm and chlorophyll at 670 nm.

## 5.6- CONCLUSIONS

After conducting the various analyses which allowed for the mineralogical and technological characterization of the clays from two deposits in the Santa Elena Peninsula, Ecuador, certain important aspects can be highlighted:

The mineralogy of the Ecuadorian natural samples indicated as calcic bentonites. It permitted identified their possible potential in oil bleaching after acid activation.

The chemical composition of the natural samples is intensely modified after activation with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. This modification is reflected in the increasing values of surface area and porosity, as well as in the decreasing of density. Consequently, the bleaching capacity of the Ecuadorian samples after acid activation is increased.

The bleaching of soybean oil with natural samples resulted in little removal of  $\beta$ -carotene, and in the increase of chlorophyll. Whilst in the discoloration of the samples activated with 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> the efficiency was greater.

The Ecuadorian acid-activated samples, despite not containing just montmorillonite, showed a removal of  $\beta$ -carotene and chlorophyll pigments in soybean oil as efficiently as that of the commercial clay. Furthermore, a slightly higher efficiency in removing  $\beta$ -carotene was obtained when using acid-activated FT1 with 8 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> when compared with commercial clay.

The efficiency of the Ecuadorian bentonitic samples in bleaching soybean oil could have been further improved with the making of new trials of acid activation and of discoloration, by modifying the different variables such as the grain size of the samples, sample/acid ratios and oil/sample ratios, acid concentration as well as duration of trials.

## **5.7- ACKNOWLEDGEMENTS**

The financial contribution of CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) is kindly acknowledged. The authors thank the Geological, Chemistry and Metallurgy Departments of the Federal University of Ouro Preto (UFOP) for the laboratory work. We are grateful to Centro de Investigación Científica y Tecnológica (CICYT), Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra and to Componente 6 of VLIR/ESPOL Program of the Escuela Superior Politécnica del Litoral, Ecuador, for the field assistance, and to the LA FABRIL S. A. Company for providing the commercial acid-activated clay and the soybean oil.



## CAPÍTULO 6

### PILARIZAÇÃO

---

#### 6.1- ARGILAS BENTONÍICAS DA PENÍNSULA DE SANTA ELENA, EQUADOR: PILARIZAÇÃO, ATIVAÇÃO ÁCIDA E SEU USO COMO DESCOLORANTE DE ÓLEO DE SOJA

Artigo submetido à Revista Química Nova.  
Avaliação Qualis Geociências: internacional B,

##### 6.1.1- ABSTRACT

Two samples of calcic bentonite of the Santa Elena Peninsula, Ecuador, were pillared with  $\text{Al}_{13}$  ions in the ratio of 10, 15 and 20 meq of Al/g of clay, calcinated at 300, 450 e 600 °C and acid activated with 4, 6 and 8 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Analyses by x-ray diffraction, x-ray fluorescence, differential and gravimetric thermal, density, surface area and porosity, were applied in order to study the modifications occurred in the crystalline structure of the montmorillonite. The 8 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  acid-activated 15 meq of Al/g of clay at 300 °C Al-pillared samples indicated the best results in the bleaching of the soybean oil measured by UV-visible spectrophotometer.

**KEYWORDS:** Al-pillared bentonite, acid-activated bentonite, bleaching capacity.

---

Morales-Carrera A.M.<sup>1,2</sup>, \* Varajão A.F.D.C.<sup>1</sup>, Gonçalves M.A.<sup>3</sup>, Stachissini S.A.<sup>3</sup>

Ana Mercedes Morales Carrera. anamc73@gmail.com

<sup>1</sup>Departamento de Geologia/Escola de Minas/Universidade Federal de Ouro Preto. DEGEO/EM/UFOP. Campus Universitário. Morro do Cruzeiro - CEP: 35400-000. Ouro Preto/MG/Brasil. Telefone: 55 31 35591865.

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias de la Tierra/Escuela Superior Politécnica del Litoral. FICT/ESPOL. Campus Gustavo Galindo, km 30.5 via Perimetral. Guayaquil/Ecuador.

Angélica F. Drummond C. Varajão. angelica@degeo.ufop.br

<sup>3</sup>Departamento de Geologia/Escola de Minas/Universidade Federal de Ouro Preto. DEGEO/EM/UFOP. Campus Universitário. Morro do Cruzeiro - CEP: 35400-000. Ouro Preto/MG/Brasil. Telefone: 55 31 35591876.

Marcos Andrade Gonçalves. marcos.andrade@iceb.ufop.br.

Antônia Sônia Stachissini. sonia@cead.ufop.br.

<sup>3</sup>Departamento de Química/Instituto de Ciências Exatas e Biológicas/Universidade Federal de Ouro Preto. DEQUI/ICEB/UFOP. Campus Universitário. Morro do Cruzeiro - CEP: 35400-000. Ouro Preto/MG/Brasil.

### 6.1.2- INTRODUÇÃO

A eficiência dos argilominerais nos processos catalíticos e de adsorção é aumentada através de modificações estruturais obtidas por ativação ácida, intercalação e pilarização. Ativação ácida é geralmente realizada através do tratamento com ácido clorídrico ou ácido sulfúrico e tem como objetivos eliminar impurezas cimentantes adsorvidas naturalmente nos cristais, substituir cátions trocáveis por  $H^+$ , abrir as bordas dos cristais e lixiviar cátions octaédricos como  $Al^{+3}$  e  $Mg^{+2}$ . Este tratamento garante maior dispersão das partículas com conseqüente aumento da área superficial específica, aumento da porosidade aberta e diâmetro dos poros. Segundo Dombrowsky & Henderson (1997), o grau de cristalinidade das esmectitas reduz com a ativação ácida, ocorrendo inicialmente um aumento na área superficial e, depois uma diminuição com a continuação do tratamento. O aumento da capacidade de adsorção das esmectitas com o tratamento ácido é principalmente devido ao aumento da acidez de Brönsted. Os grãos da argila tornam doadores de prótons  $H^+$  (Falaras *et al.* 2000).

Argilas pilarizadas, também conhecidas como *PILC (Pillared Interlayer Clay)*, são materiais com uma estrutura cristalina porosa permanente, com grande superfície específica, propriedades ácidas e, estáveis termicamente (Kloprogge 1998). A porosidade permanente é obtida pela intercalação de polioxocations que, após tratamento térmico, formam uma galeria de “pilares” entre as camadas estruturais dos argilominerais (Vaughan *et al.* 1979).

Na vasta literatura sobre argilas pilarizadas, encontra-se a patente de Vaughan *et al.* (1979) como um dos primeiros trabalhos a utilizar íons metálicos de Al, Zr, Ti de maneira individual ou como uma combinação destes para a pilarização de argilas esmectíticas. Outros trabalhos foram feitos utilizando íons metálicos de maneira individual para obter sítios catalíticos específicos, tal como Ni (Landau & Hinnenkamp 1991), Si (Lewis *et al.* 1985), Al, Cr, Fe, Ti, Zr (Yang & Cichanowicz 1995), Cu, Zr (Sun Kou *et al.* 1998), Ce, La (Valverde *et al.* 2000), Ta (Guiu *et al.* 1997), Pa (Issaadi *et al.* 2006).

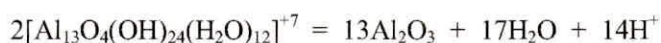
O íon de tipo Keggin ( $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ ), também conhecido como  $Al_{13}$  é o cátion mais utilizado em pilarização. A montmorilonita é o argilomineral mais utilizado nas intercalações e pilarizações devido principalmente a sua abundância, relativamente alta capacidade de troca de cátions e alta superfície específica (Salerno & Mendioroz 2002).

O íon de tipo Keggin é obtido a partir de soluções contendo polioxocátions de alumínio. Estas soluções são preparadas pela hidrólise de um sal de alumínio, tipicamente  $AlCl_3$ , e posteriormente neutralizadas com hidróxido de sódio até uma razão  $[OH]/[Al]$  entre 1,8 e 2,4 (Luna & Schuchardt 1999). Este íon é intercalado entre as camadas da montmorilonita através do processo de troca iônica com os cátions interlamelares compensadores de carga como o  $Ca^{+2}$ . A posterior calcinação do composto intercalado, em temperaturas entre 200 e 700 °C produz a desidroxilação do íon  $Al_{13}$  resultando em aglomerados de  $Al_2O_3$  que atuam como pilares que mantêm a estrutura da



montmorilonita rígida e aberta, conferindo maior porosidade à estrutura (Vaughan *et al.* 1979). O processo de pilarização confere acidez de Lewis à argila porque o alumínio dos pilares exibe estados de coordenação incompletos e atuam como receptores de elétrons (Falaras *et al.* 2000).

A força ácida do material depende do tipo de cátions, da sua posição na superfície e da temperatura do tratamento térmico. Até em torno de 300 °C, as argilas ativadas com ácidos e pilarizadas contêm sítios ácidos de Brönsted e Lewis (Ocelli 1986). Uma importante fonte de prótons (acidez de Brönsted) é a reação de desidratação do cátion  $Al_{13}$ :



Com aquecimento e conseqüente eliminação de água a acidez de Lewis aumenta, entretanto a acidez de Brönsted decresce porque o aumento da mobilidade protônica provoca a migração dos  $H^+$  através da folha octaédrica e compensam a carga negativa líquida dos cristais. Isto resulta na diminuição da CTC do argilomineral (decréscimo de  $\cong 90\%$ ) e na inacessibilidade dos prótons trocáveis  $H^+$  (ácido de Brönsted). Uma nova ativação ácida após a pilarização aumenta a acidez de Brönsted novamente porque ocorre a protonação dos hidróxidos superficiais e dos pilares,  $M_x(OH)_y$ , que transformam em  $M_x(OH)_yH^+$  como  $Al(OH)_3H^+$ .

Mokaya *et al.* (1994) mostraram que a adsorção de clorofila depende da acidez de Brönsted das argilas.  $Al^{3+}$  e  $Ti^{4+}$  podem incrementar a acidez de Brönsted, enquanto que  $Na^+$  pode ter um efeito contrário.

Baseado nas propriedades de adsorção das argilas, Caglayan *et al.* (2005) e Falaras *et al.* (2000) estudaram argilas ativadas com  $H_2SO_4$  e, pilarizadas com  $Al_{13}$  depois de ativadas com  $H_2SO_4$ , no descoloramento de óleo de semente de algodão. No trabalho de Caglayan *et al.* (2005), argilas pilarizadas com  $Al_{13}$  mostraram-se mais eficientes no descoloramento do óleo, do que argilas pilarizadas com  $Al_{13}$  após ativação ácida e do que argilas somente ativadas. Já no trabalho de Falaras *et al.* (2000), as amostras ativadas após pilarizadas mostraram maior eficiência do que as amostras pilarizadas, porém, não superaram a argila descolorante comercial, Tonsil. Davies *et al.* (1996) na sua patente indicam um processo de fabricação de argila montmorilonítica cálcica pilarizadas com alumínio após ativação ácida com  $H_2SO_4$  e seu uso no descoloramento de óleo de canola. Como resultado, conseguiu-se entre 70 e 99 % de adsorção de clorofila.

Bentonitas ativadas são amplamente utilizadas no refino de óleos minerais, vegetais e animais, sendo suas funções desodorizar, desidratar, neutralizar e/ou descolorir (Grim 1962). A ativação com  $H_2SO_4$  é bastante utilizada em materiais argilosos ricos em montmorilonita (Prutzman 1921, Wilson & Mass 1940, Christidis *et al.* 2003, Foletto *et al.* 2003, 2001a, 2001b, Zhansheng *et al.* 2006). De acordo com Grim (1962) a ativação ácida de montmorilonita aumenta sua superfície específica e a sua porosidade, enquanto que diminui a sua densidade. O incremento da superfície específica e da porosidade melhora a capacidade de adsorção das impurezas. No refino de óleos vegetais, o principal

objetivo do uso de argilas ativadas com ácidos é a eliminação de uma série de contaminantes provenientes principalmente de organismos vegetais (Díaz & Santos 2001) que dão cor e odor ao óleo, muitas vezes indesejáveis. Estudos recentes de ativação ácida das argilas bentoníticas da Península de Santa Elena, Equador, com soluções de HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a concentrações de 4, 6 e 8 N, mostraram que a partir de 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> obteve-se aumento de porosidade e superfície específica das amostras e, conseqüentemente, maior eficiência no descoloramento do óleo de soja (Morales-Carrera *et al.* 2008b). O presente trabalho visa a utilização das mesmas amostras naturais nos ensaios de pilarização com Al<sub>13</sub> (cátion Keggin), seguido de ativação ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e sua aplicação no descoloramento de óleo de soja. Os resultados obtidos são comparados com os dados de ativação obtidos previamente, assim como com a eficiência de uma argila ativada comercial conhecida como Tonsil.

### 6.1.3- MATERIAIS E MÉTODOS

#### *Amostras*

Duas amostras naturais, denominadas FT1 e FT8, provenientes de dois diferentes depósitos de argila da Península de Santa Elena no Equador, foram utilizadas como material de partida para os ensaios de pilarização e ativação ácida. Estas amostras pertencem ao Membro Dos Bocas da Formação Tosagua. Esta formação, do Oligoceno ao Mioceno Inferior, possui uma espessura aproximada de 2000 m e é constituída principalmente por camadas centimétricas a decimétricas de argilitos de cor marrom, intercaladas com finas camadas de gipsita e arenito (Bristow *et al.* 1977, Del Arco *et al.* 1983).

#### *Ensaio de Pilarização*

As duas amostras FT1 e FT8 foram pilarizadas segundo o método de Pergher *et al.* (1999). O agente pilarizante utilizado foi uma solução de alumínio preparada pela adição lenta de NaOH (0,2 mol L<sup>-1</sup>) a uma solução de AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,2 mol L<sup>-1</sup>), sob agitação constante, até obter uma relação molar de [OH]/[Al] = 2,0. Esta solução foi envelhecida durante 6 dias, a temperatura ambiente.

As amostras foram tratadas com a solução pilarizante segundo a relação alumínio/argila de 10, 15 e 20 meq/g, durante 2 horas a temperatura ambiente (25 °C) e em agitação constante. A amostra seca, em forma de pó, foi adicionada lentamente à solução pilarizante, que esteve em constante agitação. Os produtos obtidos foram lavados com água destilada até eliminar o excesso de cloretos. Após isto, foram centrifugados, secados a 60 °C, passados na peneira de 200 mesh (0,075 mm) e, finalmente, calcinados a temperaturas de 300, 450 e 600 °C durante 2 horas e 30 minutos. Para estas etapas de calcinação as amostras foram previamente aquecidas durante 30 minutos a 150 °C para eliminar a água adsorvida.



### ***Ensaio de Tratamento Ácido***

As amostras naturais e, as pilarizadas com 15 meq Al g<sup>-1</sup> de argila e calcinadas a 300 °C foram tratadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em concentrações de 4, 6 e 8 N, a 85 °C, com a relação amostra/ácido de 1:10, durante 4 horas, em agitação constante com refluxo, de acordo com a metodologia de Christidis *et al.* (2003). Após o tratamento ácido, as amostras foram lavadas e decantadas durante 20 minutos. As amostras foram secadas a 60 °C, moídas e passadas em peneiras de 200 mesh (0,075 mm).

### ***Caracterização das Amostras***

Nas amostras naturais foram quantificadas as três frações granulométricas de acordo com seus diâmetros esféricos médios ( $\Phi$ ): areia (2000  $\mu$ m <  $\Phi$  < 53  $\mu$ m), silte (53  $\mu$ m <  $\Phi$  < 2  $\mu$ m) e argila ( $\Phi$  < 2  $\mu$ m), de acordo com as metodologias da EMBRAPA (1997) e de Mato *et al.* (1982).

Todos os procedimentos de caracterização descritos nas seções seguintes foram realizados nas amostras naturais, ativadas, pilarizadas e ativadas após pilarizadas, e também na argila comercial utilizada como referência.

Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras não orientadas foram obtidos em um difratômetro de marca RIGAKU GEIGERFLEX D/MAX-B (com radiação monocromática CuK $\alpha$ ), com faixa angular entre 2 e 70°, velocidade de leitura de 1,2° min<sup>-1</sup> para a fração total (amostra natural) e, de 2 a 35°, com velocidade de leitura de 0,6° min<sup>-1</sup> para a fração argila (< 2  $\mu$ m). Análises termodiferenciais (ATD) e termogravimétricas (ATG) foram realizadas entre 25 e 1100 °C, sob atmosfera de nitrogênio com um equipamento de marca TA Instruments, SDT 2960 e com taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> usando alumina como material padrão.

As análises químicas dos elementos maiores e menores foram obtidas em um espectrofotômetro de raios X da Magi X equipado com o software SuperQ.

A densidade foi medida usando um Multipicnômetro da Quantachrome com o gás Hélio. As análises de superfície específica e porosidade pelo método de BET (Brunauer, Emmett, Teller 1938) foram obtidas usando um analisador automático, NOVA 1000 da Quantachrome com adsorção de N<sub>2</sub>, a -196 °C (77 °K) e degasificação a 60 °C durante 5 horas.

### ***Ensaio de Descoloramento do Óleo***

Óleo de Soja, fornecido pela empresa LA FABRIL S. A. do Equador, foi usado nos ensaios de descoloramento. O processo de descoloramento foi realizado segundo a metodologia adaptada de Christidis *et al.* (2003), com a relação amostra/óleo de 2/100, temperatura de 90  $\pm$  2 °C, tempo de contato de 30 minutos e em constante agitação. A seguir, a mistura quente de óleo e argila foi

centrifugada e decantada. O óleo foi armazenado em recipientes adequados para as análises de absorvância no espectrofotômetro de UV-visível.

Para os ensaios de descoloramento foram utilizadas as amostras FT1 e FT8 naturais, as pilarizadas (10 meq g<sup>-1</sup> -450 °C e 15 meq g<sup>-1</sup> -300 °C), as ativadas e as ativadas após pilarizadas. A eficiência das amostras equatorianas no descoloramento do óleo de soja foi comparada com a argila comercial Tonsil, que é utilizada nos processos de refino de óleos pela empresa LA FABRIL S.A. de Guayaquil, Equador.

### ***Determinação da Capacidade de Descoloramento***

A capacidade das amostras de descolorir o óleo de soja foi medida usando um espectrofotômetro HP 450-x UV-visível com lâmpada de tungstênio. Água destilada foi usada como branco para as medidas de absorvância dos comprimentos de onda da clorofila contida no óleo, entre 600 e 700 nm. Para as absorvâncias do  $\beta$ -caroteno contido no óleo os comprimentos de onda foram entre 300 e 500 nm. Utilizou-se hexano como branco, em uma diluição de 80 % de hexano com 20 % de óleo. Esta porcentagem de óleo foi usada nos casos de óleo natural, óleo descolorido com as amostras ativadas (naturais e pilarizadas) com 8 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e, óleo descolorido com a argila comercial. Para as demais medidas de absorvância do  $\beta$ -caroteno, a diluição usada foi de 90 % de hexano com 10 % de óleo (Oliveira 2001).

A capacidade de descoloramento das amostras foi determinada através da seguinte equação (Foletto *et al.* 2001b):

$$\text{Capacidade de descoloramento (\%)} = \frac{A_o - A}{A_o} \times 100$$

Onde, A<sub>o</sub> e A são as absorvâncias do óleo natural e descolorido, respectivamente, medidas na absorvância máxima do óleo natural a um comprimento de onda relacionado aos picos mais proeminentes, dentre os indicados por Ferri (1979). Assim, para o  $\beta$ -caroteno os picos foram a 421, 445 e 473 nm e, para a clorofila a 670 nm.

### **6.1.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO**

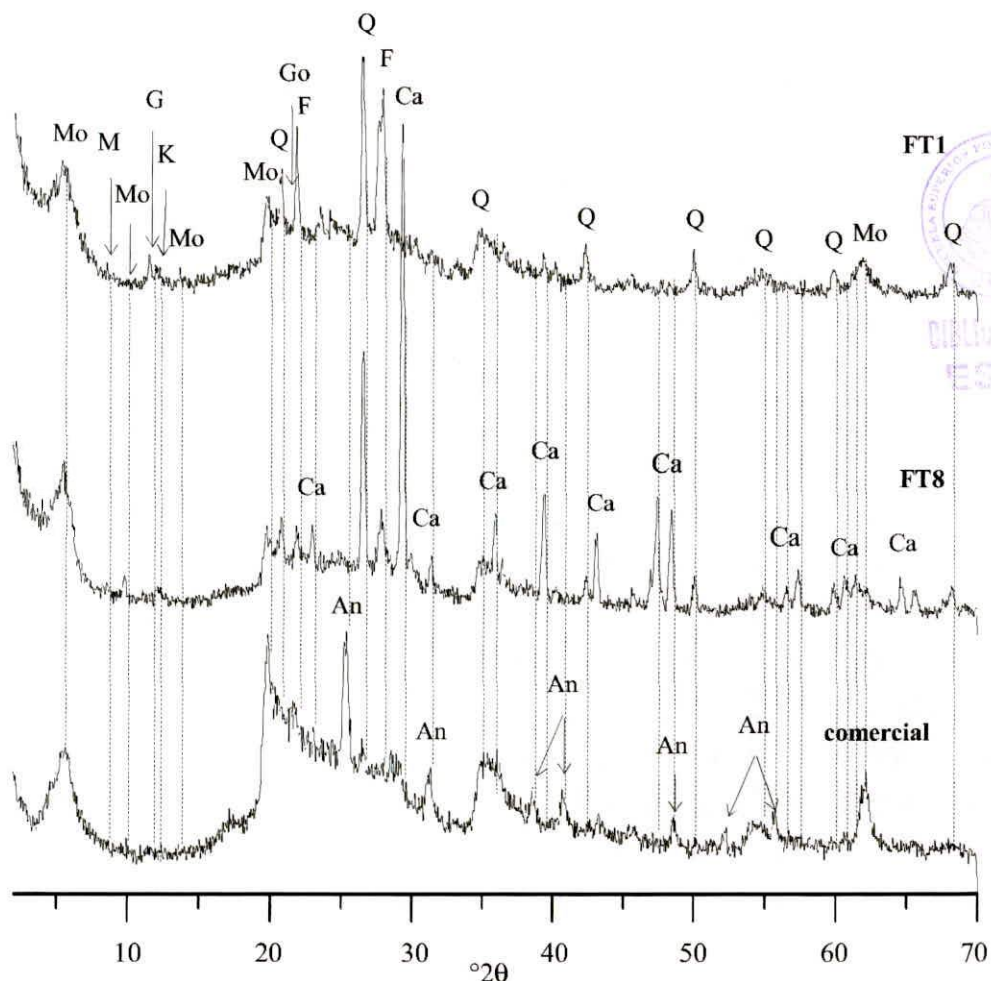
A Tabela 6.1 mostra a distribuição granulométrica das duas amostras naturais. A amostra FT1 apresenta a maior porcentagem da fração argila (> 50 %), enquanto que foi de 44 % para a amostra FT8. As altas porcentagens de silte nas duas amostras são devido à presença de aglomerados de partículas da fração argila (Morales-Carrera *et al.* 2008a).



**Tabela 6.1-** Distribuição granulométrica das duas amostras naturais.

| Unidade litológica | Amostra | Argila (%) | Silte (%) | Areia (%) |
|--------------------|---------|------------|-----------|-----------|
| Formação Tosagua   | FT1     | 51,11      | 47,36     | 1,53      |
|                    | FT8     | 44,15      | 50,22     | 5,63      |

Os difratogramas de raios X das amostras orientadas (Figura 6.1) indicaram a presença de montmorilonita como argilomineral predominante, com um pico em torno a 16 Å. Observa-se também argilominerais de mica e caulinita. Minerais não argilosos quartzo, feldspato estão presentes nas duas amostras, assim como traços de gipsita. A calcita está presente na amostra FT8.

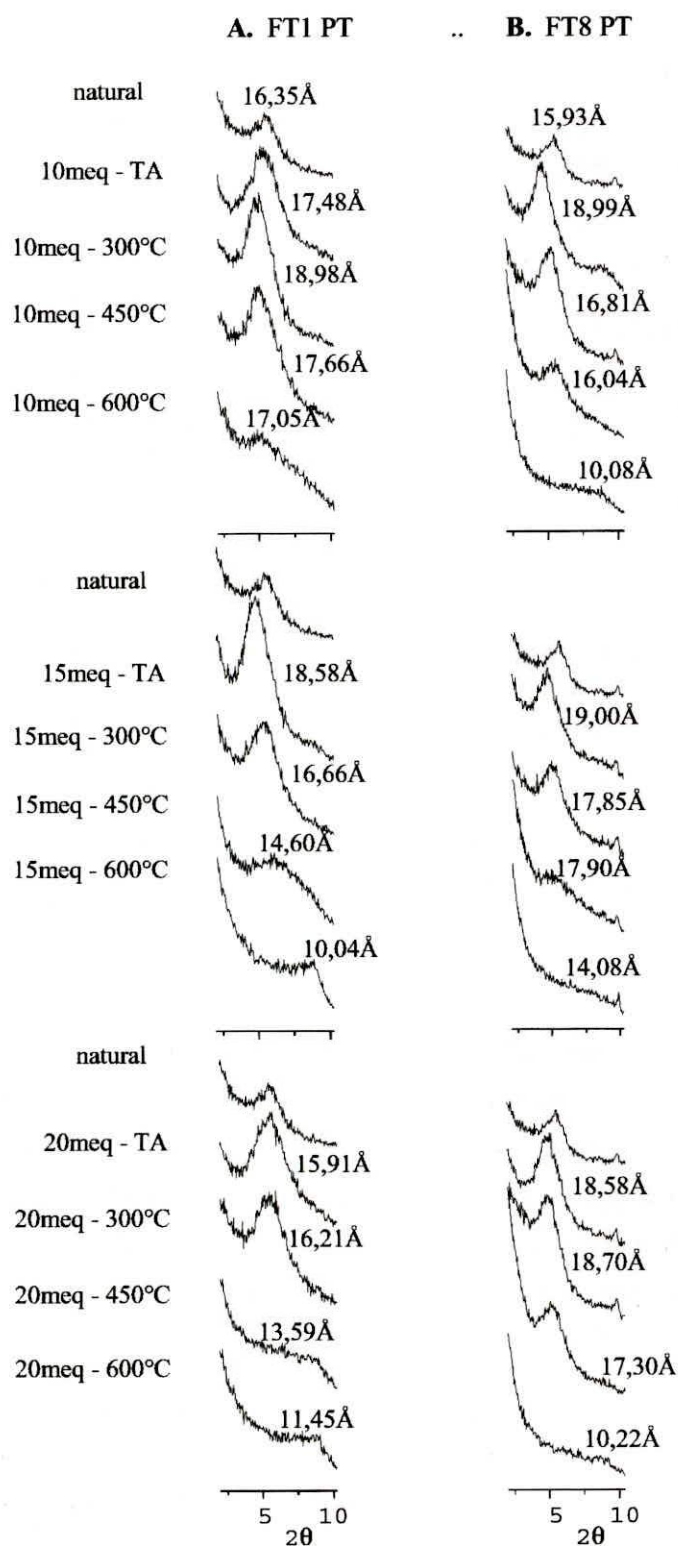


**Figura 6.1-** Difratogramas de raios X (Cu K $\alpha$ ) das amostras equatorianas naturais FT1 e FT8 e da argila comercial. Mo: montmorilonita, M: mica, G: gipsita K: caulinita, An: anidrita, Q: quartzo, Go: goethita, F: feldspato e Ca: calcita.

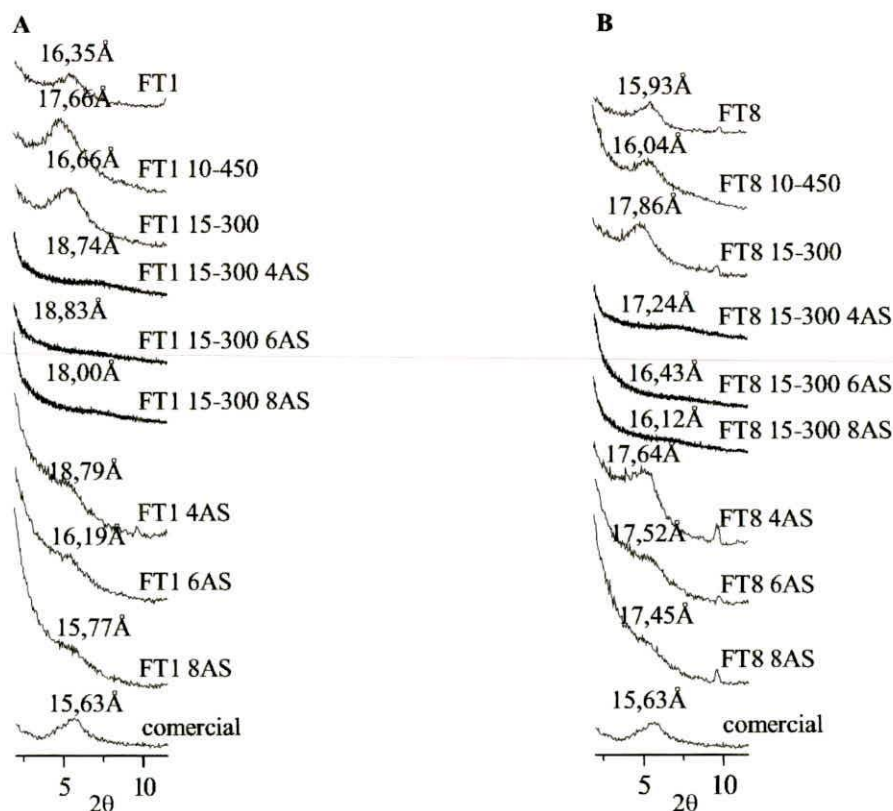
Ao comparar a mineralogia da argila comercial com as das amostras FT1 e FT8, pode-se verificar que são similares, porém, caulinita, quartzo, feldspato, calcita e gipsita das duas amostras estudadas, aparecem na argila comercial somente como traços. A exceção é a presença de anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) na argila comercial. A semelhança da mineralogia das amostras naturais com a argila ativada comercial permite prever o potencial que possuem as argilas equatorianas para sua aplicação no descoloramento de óleo.

Os difratogramas das duas amostras naturais indicaram a presença da montmorilonita cálcica com valores de espaçamento interplanar basal ( $d_{001}$ ) de 16,3 Å para FT1 e de 15,9 Å para FT8. Após pilarização, estes valores variam entre 15,9 até 19,0 Å. O aumento no valor  $d_{001}$  evidencia que ocorreu a expansão da estrutura cristalina da montmorilonita devido à introdução do íon  $\text{Al}_{13}$ . Após calcinação das amostras pilarizadas a 300 °C,  $d_{001}$  reduz até 2,2 Å do valor quando expandidas. A 450 °C começa o colapso da estrutura cristalina da montmorilonita nas amostras pilarizadas com 15 e 20 meq de  $\text{Al g}^{-1}$  de argila. Na maior parte das amostras calcinadas a 600 °C dificilmente é possível identificar picos, pois aparecem bandas onde existia o pico da montmorilonita, indicando que ocorreu o colapso total da sua estrutura cristalina. Em geral, manteve-se a estabilidade térmica até 450 °C nas amostras pilarizadas com 10 e 15 meq de  $\text{Al g}^{-1}$  de argila, ou seja, ainda é possível encontrar picos definidos da montmorilonita. De acordo com estes resultados, como é mostrado nas Figuras 6.2 e 6.3, foram selecionadas as amostras pilarizadas com 10 e 15 meq  $\text{Al g}^{-1}$  argila, que foram calcinadas, respectivamente, a 450 e 300 °C. Estas amostras pilarizadas foram ativadas com 4, 6 e 8 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . As características destas amostras pilarizadas e das pilarizadas e ativadas foram comparadas com as amostras naturais e com as ativadas com 4, 6 e 8 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Morales-Carrera *et al.* 2008b). Os difratogramas da Figura 6.3, obtidos nas amostras naturais permitem observar a expansão e o colapso que ocorre com a estrutura cristalina da montmorilonita após os diferentes tratamentos de pilarização e ativação (Morales-Carrera *et al.* 2008b). Um aumento acentuado da distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) com a lixiviação com a solução 4 N de ácido sulfúrico foi observado. Entretanto com soluções de ácido mais concentradas não ocorreram alterações consideráveis nas distâncias interplanares  $d_{001}$  nas amostras FT1. Na amostra FT8 ocorreu um aumento de 1,5 Å neste parâmetro. Assim, a eliminação dos agentes cimentantes parece ter contribuído para o enfraquecimento das interações intercamadas pela troca parcial dos cátions interlamelares, ocorrendo praticamente o colapso da estrutura da montmorilonita nas amostras ativadas com 8 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .





**Figura 6.2-** Mudanças na estrutura cristalina da montmorilonita das amostras FT1 (A) e FT8 (B), antes e após pilarização, segundo a variação meq de Al/g de argila e a temperatura. TA: temperatura ambiente



**Figura 6.3-** Modificações ocorridas na estrutura da montmorilonita nas amostras FT1 (A) e FT8 (B) após ensaios de pilarização e ativação ácida (Morales-Carrera *et al.* 2008b) em relação às amostras naturais e a argila comercial. AS: ácido sulfúrico.

Após pilarização das amostras FT1 e FT8 naturais, em geral, teve-se um acréscimo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em relação às amostras naturais, os teores de CaO e MgO diminuíram em pouca proporção, enquanto que os outros óxidos tiveram pequenas variações nos seus teores (Tabela 6.2). Sendo que, a solução pilarizante é formada também por sódio, os teores de  $\text{Na}_2\text{O}$  tiveram um pequeno acréscimo e, possivelmente, também podem estar contidos nas intercamladas. O aumento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é compatível com o observado nos difratogramas de raios X, isto é, houve a introdução do íon  $\text{Al}_{13}$  na estrutura cristalina da montmorilonita.

Reações de troca iônica de argilas montmoriloníticas com polioxications de alumínio (ou com outros reagentes pilarizantes) substituem os cátions (Na, K, Mg, Ca) compensadores de cargas sem alterar o arranjo face-a-face das camadas de silicato (Ocelli 1988). Isto parece que não ocorre completamente nas amostras equatorianas pilarizadas, assim como pode ser observado na Tabela 6.2 e Figura 6.4, que não apresentam mudanças importantes nos teores dos óxidos de Na, K, Mg e Ca em relação às amostras naturais. Portanto, este fato deve ter influenciado negativamente em alguns casos em que a pilarização não ocorreu como se esperava, conseqüentemente, isto afetou os valores obtidos de densidade, superfície específica e porosidade. Comparando as amostras pilarizadas com as naturais,



$\text{SiO}_2$  decresce relativamente com a incorporação de  $\text{Al}_{13}$ . Após ativação ácida este óxido é incrementado em todos os casos, em relação às amostras naturais e pilarizadas. Este incremento foi relativo à lixiviação dos outros óxidos.

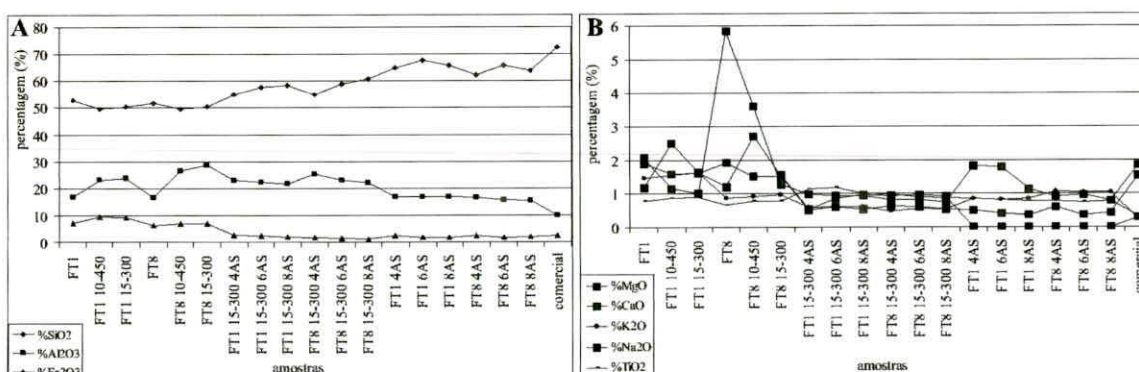
Após ativação ácida das amostras pilarizadas, a composição química indica um importante decréscimo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , isto é, entre 62 e 70 % na amostra FT1 e, entre 72 e 83 % na amostra FT8, com o incremento da concentração do ácido. Os teores de  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  também decresceram em relação às amostras pilarizadas, nessa ordem, tal como menciona Grim (1962).

Para os ensaios de ativação ácida, a Tabela 6.2 e Figura 6.4 mostram que o ataque do material bentonítico com as soluções de ácido sulfúrico lixivia moderadamente o alumínio e esta lixiviação cresce suavemente quando a concentração do ácido cresce de 4 N para 8 N. A lixiviação de Fe, Mg, Ca, K e Na é extensa e proporcionalmente a quantidade de sílica cresce para satisfazer a condição percentual. Na amostra FT8 ativada, mais de 83 % de  $\text{CaO}$  foi dissolvido, enquanto que, para a amostra FT1, a lixiviação foi menos eficiente.

**Tabela 6.2-** Composição química das amostras naturais, pilarizadas, pilarizadas e ativadas e, ativadas, além da argila comercial. AS: ácido sulfúrico.

| Ensaio                       | Amostra        | % | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{MgO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{TiO}_2$ | LOI   |
|------------------------------|----------------|---|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|----------------------|-----------------------|----------------|-------|
|                              | FT1            |   | 52,93          | 17,05                   | 7,35                    | 1,90         | 2,07         | 1,47                 | 1,18                  | 0,76           | 14,93 |
| Pilarização                  | FT1 10-450     |   | 49,63          | 23,39                   | 9,68                    | 1,59         | 1,16         | 1,56                 | 2,50                  | 0,87           | 9,22  |
|                              | FT1 15-300     |   | 50,33          | 23,98                   | 9,28                    | 1,61         | 1,00         | 1,64                 | 1,63                  | 0,88           | 9,31  |
|                              | FT8            |   | 51,52          | 16,72                   | 6,39                    | 1,93         | 5,83         | 0,86                 | 1,19                  | 0,66           | 14,66 |
| Pilarização                  | FT8 10-450     |   | 49,63          | 26,51                   | 7,01                    | 1,51         | 3,59         | 0,91                 | 2,72                  | 0,76           | 7,09  |
|                              | FT8 15-300     |   | 50,33          | 28,73                   | 7,07                    | 1,51         | 1,27         | 0,96                 | 1,55                  | 0,77           | 7,54  |
| Pilarização e Ativação Ácida | FT1 15-300 4AS |   | 55,06          | 22,83                   | 2,79                    | 0,51         | 0,99         | 0,57                 | 0,53                  | 1,14           | 15,55 |
|                              | FT1 15-300 6AS |   | 57,70          | 22,22                   | 2,31                    | 0,61         | 0,94         | 0,59                 | 0,84                  | 1,17           | 13,60 |
|                              | FT1 15-300 8AS |   | 58,21          | 21,63                   | 2,23                    | 0,52         | 0,93         | 0,59                 | 0,96                  | 1,00           | 13,91 |
|                              | FT8 15-300 4AS |   | 54,84          | 25,38                   | 1,82                    | 0,62         | 0,82         | 0,49                 | 0,93                  | 0,99           | 14,08 |
|                              | FT8 15-300 6AS |   | 59,01          | 22,80                   | 1,44                    | 0,61         | 0,81         | 0,56                 | 0,97                  | 0,88           | 12,9  |
|                              | FT8 15-300 8AS |   | 60,58          | 21,99                   | 1,10                    | 0,52         | 0,74         | 0,54                 | 0,92                  | 0,87           | 12,72 |
| Ativação Ácida               | FT1 4AS        |   | 64,96          | 17,02                   | 2,36                    | 0,50         | 1,83         | 0,83                 | <0,10                 | 0,83           | 11,64 |
|                              | FT1 6AS        |   | 67,71          | 16,86                   | 1,85                    | 0,40         | 1,80         | 0,82                 | <0,10                 | 0,82           | 9,73  |
|                              | FT1 8AS        |   | 65,75          | 16,76                   | 1,81                    | 0,35         | 1,14         | 0,83                 | <0,10                 | 0,78           | 12,57 |
|                              | FT8 4AS        |   | 62,29          | 16,54                   | 2,55                    | 0,61         | 0,91         | 1,05                 | <0,10                 | 0,77           | 15,26 |
|                              | FT8 6AS        |   | 65,73          | 15,75                   | 1,74                    | 0,35         | 0,96         | 1,04                 | <0,10                 | 0,74           | 13,69 |
|                              | FT8 8AS        |   | 63,72          | 15,36                   | 2,07                    | 0,43         | 0,80         | 1,03                 | <0,10                 | 0,78           | 15,81 |
|                              | comercial      |   | 72,59          | 9,85                    | 2,33                    | 1,54         | 1,86         | 0,24                 | 0,29                  | 0,34           | 10,91 |

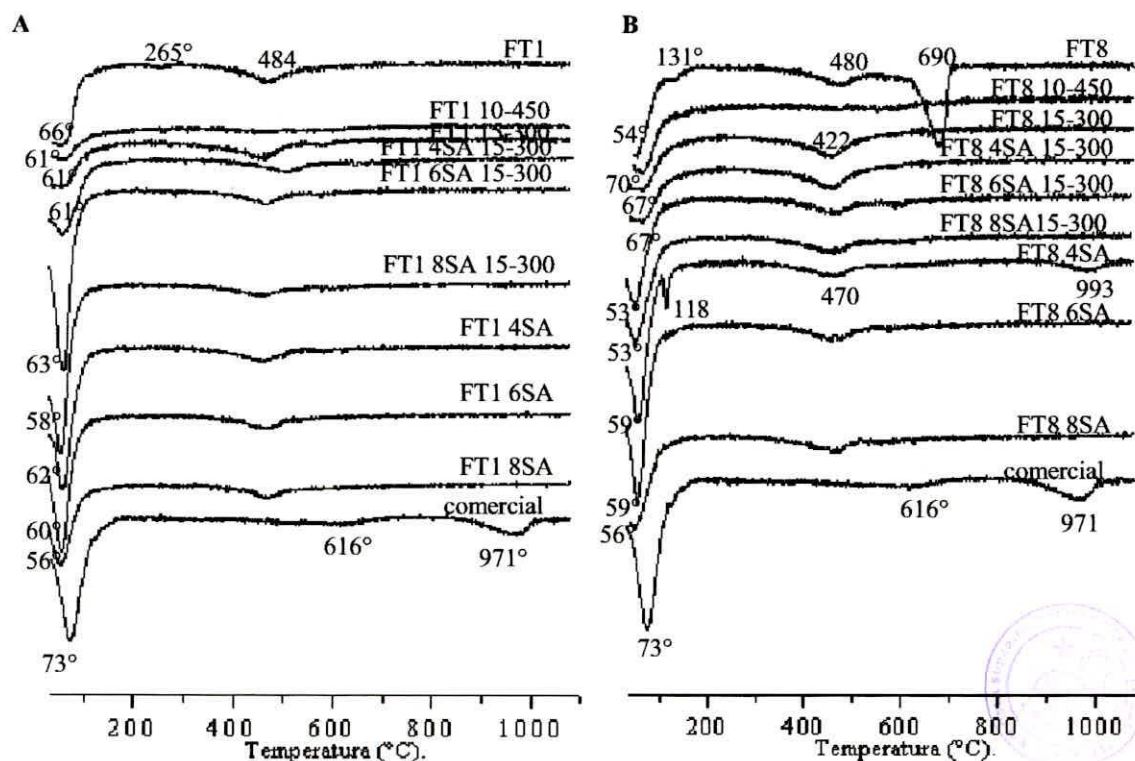
A composição química da argila comercial mostrou elevada percentagem de  $\text{SiO}_2$  e menores percentagens de  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{TiO}_2$ , quando comparadas com as amostras equatorianas ativadas. Essas variações podem refletir as diferenças mineralógicas observadas nos difratogramas indicados nas Figuras 6.1 e 6.3, como a presença de micas, feldspatos, nas amostras equatorianas.



**Figura 6.4-** Composição química das amostras FT1 e FT8 naturais, pilarizadas, pilarizadas e ativadas, e, da argila comercial. A: %  $\text{SiO}_2$ , %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; B: %  $\text{MgO}$ , %  $\text{CaO}$ , %  $\text{K}_2\text{O}$ , %  $\text{Na}_2\text{O}$  e %  $\text{TiO}_2$ .

As curvas termodiferenciais das amostras FT1 e FT8 naturais e pilarizadas (Figura 6.5) apresentam picos endotérmicos típicos da montmorilonita. Assim, os picos entre 53 e 265 °C indicam a perda de água adsorvida na montmorilonita. Os picos entre 422 e 690 °C indicam a perda das hidroxilas da montmorilonita. Os picos em torno a 480 °C também representam a presença de caulinita. De acordo com Grim (1953), a montmorilonita com Fe e Mg substituindo Al no sítio octaédrico mostra um pico endotérmico entre 450 e 500 °C e outro, ao redor de 700 °C. O pico a 690 °C na amostra FT8 indica a presença de carbonatos (Mackenzie 1957). Após os tratamentos de pilarização e ativação, em geral, não se observam maiores mudanças nestes picos, porém existem certos deslocamentos na posição dos picos. O pico dos carbonatos desaparece após esses tratamentos. A argila comercial também indica picos endotérmicos típicos da montmorilonita mais pura.





**Figura 6.5-** Curvas termodiferenciais (DTA) para as amostras FT1 (A) e FT8 (B), naturais, pilarizadas, pilarizadas e ativadas e, ativadas e, para a argila comercial. AS: ácido sulfúrico.

A Tabela 6.3 e a Figura 6.6 indicam os valores de densidade, superfície específica e porosidade das amostras equatorianas, após ensaios de pilarização e ativação ácida, junto com os da argila comercial. Após pilarização das amostras FT1 e FT8 não aconteceram mudanças significativas na densidade, nem na porosidade, já a superfície específica, diminui significamente. Isto poderia estar relacionado com a não formação de pilares isolados, mas sim de aglomerados de modo a obliterar o espaçamento entre camadas, quando da adição das amostras secas e em forma de pó à solução pilarizante, resultando na pilarização deficiente, ou na não pilarização dessas amostras.

Visando obter acidez de Brönsted e maior reatividade no material, necessária para adsorção eficiente de cátions corantes realizou-se o tratamento das argilas pilarizadas com soluções de ácido sulfúrico como realizado antes da intercalação. Após ativação destas mesmas amostras pilarizadas, a densidade diminuiu, enquanto aumentaram a superfície específica e a porosidade. O maior valor da amostra FT1 ativada com 4 N  $H_2SO_4$  após pilarizada, atingiu  $85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Já na amostra FT8 ativada com 6 e 8 N  $H_2SO_4$  após pilarizada, obtiveram-se valores de 111 e  $122 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente, bem próximos da argila comercial que é de  $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . É interessante observar que para a amostra FT1 o maior valor de área superficial foi obtido após tratamento com a solução ácida mais diluída. Já foi observado que esta área aumenta com a lixiviação ácida até um limite característico que depende da

argila tratada e depois esta decresce com a intensificação do tratamento ácido (Dombrowsky & Henderson 1997). Para a amostra FT8 o aumento do volume de poros, área superficial específica e conseqüente redução de densidade ocorreram quando a ativação ácida foi intensificada com o uso de soluções mais concentradas.

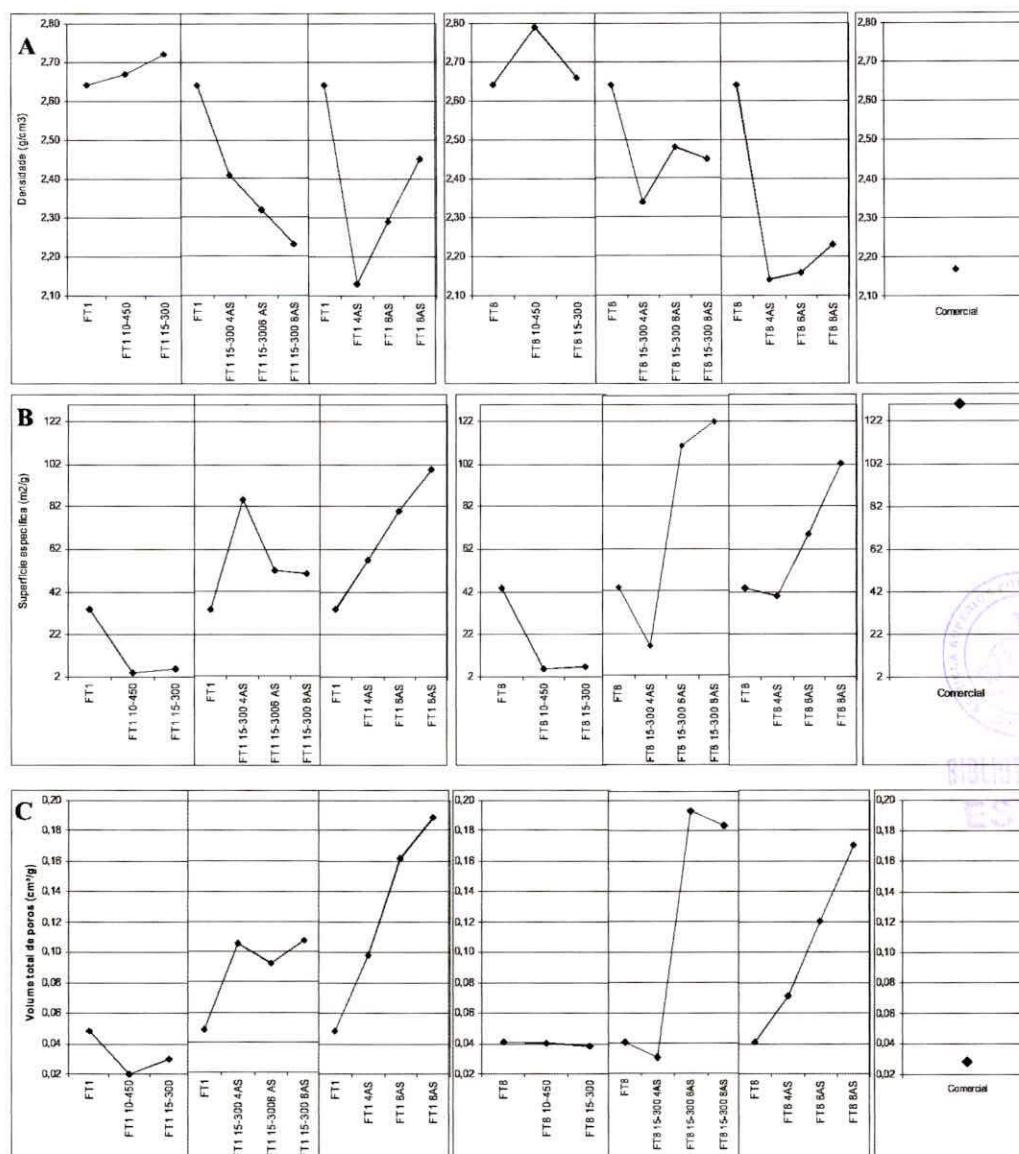
**Tabela 6.3-** Valores de densidade, superfície específica e volume total de poros para as amostras FT1 e FT8 naturais, pilarizadas, pilarizadas e ativadas e ativadas, e também para a argila comercial. AS: ácido sulfúrico.

| Ensaio                       | Amostra        | Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) | Superfície específica (m <sup>2</sup> /g) | Volume total de poros (cm <sup>3</sup> /g) |
|------------------------------|----------------|--------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|
|                              | FT1            | 2,64                           | 33,70                                     | 0,0482                                     |
| Pilarização                  | FT1 10-450     | 2,67                           | 3,79                                      | 0,0197                                     |
|                              | FT1 15-300     | 2,72                           | 5,93                                      | 0,0301                                     |
|                              | FT8            | 2,64                           | 43,89                                     | 0,0407                                     |
| Pilarização                  | FT8 10-450     | 2,79                           | 5,76                                      | 0,0404                                     |
|                              | FT8 15-300     | 2,66                           | 6,56                                      | 0,0383                                     |
| Pilarização e Ativação Ácida | FT1 15-300 4AS | 2,41                           | 85,36                                     | 0,1056                                     |
|                              | FT1 15-300 6AS | 2,32                           | 52,05                                     | 0,0919                                     |
|                              | FT1 15-300 8AS | 2,23                           | 50,46                                     | 0,1075                                     |
|                              | FT8 15-300 4AS | 2,34                           | 16,08                                     | 0,0306                                     |
|                              | FT8 15-300 6AS | 2,48                           | 110,80                                    | 0,1931                                     |
|                              | FT8 15-300 8AS | 2,45                           | 122,20                                    | 0,1834                                     |
| Ativação Ácida               | FT1 4AS        | 2,13                           | 56,82                                     | 0,0979                                     |
|                              | FT1 6AS        | 2,29                           | 79,71                                     | 0,1621                                     |
|                              | FT1 8AS        | 2,45                           | 99,72                                     | 0,1891                                     |
|                              | FT8 4AS        | 2,14                           | 39,84                                     | 0,0713                                     |
|                              | FT8 6AS        | 2,16                           | 69,25                                     | 0,1205                                     |
|                              | FT8 8AS        | 2,23                           | 102,40                                    | 0,1705                                     |
|                              | Comercial      | 2,17                           | 129,80                                    | 0,0288                                     |

Nas amostras FT1 e FT8 ativadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a densidade atingiu valores menores do que as amostras ativadas após pilarização, enquanto que os valores de porosidade são os maiores. Em relação à superfície específica, nas amostras ativadas os maiores valores foram obtidos com 8 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sendo de 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para FT1 e de 102 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para FT8. A limpeza da superfície dos cristais pelo ataque do ácido sulfúrico, pela eliminação das impurezas orgânicas e inorgânicas desobstrui os poros abertos o que implica em aumento do volume de poros com conseqüente aumento do volume real, diminuição da densidade das partículas e aumento da área superficial específica como pode ser visto pelo comportamento geral dos dados tabelados.



A área superficial específica e o volume de poros apresentaram crescimento em geral quando soluções ácidas mais concentradas são usadas, entretanto o valor mínimo da área superficial específica de  $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (determinada pelo método de BET), preconizada pela literatura não foi alcançada (Díaz & Santos 2001). Não existe diferença de comportamento acentuada das amostras naturais FT1 e FT8 frente às ativações ácidas



**Figura 6.6-** Valores de densidade (A), superfície específica (B) e volume total de poros (C) para as amostras FT1 e FT8 naturais, pilarizadas, pilarizadas e ativadas e, ativadas, além da argila comercial.

Os resultados de descoloramento do óleo (Tabela 6.4 e Figura 6.7), com as amostras naturais FT1 e FT8, mostram uma remoção de  $\beta$ -caroteno em torno de 12 %, em que nenhuma clorofila foi adsorvida. Para as amostras somente pilarizadas, estas apresentaram valores mais baixos do que 12 % para o  $\beta$ -caroteno e nulos para clorofila. Na remoção de  $\beta$ -caroteno, as amostras ativadas com soluções 6 e 8 N de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  atingiram os valores máximos, entre 79 e 93 % para FT1 e 75 e 86 % para FT8. A

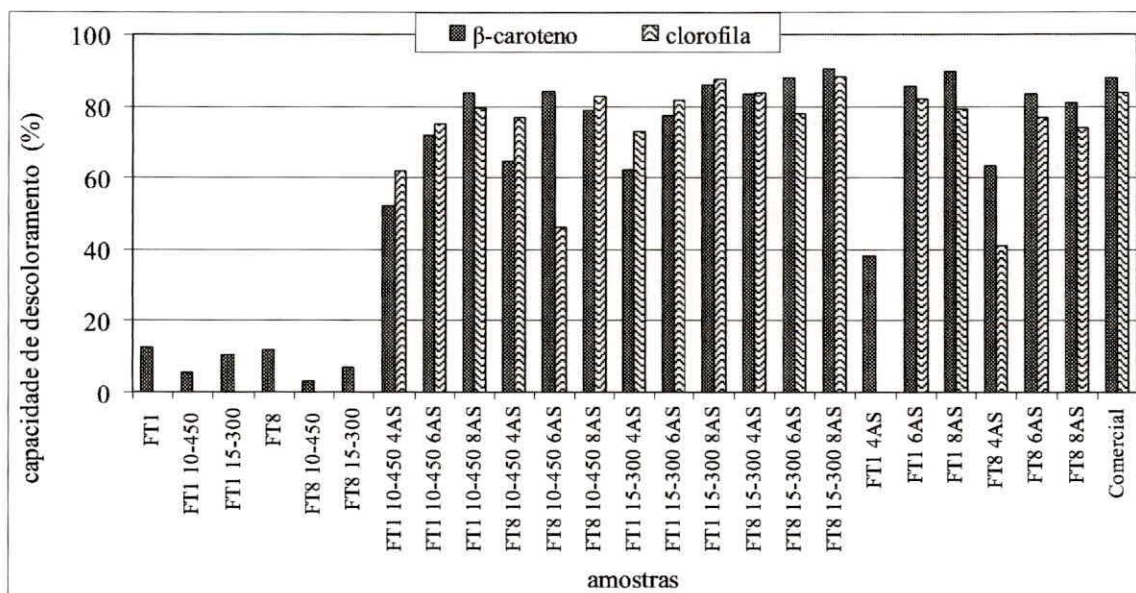
clorofila foi removida mais eficientemente com as amostras ativadas com solução 6 N de  $H_2SO_4$ , resultando em remoção de 82 % para FT1a e 77 % para FT8. Entretanto, com as amostras ativadas após pilarizadas foram atingidos valores de remoção de  $\beta$ -caroteno entre 39 e 92 % e entre 46 e 88 % para a clorofila, porém nas amostras pilarizadas com 15 meq a 300 °C e logo ativadas com solução 8 N de  $H_2SO_4$  atingiram-se os maiores valores. Assim, na remoção de  $\beta$ -caroteno obtiveram-se valores entre 78 e 86 % com FT1 15 meq  $g^{-1}$ -300 °C solução 8 N de  $H_2SO_4$  e, entre 84 e 92 % com FT8 15 meq  $g^{-1}$ -300 °C solução 8 N de  $H_2SO_4$ . Na remoção da clorofila, obtiveram-se 88 % com ambas as amostras.

Os valores de descoloramento da argila comercial para o caroteno e a clorofila são similares aos obtidos com as amostras ativadas, porém um pouco menores que os obtidos com as amostras ativadas após pilarizadas.

**Tabela 6.4-** Capacidade de descoloramento do óleo de soja usando as amostras equatorianas naturais, pilarizadas, pilarizadas e ativadas e, ativadas, além da argila comercial, baseada na adsorção de  $\beta$ -caroteno e clorofila. AS: ácido sulfúrico.

| Ensaio                       | Amostra        | Capacidade de descoloramento (%) |        |        |           |
|------------------------------|----------------|----------------------------------|--------|--------|-----------|
|                              |                | $\beta$ -caroteno                |        |        | clorofila |
|                              |                | 421 nm                           | 445 nm | 473 nm | 670 nm    |
| Pilarização                  | FT1            | 12,47                            | 12,56  | 12,78  | -64,33    |
|                              | FT1 10-450     | 5,73                             | 5,63   | 5,87   | -92,01    |
|                              | FT1 15-300     | 9,31                             | 10,54  | 11,41  | -84,87    |
| Pilarização                  | FT8            | 11,10                            | 11,76  | 11,45  | -68,05    |
|                              | FT8 10-450     | 3,59                             | 3,07   | 3,32   | -82,53    |
|                              | FT8 15-300     | 6,06                             | 7,08   | 7,79   | -81,36    |
| Pilarização e Ativação Ácida | FT1 10-450 4AS | 39,14                            | 52,21  | 53,95  | 61,65     |
|                              | FT1 10-450 6AS | 59,99                            | 71,92  | 74,14  | 75,14     |
|                              | FT1 10-450 8AS | 76,76                            | 83,74  | 86,20  | 79,55     |
|                              | FT8 10-450 4AS | 56,72                            | 64,68  | 66,98  | 76,88     |
|                              | FT8 10-450 6AS | 72,80                            | 84,18  | 86,58  | 46,04     |
|                              | FT8 10-450 8AS | 72,30                            | 78,78  | 81,65  | 82,52     |
|                              | FT1 15-300 4AS | 50,64                            | 62,30  | 63,74  | 72,97     |
|                              | FT1 15-300 6AS | 66,69                            | 77,58  | 79,53  | 81,54     |
|                              | FT1 15-300 8AS | 78,05                            | 85,75  | 87,59  | 87,58     |
|                              | FT8 15-300 4AS | 74,33                            | 83,28  | 85,14  | 83,83     |
|                              | FT8 15-300 6AS | 75,61                            | 87,86  | 88,56  | 77,80     |
|                              | FT8 15-300 8AS | 83,63                            | 90,35  | 92,05  | 88,18     |
| Ativação Ácida               | FT1 4AS        | 35,63                            | 38,06  | 39,26  | -0,76     |
|                              | FT1 6AS        | 78,87                            | 85,32  | 87,52  | 82,01     |
|                              | FT1 8AS        | 82,15                            | 89,74  | 92,70  | 79,24     |
|                              | FT8 4AS        | 58,73                            | 63,36  | 65,03  | 40,99     |
|                              | FT8 6AS        | 76,68                            | 83,22  | 85,81  | 76,68     |
|                              | FT8 8AS        | 74,9                             | 80,76  | 83,36  | 73,79     |
|                              | Comercial      | 80,66                            | 87,69  | 89,43  | 83,82     |





**Figura 6.7-** Capacidade de descoloramento das amostras FT1 e FT8 naturais, pilarizadas, pilarizadas e ativadas, ativadas e, da argila comercial baseado na adsorção de  $\beta$ -caroteno a 445 nm e clorofila a 670 nm.

### 6.1.5- CONCLUSÕES

As duas amostras equatorianas, FT1 e FT8, são formadas por bentonitas, sendo o argilomineral predominante a montmorilonita cálcica. Isto permitiu identificar potencial destas argilas no descoloramento de óleo vegetal após ativação ácida.

Após pilarização destas amostras, o íon  $Al_{13}$  foi introduzido na estrutura cristalina da montmorilonita, isto foi evidenciado pelo aumento do espaçamento basal interplanar a valores entre 16 e 19 Å, assim como pelo incremento dos teores de  $Al_2O_3$ . Entretanto, a diminuição dos valores de superfície específica e de porosidade após pilarização sugere que não ocorreu a formação de pilares, mas sim de aglomerados quando da adição das amostras, secas e em forma de pó, à solução pilarizante, não ocorrendo, portanto, a completa troca dos íons intercambiada pelo  $Al_{13}$ . A diminuição dos valores de superfície específica e de porosidade após pilarização podem ser o resultado da aglomeração das partículas de argila durante a adição das amostras, secas e em forma de pó, à solução pilarizante, evitando por tanto, a completa troca dos íons intercambiada pelo  $Al_{13}$ . Porém, a estabilidade térmica manteve-se até 450 °C, e a maior incorporação do íon  $Al_{13}$  ocorreu na relação 15 meq de  $Al\ g^{-1}$  de argila.

Após ativação ácida das amostras pilarizadas e das naturais, foram removidos Ca, Mg, K, Na, Fe e Al, em relação às amostras pilarizadas e naturais, respectivamente. Esta modificação é refletida no incremento dos valores de superfície específica e porosidade, assim como no decréscimo da densidade.

No descoloramento do óleo de soja com as amostras naturais, obteve-se uma menor diminuição de  $\beta$ -caroteno e o incremento da clorofila. As amostras pilarizadas conseguiram remover até 11 % dos pigmentos. Já com as amostras ativadas com 8 N  $H_2SO_4$  logo após serem pilarizadas com 15 meq de  $Al\ g^{-1}$  de argila e calcinadas a 300 °C obtiveram-se os maiores valores dos ensaios de descoloramento. As amostras ativadas com 6 e 8 N  $H_2SO_4$  também foram eficientes no descoloramento. Estes resultados indicam que a eficiência das amostras no descoloramento é relacionada com a ativação ácida e, portanto, com o incremento da superfície específica e com a porosidade.

Os baixos resultados obtidos no descoloramento com as amostras pilarizadas podem estar diretamente relacionados a não formação de pilares não permitindo o incremento da superfície específica e da porosidade, que são fundamentais no descoloramento além da presença de outras impurezas que limitaram a intercalação do íon  $Al_{13}$ , além da influência da presença de outros minerais não argilosos.

As amostras ativadas após pilarizadas e as ativadas a partir de amostras naturais, embora não contém somente montmorilonita, mostraram-se eficientes na remoção dos pigmentos  $\beta$ -caroteno e clorofila contidos no óleo de soja, seguindo esta ordem, inclusive, melhor do que a argila comercial.

A maior remoção dos corantes pelas amostras ativadas após pilarizadas pode ser atribuída aos sítios ácidos de Brønsted criados na superfície da alumina dos pilares além daqueles originados da protonação dos cantos e faces dos cristalitos provenientes da ativação ácida após pilarização.

O comportamento das argilas bentoníticas frente às modificações estruturais pelos tratamentos de lixiviação ou ativação ácida, intercalação e pilarização não é simples e dificilmente podem ser feitas generalizações de tratamentos para qualquer bentonita. As respostas aos tratamentos dependem das quantidades e natureza dos argilominerais e dos contaminantes. Tratamentos devem ser estabelecidos para cada lote de material específico com pouca generalização.

A eficiência das amostras de argila bentonítica do Equador no descoloramento do óleo de soja pode ser melhorada em futuros ensaios de pilarização, ativação ácida e descoloramento, pela modificação das diferentes variáveis envolvidas, tais como, granulometria das amostras, tempo de envelhecimento da solução pilarizante, relações  $Al/argila$ , amostra/ácido e óleo/amostra, além das concentrações de  $Al$  e do ácido e da temperatura e do tempo de duração dos ensaios.

#### **6.1.6- AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem a contribuição financeira do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e a colaboração técnica dos laboratórios dos Departamentos de Geologia, Química e Metalurgia da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Nossos agradecimentos também ao Centro de Investigación Científica y Tecnológica (CICYT), da



Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra e ao Componente 6 do Programa VLIR/ESPOL da Escuela Superior Politécnica del Litoral, do Equador, pela assistência nos trabalhos de campo e, finalmente à Empresa LA FABRIL S. A. pelo fornecimento da argila comercial e o óleo de soja natural.





## CAPÍTULO 7

### CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

---

A fabricação de objetos cerâmicos de maneira artesanal tendo as argilas como matéria prima, pode ser considerada a sua aplicação mais antiga e que ainda continua existindo. Com o avanço das pesquisas, da tecnologia e do conhecimento das propriedades das argilas, estas ganharam, cada vez mais, novos e promissores campos de aplicação. Assim sendo, as argilas bentoníticas bastante usadas em perfuração de poços de petróleo, na fabricação de produtos químicos, como aglomerante de areias e minérios, entre outras aplicações tradicionais, atualmente, a modificação das argilas através do seu tratamento com ácidos e íons metálicos, é bastante estudada. Estes tratamentos procuram o seu uso cada vez mais eficiente em aplicações tecnologicamente mais avançadas, tal como em processos catalíticos e de adsorção. Desta maneira, o tratamento de ativação ácida e a pilarização de argilas bentoníticas vêm sendo bastante estudados desde o início do século XX, porém, com modificações de algumas variáveis envolvidas nos tratamentos.

Este trabalho visou inicialmente conhecer as principais características físicas, mineralógicas e químicas das argilas da Península de Santa Elena, no Equador, sendo identificadas como argilas bentoníticas cálcicas. Como consequência desta caracterização, a procura de aplicações tecnologicamente mais avançadas encaminhou a pesquisa para o descoloramento de óleo de soja, por ser esta uma grande área de aplicação no Equador de argilas bentoníticas ativadas. Ressalta-se, porém que neste país, somente argilas importadas são utilizadas para este fim. Desta forma, as ocorrências deste recurso mineral que podem ser consideradas abundantes no Equador, principalmente na Península de Santa Elena, são escassamente aproveitadas e subutilizadas.

Portanto, ensaios de ativação ácida com  $H_2SO_4$  e  $HCl$  e, de pilarização com o íon  $Al_{13}$ , assim como ativação ácida após pilarização, permitiram testar a eficiência destas argilas no descoloramento de óleo soja. Assim também, os resultados obtidos foram comparados com uma argila comercial bastante usada no refino de óleos, no Equador.

É importante salientar alguns aspectos notáveis encontrados no desenvolvimento desta pesquisa que são mencionados a seguir:

A mineralogia das argilas da península de Santa Elena inclui como espécie de argilomineral predominante a montmorilonita cálcica, com presença de outros argilominerais como mica e caulinita, além de outros minerais não argilosos como quartzo, feldspato, gipsita, goethita, e em alguns casos a calcita encontra-se em proporções importantes.

As amostras coletadas no Grupo Ancón, nas proximidades do povoado de Ancón, apresentam

importante proporção nas frações granulométricas silte e areia. Já nos arredores do povoado San Pablo, apesar dos depósitos serem pouco extensos, limitando sua locação a depósitos de piemonte e a paredes dos canais fluviais, as amostras desta unidade litológica apresentam maior proporção da fração argila. Entretanto, nestes locais, a exploração petrolífera é importante, o que atualmente dificultaria o uso destas argilas em outros campos de aplicação.

As amostras da Formação Progreso coletadas nos arredores do povoado San Antônio, são predominantemente constituídas por silte e areia, o que direciona o seu uso como material de construção e fabricação de tijolos, tal como vem sendo feito na atualidade.

Já as amostras coletadas na Formação Tosagua, em depósitos localizados no centro e mais ao norte da Península de Santa Elena, tal como indicam os mapas geológicos e a literatura referenciada, são predominantes em material argiloso. Assim, sendo, a pesquisa foi focalizada principalmente nas duas amostras com maior predominância em montmorilonita cálcica e na fração argila ( $< 2\mu\text{m}$ ). Estas amostras identificadas como FT1 e FT8, foram coletadas nos depósitos próximos aos povoados de Buenos Aires e Simon Bolívar, no centro e ao norte desta península, respectivamente.

No caso de interesse no aproveitamento deste recurso mineral, é importante mencionar que os depósitos onde foram coletadas estas duas amostras, são importantes tanto em extensão, quando em profundidade, porém deve ser feito um estudo detalhado para conhecer as suas reais dimensões. A amostra FT1 foi coletada no leito seco do rio Zapotal, com fácil acesso a partir da rodovia E40. Foi feita uma pesquisa geoeletrica até aproximadamente 30 m de profundidade, que indicou a continuidade da argila no depósito. A amostra FT8 foi coletada, praticamente, no centro de um morro com aproximadamente 30 m de altura por 1.000 Km de extensão em paralelo à rodovia E15. A pesquisa geoeletrica também indicou a continuação desta argila em profundidade por aproximadamente 30 m, que pode ser claramente observado na falésia localizada na frente ao depósito. A litologia destes depósitos indica a predominância de argila bentonítica, com presença de camadas e blocos intercalados de arenito e, veios de gipsita e de carbonatos.

Em relação aos ensaios de ativação, visando atingir aumento de superfície específica e de porosidade, além da redução dos íons intercama da, o uso de HCl mostrou-se ineficiente, enquanto que após uso de 6 e 8 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , estes objetivos foram atingidos.

Nos ensaios de descoloramento procurou-se remover principalmente os pigmentos  $\beta$ -caroteno e clorofila do óleo de soja, utilizando as amostras ativadas. As ativadas com 6 e 8 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mostraram resultados que permitem considerar as argilas equatorianas tão eficientes quanto a argila comercial.

Em relação os ensaios de pilarização, procurou-se o aumento da superfície específica e da porosidade à partir da introdução do íon  $\text{Al}^{13}$ , conseqüentemente esperava-se conseguir a expansão da estrutura cristalina da montmorilonita, formação de pilares de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas intercama das da montmorilonita e a estabilidade térmica destas argilas pilarizadas. Os resultados obtidos indicaram que



este tratamento não foi eficiente a pesar de utilizar metodologias recomendadas na literatura.

Os baixos valores de superfície específica e porosidade das amostras pilarizadas, resultaram em ineficiência destas amostras nos ensaios de descoloramento. Assim sendo, novos ensaios de ativação ácida foram testados com essas amostras pilarizadas. A ativação ácida com 8 N  $H_2SO_4$  das amostras pilarizadas, permitiu o aumento da superfície específica e da porosidade, e, como consequência disto, os ensaios de descoloramento mostraram maior remoção do  $\beta$ -caroteno e da clorofila contidos no óleo de soja, do que as amostras sem pilarizar e, inclusive, do que a argila comercial.

Baseado nos dados acima mencionados pode-se recomendar o uso das argilas bentoníticas equatorianas no descoloramento de óleo de soja, após serem submetidas a tratamentos de ativação ácida com  $H_2SO_4$ , seja a partir de amostras naturais ou de amostras pilarizadas.

A realização de novos testes de ativação ácida e pilarização visando continuar a pesquisa destas argilas bentoníticas equatorianas para aplicações em adsorção ou catálises, podem ser sugeridas, dando a devida importância às diferentes variáveis que são consideradas em cada um destes ensaios. Sendo as variáveis de ativação ácida: granulometria das amostras, relação amostra/ácido, tipo e concentração do ácido, temperatura e duração dos tratamentos. No caso da pilarização, as variáveis a considerar são: granulometria das amostras, relação íon pilarizante/massa de amostra, tipo de íons ou íons pilarizantes, uso de outros íons pilarizantes em conjunto com o íon  $Al_{13}$ , ativação previa ou posterior à pilarização. Os resultados a serem obtidos permitirão verificar a eficiência das argilas equatorianas no descoloramento de óleos, assim como avaliá-las em outras aplicações industriais tal como, em processos catalíticos e de adsorção.







## Referências Bibliográficas

- Amorim L. V., Gomes C. M., Lira H. L. 2004. Bentotites from Boa Vista, Brazil: Physical Mineralogical and Rheological Properties. *Materials Research*, 7(4):583-593.
- Anglo-Ecuadorian Oilfields. 1970. Guidebook to the Geology of the Santa Elena Peninsula. Santa Elena-Ecuador Ecuadorian Geological and Geophysical Society, 36p. (Informe Técnico).
- Baldock J. W. 1982. Geología del Ecuador. Boletín de la Explicación del Mapa Geológico de la República del Ecuador. Escala 1:1'000.000. Quito - DDGGM (hoje CODIGEM), Londres - IGS, 66p. (Boletim).
- Barrer R. M., MacLeod M. 1955. Activation of Montmorillonite by Ion Exchange Ammonium Montmorillonites and Sorption Complexes of Tetra-Alkyl. *Trans. Faraday Soc.*, 51:1290-1300.
- Benitez S. B. 1995. Evolution Géodynamique de la Province Cotière Sud-Équatorienne au Crétacé Supérieur-Tertiaire. *Géologie Alpine* 71. Laboratoire de Géologie de l'université. 5-163.
- Brindley G. W. 1980. Order-Disorder in Clay Mineral Structures. In: Brindley G. W. & Brown G. 1980. Crystal Structures of Clay Minerals and their X - Ray Identification. 2<sup>a</sup> Ed. London, Mineralogical Society, pág. 170. 495p.
- Brindley G. W., Brown G. 1980. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X - Ray Identification*. 2<sup>a</sup> Ed. London, Mineralogical Society. 495p.
- Bristow C. R., Hoffstetter R., Feininger T., Hall M. T. 1977. *Léxico Estratigráfico del Ecuador*. 2<sup>a</sup> Ed. Paris, Centre National de la Recherche Scientifique.
- Brown G. 1961. The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. London, Mineralogical Society, 453p.
- Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of American Chemical Society*, 60:309-319.
- Caglayan M. O., Kafa S., Yigit N. 2005. Al-Pillared Clay for Cottonseed Oil Bleaching: An Optimization Study. *JAACS*, 82(8):599-602.
- Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatiboue J. M., Molina R., Moreno S. 2005. Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. *Catalysis Today* 107-108:126-132.
- Clem A. G., Doehler R. W. 1963. Industrial applications of bentonite. *Clays and Clay Minerals*, 10:272-283.
- CODIGEM - Corporación de Desarrollo e Investigación Geológico - Minero - Metalúrgica. 1997. *Diagnóstico Ambiental en la Explotación de Canteras de Materiales de Construcción*, Guayaquil. Relatório Técnico.
- CODIGEM - Corporación de Desarrollo e Investigación Geológico - Minero - Metalúrgica. 1974. Mapa Geológico del Ecuador - Folha Números: 4 - Manglaralto, 5 - Santa Elena, 6 - Chanduy, 16 - Chongón, escala 1:100000, Quito (Relatório Técnico).
- CODIGEM - Corporación de Desarrollo e Investigación Geológico - Minero - Metalúrgica. 1975. Mapa Geológico del Ecuador - Folha No 17 - Estero Salado, escala 1:100000, Quito (Relatório Técnico).
- Coelho A. C. V., Santos P. S., Santos H. S. 2007. Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas - Uma Revisão. *Quim. Nova*, 30 (5):1282-1294.
- Christidis G. E., Kosiari S., Petavratzi E. 2003. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the Troodos ophiolite, Cyprus, in 2001 A Clay Odyssey, pp 579-586. Proceedings of the 12th International Clay Conference: Argentina.
- Christidis G. E., Scott P. W., Dunham A. C. 1997. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Applied Clay Science*, 12:329-347.
- Davies M. E., Whittle M. E., Jones W., Mokaya R. 1996. Pillared Clays. US Patent 5486499.
- Del Arco E. N., Dugas F. 1985. *Guía Geológica del Suroeste de la Costa Ecuatoriana*, Guayaquil, 160p.
- Del Arco E. N., Dugas F., Labrousse B. 1983. Contribución al Conocimiento Estratigráfico, Sedimentológico y Tectónico de la Región Oriental de la Península de Santa Elena y Parte Sur de la Cuenca del Guayas, III Congreso Ecuatoriano de Ingenieros Geólogos, de Minas y Petróleos (Guayaquil).



Morales-Carrera A. M., 2008. Caracterização Tecnológica das Argilas da Península de Santa Elena, Equador: Viabilidade de suas Utilizações Industriais

- Diamond S., Kinter E. B. 1956. Surface Areas of Clays Minerals as Derived from Measurements of Glycerol Retention. *Clays and Clay Minerals*, **5**:334-347.
- Díaz F. R. V. Santos P. S. 2001. Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. *Quimica Nova* (Brazil) **24**(3):345-353.
- Dombrowsky T., Henderson J. 1997. *Clays for our Future, Book of Abstracts*, Carleton University: Ottawa.
- Dorfman M. H. 1976. *A Plate Tectonic Model for Development of the Geology and Estimation of Potential Petroleum Reserves in Ecuador*. Zagreb. 35p. Relatório Técnico.
- Dugas F. 1986. Sedimentación y Eventos Tectónicos en el Suroeste del Ecuador. In: IV Congreso Ecuatoriano de Geología, Minas y Petróleos, Quito. *Anais*.
- Eberl D. 1978. Reaction series for dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, **5**:327-340.
- EMBRAPA – Pesquisa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1997. *Manual de Métodos de Análises de Solo*, 2<sup>nd</sup> Ed., Rio de Janeiro, EMBRAPA, 212p.
- Erdoğan B., Demirci Ş., Akay Y. 1996. Treatment of sugar beet juice with bentonite, sepiolite, diatomite and quartamin to remove color and turbidity. *Applied Clay Science*, **11**:55-67.
- Eslinger E., Pevear D. 1988. *Clay Minerals*. Tulsa, Society of Economy Paleontologists and Mineralogists. 413p.
- Fahn R., Fenderl K. 1983. Reaction Products of Organic Gye Molecules with Acid-Treated Montmorillonite. *Clay Minerals*, **18**:447-458.
- Falaras P., Lezou F., Pomonis P., Ladavos A. 2000. Al-pillared acid-activated montmorillonite modified electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **486**:156-165
- Farner V. C., Russell J. D. 1967. Infrared Absorption Spectrometry in Clay Studies. *Clays and Clay Minerals*, **15** (1):121-14.
- Ferri M. G. 1979. *Fisiologia Vegetal* (EPU, Editora da Univ. de São Paulo).
- Foletto E. L., Volzone C., Morgado A. F., Porto L. M. 2001a. Influência do tipo de ácido usado e da sua concentração na ativação de uma argila bentonítica. *Cerâmica*, **47**(304):208-211.
- Foletto E. L., Volzone C., Morgado A. F., Porto L. M. 2001b. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização no descoloramento de óleo vegetal. *Materials Research*, **4**(3):211-215.
- Foletto E. L., Volzone C., Morgado A. F., Porto L. M. 2003. Castor, cottonseed, and soybean oil bleaching by activated bentonites, in *2001 A Clay Odyssey*, pp 603-610 (Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Clay Conference: Argentina).
- Gomes C. F. *Argilas. O que são e para que servem*. 1986. Lisboa. Fundação Calouste Gulbenkian. 456p.
- González F., Pesquera C., Benito I., Herrero E., Poncio C., Casuscelli S. 1999. Pillared clays: catalytic evaluation in heavy oil cracking using a microactivity test. *Applied Catalysis A: General*, **181**:71-76.
- Goodman B. A., Russel J. D., Fraser A. R. A. 1976. Mössbauer and I.R. Spectroscopic Study of the Structure of Nontronite. *Clays and Clay Minerals*, **24**:53-59.
- Greene-Kelly R. 1953a. The Identification of montmorillonoids in clays. *Journal of Soil Science*, **4**:233-237.
- Greene-Kelly R. 1953b. Interpretation of D.T.A. diagrams. *Clay Minerals Bulletin*, **4**:233-237.
- Greene-Kelly R. 1964. The Surface Areas of Montmorillonites. *Clay Minerals Bulletin*, **5**:392-400.
- Grim R. E. 1953. *Clay Mineralogy*. New York, McGraw Hill. 384p.
- Grim R. E. 1962. *Applied Clay Mineralogy*. New York, McGraw Hill. 422p.
- Guerra D. L., Airolidi C., Lemos V. P., Angélica R. S. 2008. Adsorptive, thermodynamic and kinetic performances of Al/Ti and Al/Zr-pillared clays from the Brazilian Amazon region for zinc cation removal. *Journal of Hazardous Materials*, **155**:230-242.
- Guiu G., Gil A., Montes M., Grange P. 1997. Tantalum-Pillared Montmorillonite. I. Synthesis and Physicochemical Characterization. *Journal of Catalysis*, **168**:450-462.
- Hang P. T., Brindley G. W. 1970. Methylene Blue Absorption By Clay Minerals. Determination Of Surface Areas And Cation Exchange Capacities (Clay-Organic Studies Xviii). *Clays and Clay Minerals*, **18**:203-212.



- Holderbank. 1974. *Geological and Chemical Investigations and Results of the Overall Raw Prospection for the CEMEC. Cement Plant Project, Guaiquil*, 173p. (Relatório Técnico).
- Issaadi R., Garin F., Chitour C. 2006. Study of the acid character of some palladium-modified pillared clay catalysts: Use of isopropanol decomposition as test reaction. *Catalysis Today*, **113**:166-173.
- Kahr G., Madsen F. T. 1995. Determination of the Cation Exchange Capacity and Surface Area of Bentonite, Illite and Kaolinite by Methylene Blue Adsorption. *Applied Clay Science*, **9**:327-336.
- Kendall T. 1996. Bentonite - Major market review. *Industrial Minerals*, **344**:25-37.
- Kirali E. G., Laçin O. 2006. Statistical modelling of acid activation on cotton oil bleaching by Turkish bentonite. *Journal of Food Engineering*, **75**:137-141.
- Klopprogge J.T. 1998. Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalysts: A Review. *Journal of Porous Materials*, **5**:5-41.
- Ksontini N., Najjar W., Ghorbel A. 2008. Al-Fe pillared clays: Synthesis, characterization and catalytic wet air oxidation activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69**:1112-1115.
- Landau S. D., Hinnenkamp J. A. 1991. *Nickel Pillared Interlayered Clay*. U.S. Patent 5.037.787.
- Lewis R. M., Ott K. C., Van Santen R. A. 1985. *Silica Clay Complexes*. U. S. Patent 4.510.257.
- Lin O., Hao J., Li J., Ma Z., Lin W. 2007. Copper-impregnated Al-Ce-pillared clay for selective catalytic reduction of NO by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. *Catalysis Today*, **126**:351-358.
- Lonsdale P. 1978. *Ecuadorian Subduction System*. American Association of Petroleum Geologists. 12p.
- Traduzido por Stalin Benitez & Jose Barquet.
- Luna F.J. & Schuchardt U. 1999. Argilas Pilarizadas – Uma Introdução. *Química Nova*, **22**(1):104-109.
- MacEwan D. M., Wilson M. J. 1980. Interlayer and Intercalation Complexes of Clay Minerals pág. 234-235 in Brindley & Brown 1980.
- Mackenzie R. C. 1957. *The Differential Thermal Investigation of Clays*. London, The Central Press. 456p.
- Manohar D. M., Noeline B. F., Anirudhan T. S. 2006. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal. *Applied Clay Science*, **31**:194-206.
- Mato L. F., Neto O. P. C., Preda W. N. 1982. Procedimentos Gerais para Obtenção da Distribuição Granulométrica de Sedimentos e Rochas Sedimentares, in: *Relatório de Análise Granulométrica*. (DEGEO/EM/UFOP: Ouro Preto).
- Mc Atee J. L. Jr. 1958. Heterogeneity in montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **566**:279-288.
- Michot L. J., Pinnavaia T. J. 1991. Adsorption Of Chlorinated Phenols From Aqueous Solution By Surfactant-Modified Pillared Clays. *Clays and Clay Minerals*, **39**(6):634-641.
- Mielenz R. C., Schieltz N. C., King M. E. 1953. Thermogravimetric Analysis of Clay and Clay-Like Minerals. *Clays and Clay Minerals*, **2**:285-314.
- Minatti E. 2008. Lipídios as biomoléculas hidrofóbicas. Revista eletrônica do Departamento de Química – QMCWEB. Universidade Federal de Santa Catarina. Ano 4. Disponível em: <http://qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/lipidios/lipidios.html>. Acesso em 31/04/2008.
- Mishra T., Mohapatra P., Parida K. M. 2008. Synthesis, characterisation and catalytic evaluation of iron-manganese mixed oxide pillared clay for VOC decomposition reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **79**:279-285.
- Mokaya R., Jones W., Davies M.E. & Whittle M.E. 1994. The Mechanism of Chlorophyll Adsorption on Acid-Activated Clays. *Journal of Solid State Chemistry*, **111**:157-163.
- Moore D. M., Reynolds R. C. 1989. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press.
- Morales-Carrera A. M., Varajão A. F. D. C., César-Mendes J. 2003. As argilas da jazida CENACA, em Guaiquil, in *XLI Congresso Brasileiro de Geologia*. (João Pessoa, Brazil).



Morales-Carrera A. M., 2008. Caracterização Tecnológica das Argilas da Península de Santa Elena, Equador: Viabilidade de suas Utilizações Industriais

- Morales-Carrera A. M. 2003. Caracterização mineralógica e tecnológica da argila de Guaiaquil, Equador, MSc thesis, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Dissertação de Mestrado, 89p.
- Morales-Carrera A. M., Varajão A. F. D. C., Gonçalves M. A. 2008a. Caracterização mineralógica das argilas da Península de Santa Elena, Equador. *Revista da Escola de Minas*, **61**(1):95-103.
- Morales-Carrera A. M., Varajão A. F. D. C., Gonçalves M. A. Stachissini, S. A. 2008b. Proceeding of 9th *International Congress for Applied Mineralogy (ICAM)*, In Press. Disponível em: [http://www.icam2008.com/papers\\_list\\_v2.pdf](http://www.icam2008.com/papers_list_v2.pdf). Acessada in julho de 2008.
- Moretto E., Fett R. 1998. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos*. São Paulo, Editora e Livraria Varela Ltda. 150p.
- Muff R., Kapteinat H. G. F. 1988. Ecuador's Ceramic Raw Materials. *Industrial Minerals*, **253**:55-63.
- Nemecz E. 1981. *Clay Minerals*. Budapest, Akademiai Kiadó. 547p.
- Nguetnkam J. P., Kamga R., Villiéras F., Ekodeck G. E., Yvon J. 2008. Assessing the bleaching capacity of some Cameroonian clays on vegetable oils. *Applied Clay Science*, **39**:113-121.
- Novák I., Čičel B. 1978. Dissolution of smectites in hydrochloric acid: II. Dissolution rate as a function of crystallochemical composition. *Clays and Clay Minerals*, **26**:341-344.
- O'Driscoll M. 1988. Bentonite - Overcapacity in need of markets. *Industrial Minerals*, **250**:43-47.
- Ocelli M. L., Tindwa R. M. 1983. Physicochemical Properties of Montmorillonite Interlayered with Cationic Oxyaluminum Pillars. *Clays and Clay Minerals*, **31**(1):22-28.
- Ocelli M.L. 1986. New Routes to the Preparation of Pillared Montmorillonite Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, **35**:377-389.
- Ocelli M.L. 1988. Surface Properties and Cracking Activity of Delaminated Clay Catalysts. *Catalysis Today*, **2**:339-355.
- Oliveira C. G. 2001. *Proposta de Modelagem Transiente para a Clarificação de Óleos Vegetais – Experimentos Cinéticos e Simulação do Processo Industrial* Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina Centro Tecnológico, Dissertação de Mestrado, 144p.
- Özcan A. S., Özcan A. 2004. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonita. *Journal of Colloid and Interface Science*, **276**:39-46.
- Pauling L. 1930. The Structure of Micas and Related Minerals. *Proc. Natl. Acad. Sci., US*. 16: 123-129
- Pejon O. J., Zuquette L. V. 1992. *Mapeamento Geotécnico da folha de Piracicaba-SP (Escala 1:100.000) : Estudo de aspectos metodológicos, de Caracterização e de apresentação dos atributos*. Volume I. São Carlos. Escola de Engenharia Civil, Universidade de São Paulo. Tese de doutoramento.
- Pérez-Vidal H., Custodio-García E., López-Alejandro E., Morales-Hidalgo J., Frías-Márquez D. M. 2006. Characterization of pillared clays containing Fe<sup>3+</sup> and Cu. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**:841-846.
- Pergher S. B., Corma A., Fornés V. 1999. Preparación y propiedades de uma arcilla montmorillonita pilareada com polihidroxicações de alumínio. *Química Nova*, **22**(5):649-653.
- Pires J., Carvalho A., Carvalho M. B. 2001. Adsorption of volatile organic compounds in Y zeolites and pillared clays. *Microporous and Mesoporous Materials*, **43**:277-287.
- Porto J. P. P., Aranha I. B. 2002. Caracterização Cristaloquímica Preliminar de Bentonitas Brasileiras. In: *Série Anais da X Jornada de Iniciação Científica*. CETEM. Acesso em 10/06/2007. [http://www.cetem.gov.br/serie\\_anais\\_X\\_jic.htmpublicacao/serie\\_anais\\_X\\_jic\\_2002/Joao.pdf](http://www.cetem.gov.br/serie_anais_X_jic.htmpublicacao/serie_anais_X_jic_2002/Joao.pdf)
- Prutzman, P W, 1921. *Material for decolorizing oil and method of producing the same*. US Patent 1397113.
- Rollins M. B. 1969. Sealing properties of bentonite suspensions. *Clays and Clay Minerals*, **16**:415-423.
- Salerno P. & Mendioroz S. 2002. Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions. *Applied Clay Science*, **22**:115-123.
- Santos P. S. 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2 ed. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 802p.
- Santos P. S. 1992. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2 ed. Revisada e ampliada São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 1089p.

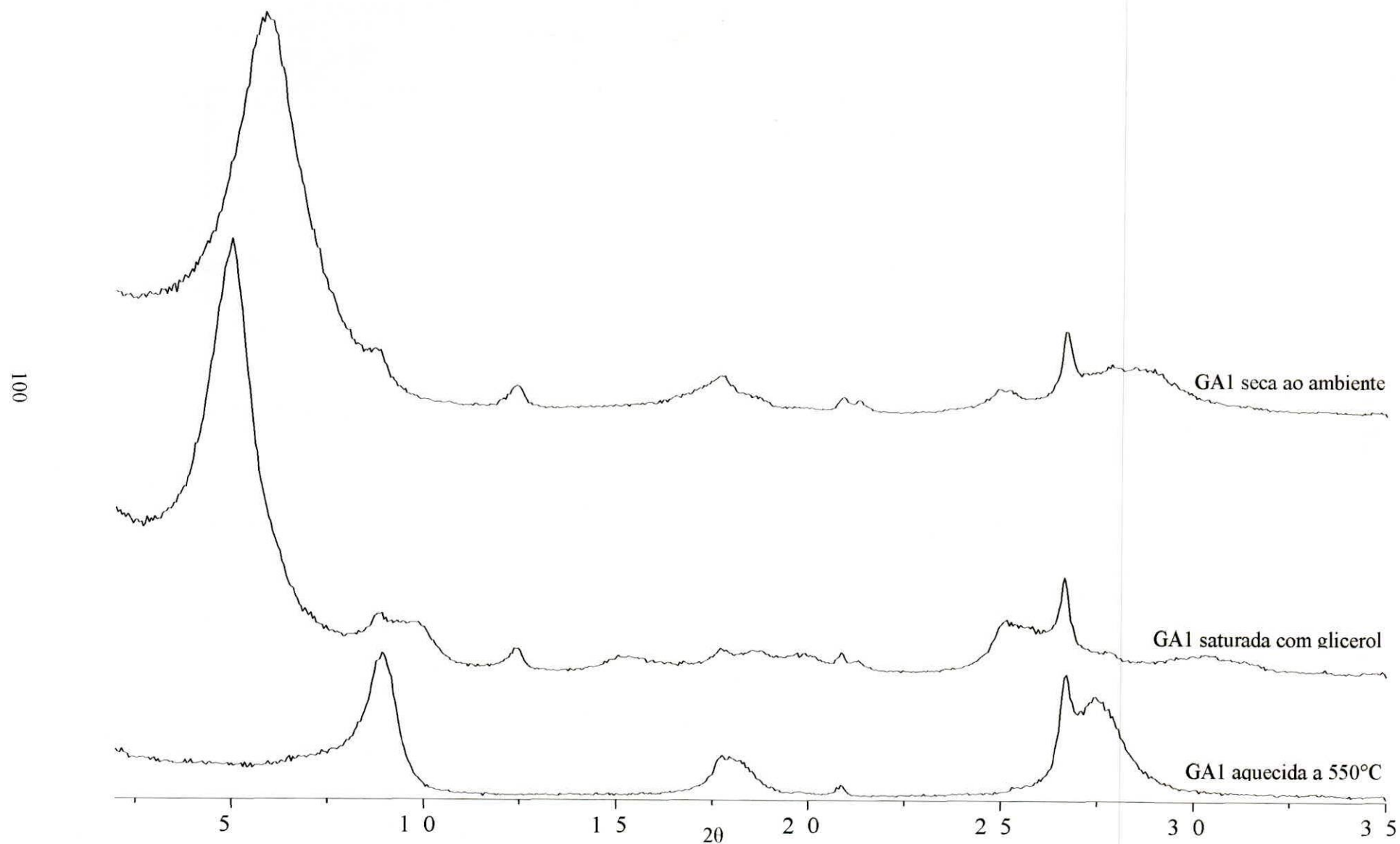


- Shamsudeen R. K., Nisha K., Sugunan S.. 2003. Acidity and Aniline Alkylation Activity of Mixed Fe-Al Pillared Montmorillonites. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **79**(1):19-26.
- Spencer N. 1993. *Mapa Geológico de la República del Ecuador*. Escala 1:1.000.000. England. Cook, Hammond & Kell Ltda.
- Sun Kou M. R., Mendioroz S., Guijarro M. I. 1998. A thermal study of Zr-pillared montmorillonite. *Thermochimica Acta*, **323**:145-157.
- Theng B. K. G., Wells N. 1995. Assessing the capacity of some New Zealand clays for decolourizing vegetable oil and butter. *Applied Clay Science*, **9**:321-326.
- USDA - United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service. Oilseeds. 2008. Oils: World Markets and Trade. Circular Series FOP 5-8. July 2008. Disponível em: <http://www.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf>. Acesso em 24/07/2008.
- Valverde J. L., Cañizares P., Sun Kou M. R., Molina C. B. 2000. Enhanced Thermal Stability of Al-Pillared Smectites Modified with Ce and La. *Clays and Clay Minerals*, **48**(4):424-432.
- Van Der Marel H. W., Beutelspacher H. 1976. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing Company, Inc.
- van Olphen H. 1963. *Clay Colloid Chemistry. For Clay Technologists, Geologists, and Soil Scientists*. 2nd. Canada. Ed. John Wiley & Sons. 318p.
- van Olphen H., Fripiat J. J. 1979. *Data Handbook for Clays Materials and other Non-Metallic Minerals*. New York. Pergamon Press Inc. 436p.
- Vaughan D. E. W., Lussier R. J., Magee Jr. J. S. 1979. *Pillared interlayered clay materials useful as catalysts and sorbents*. United States Patent 4,176,090.
- Watson I. 1981. US Bentonite markets - One up, two down. *Industrial Minerals*, **160**: 37-41.
- Weaver C. E., Pollard L. D. 1973. *The chemistry of clay minerals*, Amsterdam. Elsevier.
- Weiss T.J. 1983. *Food Oils and their Uses*. Westport. The Avi Publishing Company Inc. 310p.
- Wikipédia. 2008a. Soja. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Soja>. Acesso em 31/04/2008.
- Wikipédia 2008b. Clorofila. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Clorofila>. Acessada em 31/04/2008.
- Wikipédia 2008c. Carotenoid. <http://en.wikipedia.org/wiki/Carotenoid>. Acessada em 31/04/2008.
- Wilson, M. J. 1994. *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. London, Chapman & Hill. 367p.
- Wilson S. W., Mass B. 1940. *Activation of Clays*. US Patent 2,192,000.
- Wright F. B. 1992. Bentonite markets. *Industrial Minerals*, **294**:43-52.
- Yang R. T., Cichanowicz J. E. 1995. *Pillared Interlayered Clay Catalysts for the selective reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia*. U.S. Patent 5,415,850.
- Zhansheng W, Chun L, Xifang S, Xiaolin X, Bin D, Jin'e L., Hongsheng Z. 2006. Characterization, acid activation and bleaching performance of bentonite from Xinjiang. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **14**(2):253-258.

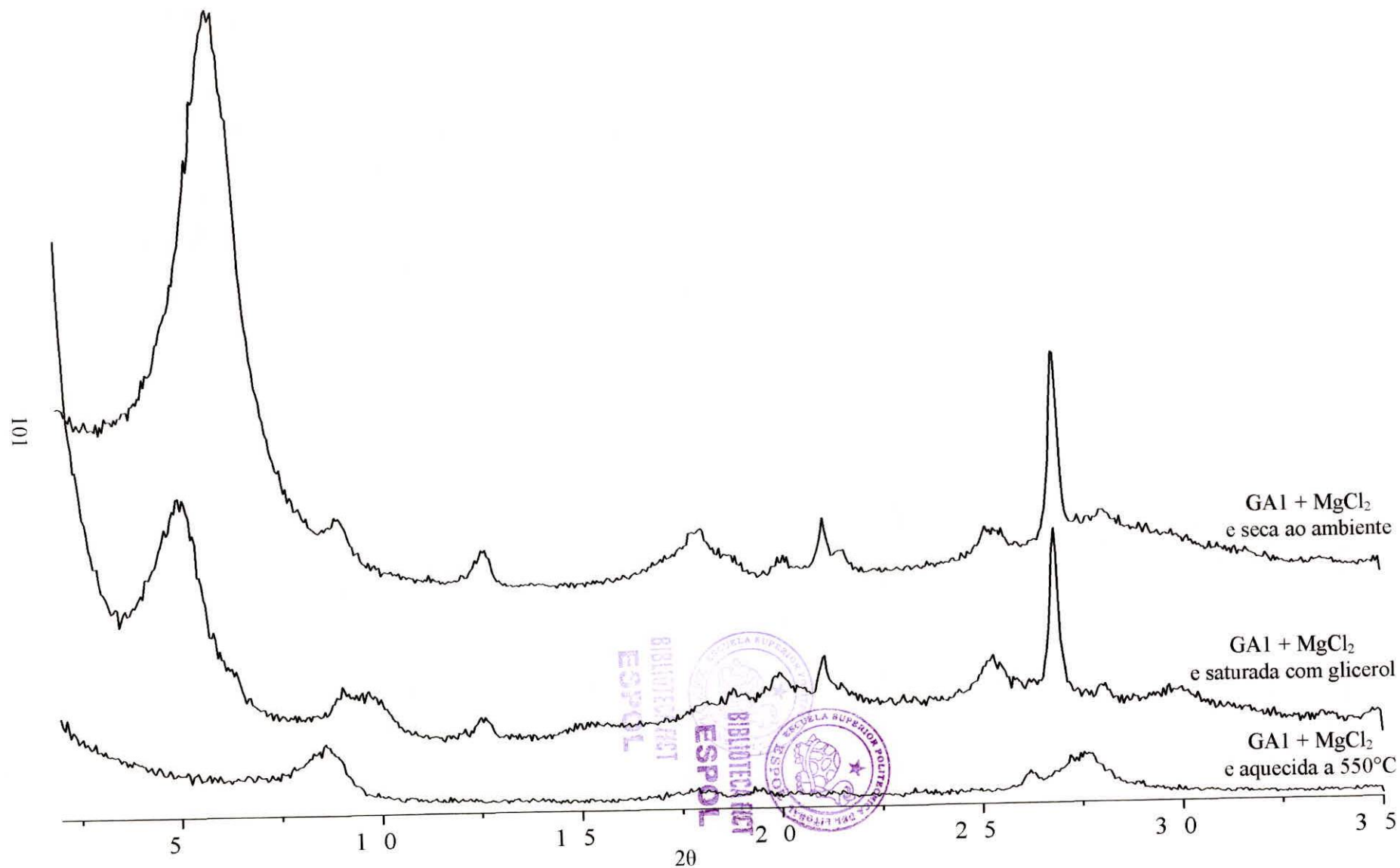


Morales-Carrera A. M., 2008. Caracterização Tecnológica das Argilas da Península de Santa Elena, Equador:  
Viabilidade de suas Utilizações Industriais



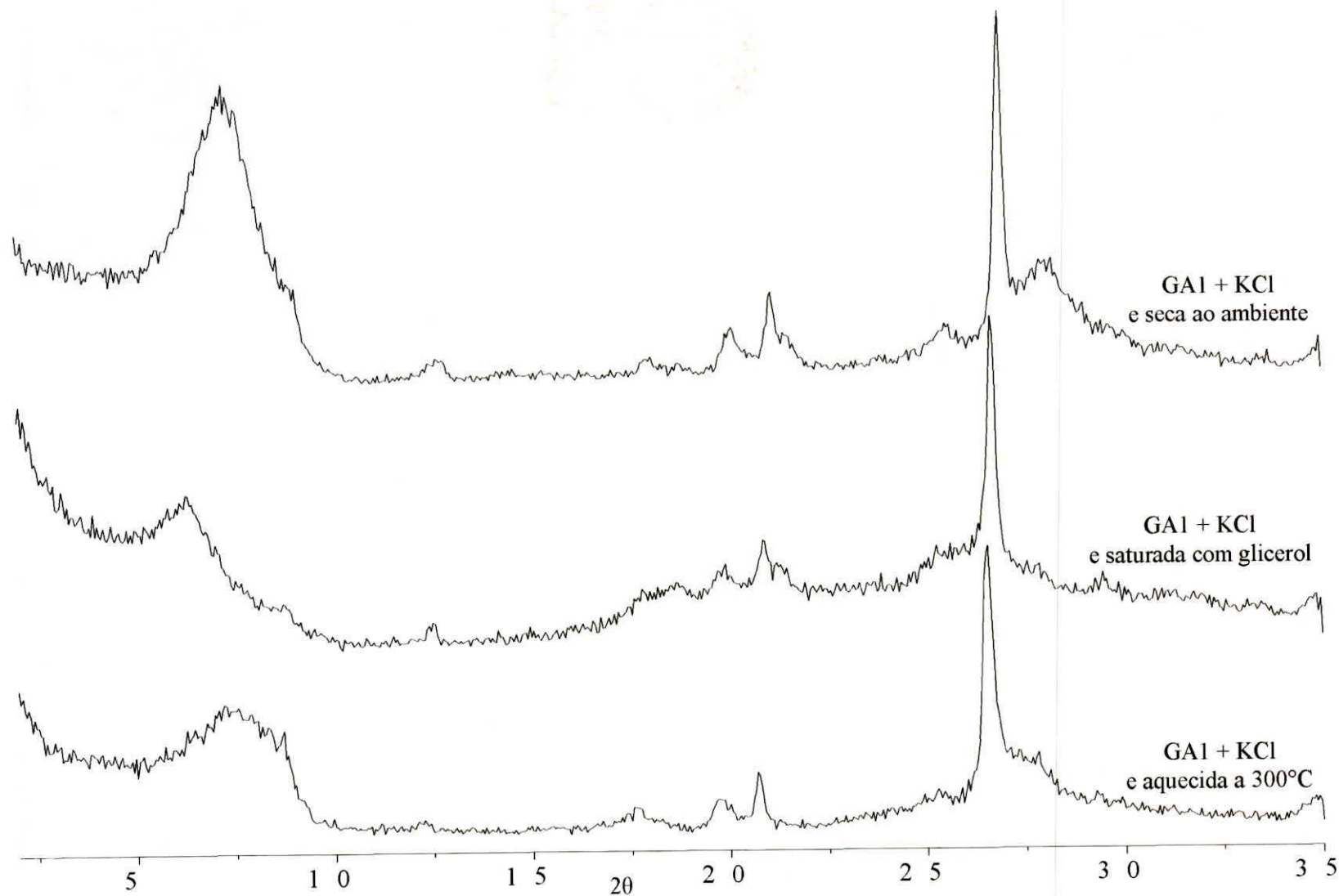


Anexo 01- Difratomogramas da fração argila da amostra GA1 seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.

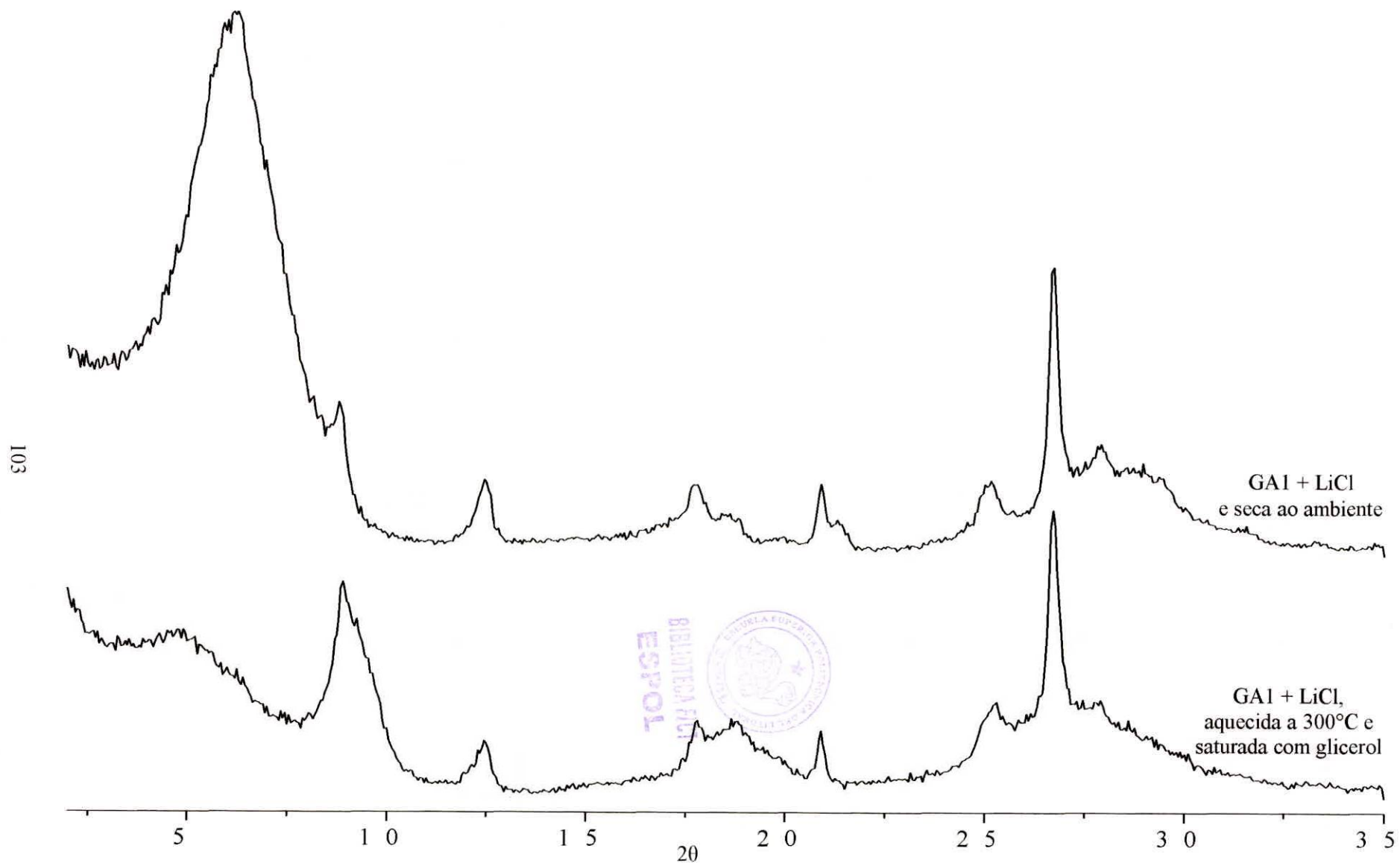


Anexo 02- Difratomogramas da fração argila da amostra GA1 saturada com MgCl<sub>2</sub>: seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C



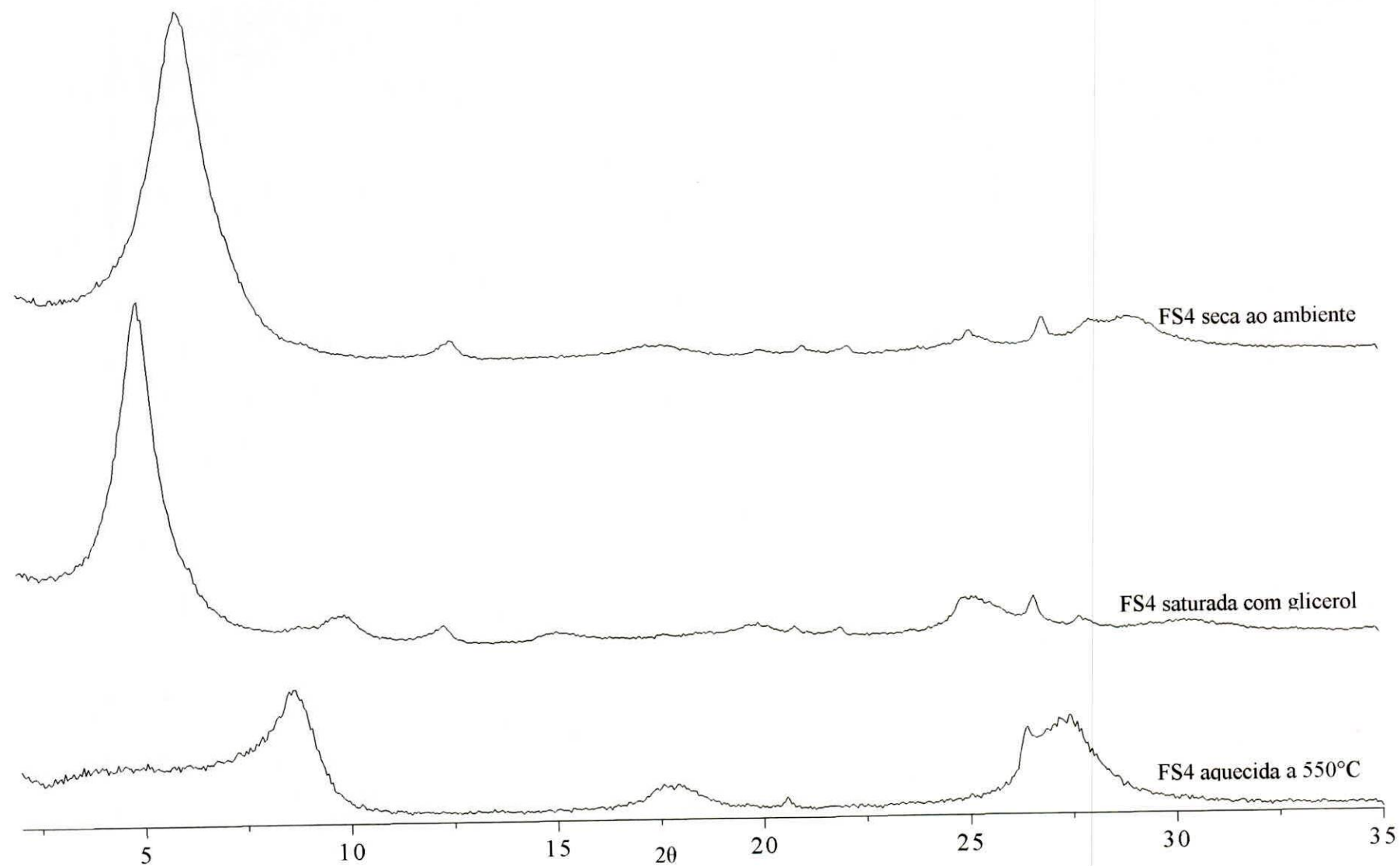


Anexo 03- Difractogramas da fração argila da amostra GA1 saturada com KCl: seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.

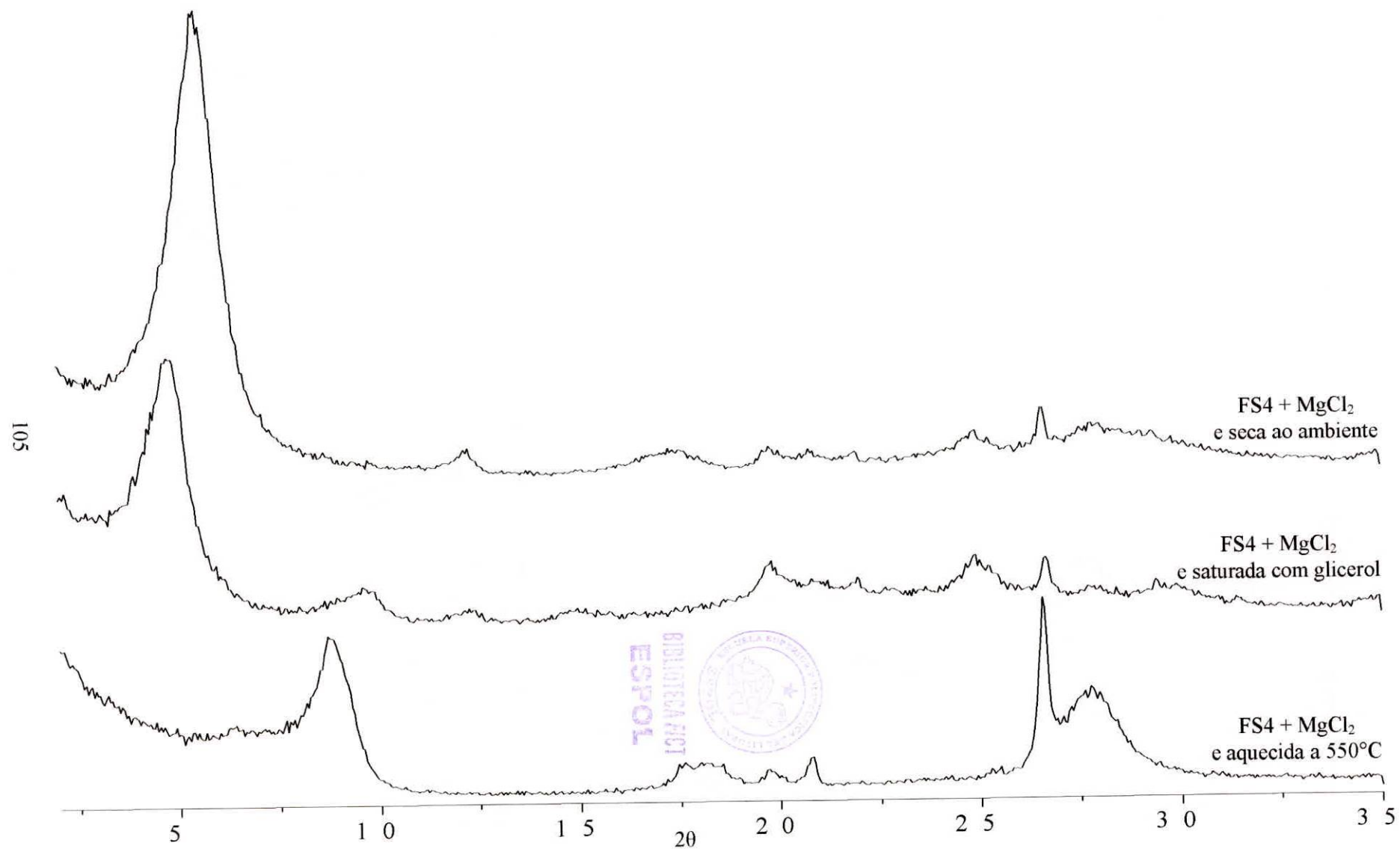


Anexo 04- Difratomogramas da fração argila da amostra GA1 saturada com LiCl: seca ao ambiente e, saturada com glicerol após aquecida a 300°C.



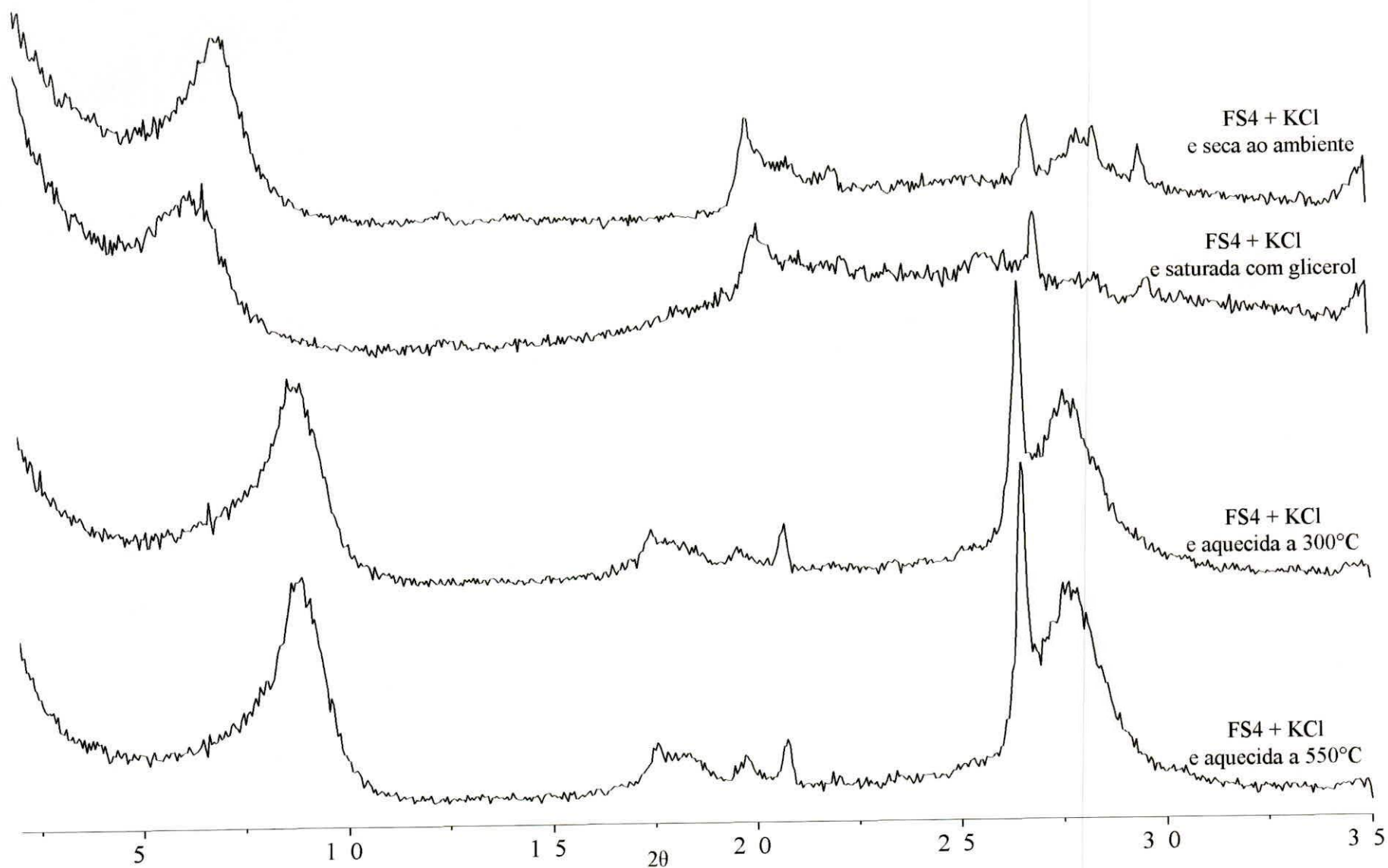


**Anexo 05-** Difratogramas da fração argila da amostra FS4 seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.

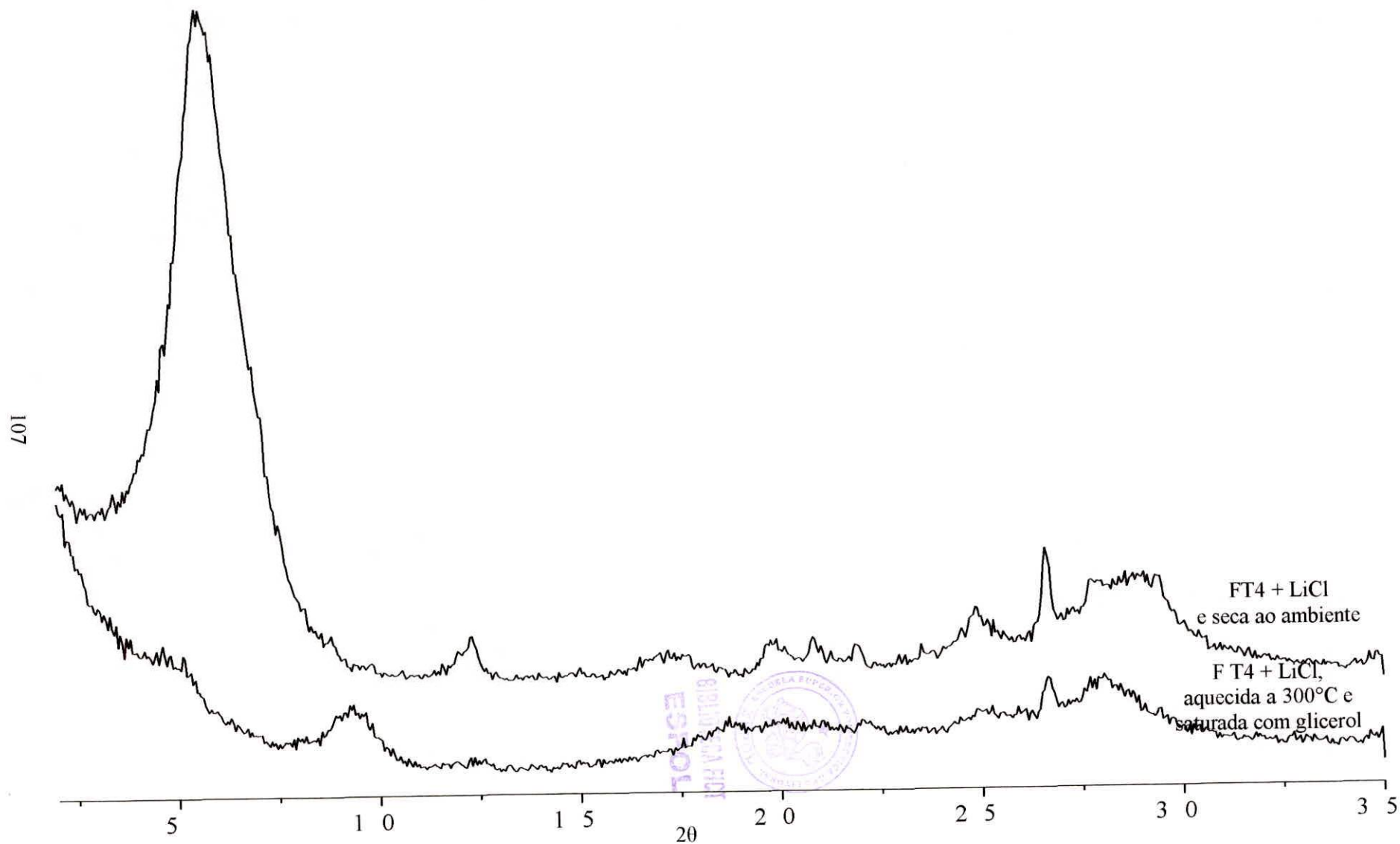


Anexo 06- Difratomogramas da fração argila da amostra FS4 saturada com MgCl<sub>2</sub>: seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.

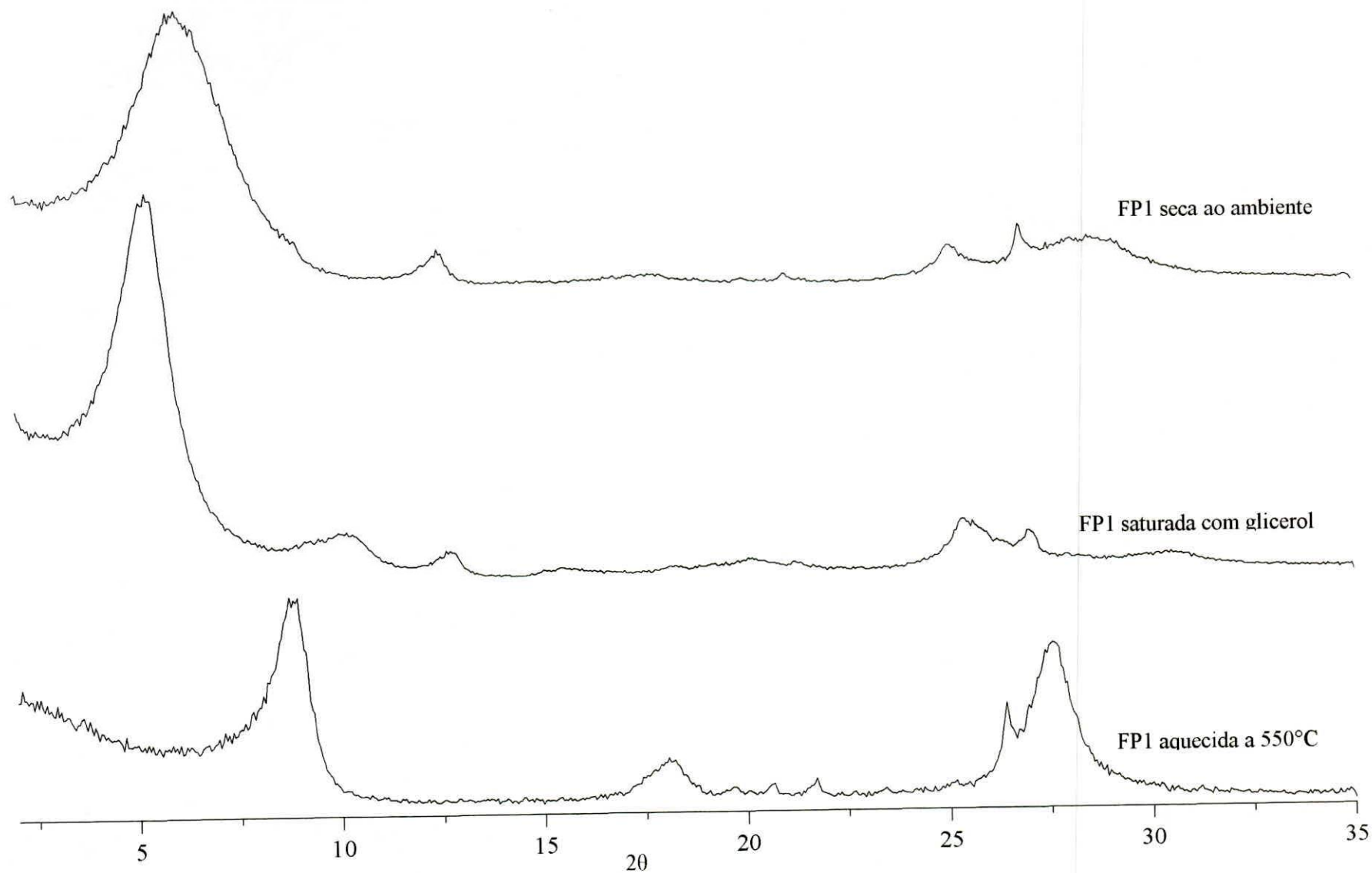




Anexo 07- Difrátogramas da fração argila da amostra FS4 saturada com KCl: seca ao ambiente, saturada com glicerol, aquecida a 350°C e, aquecida a 550°C.

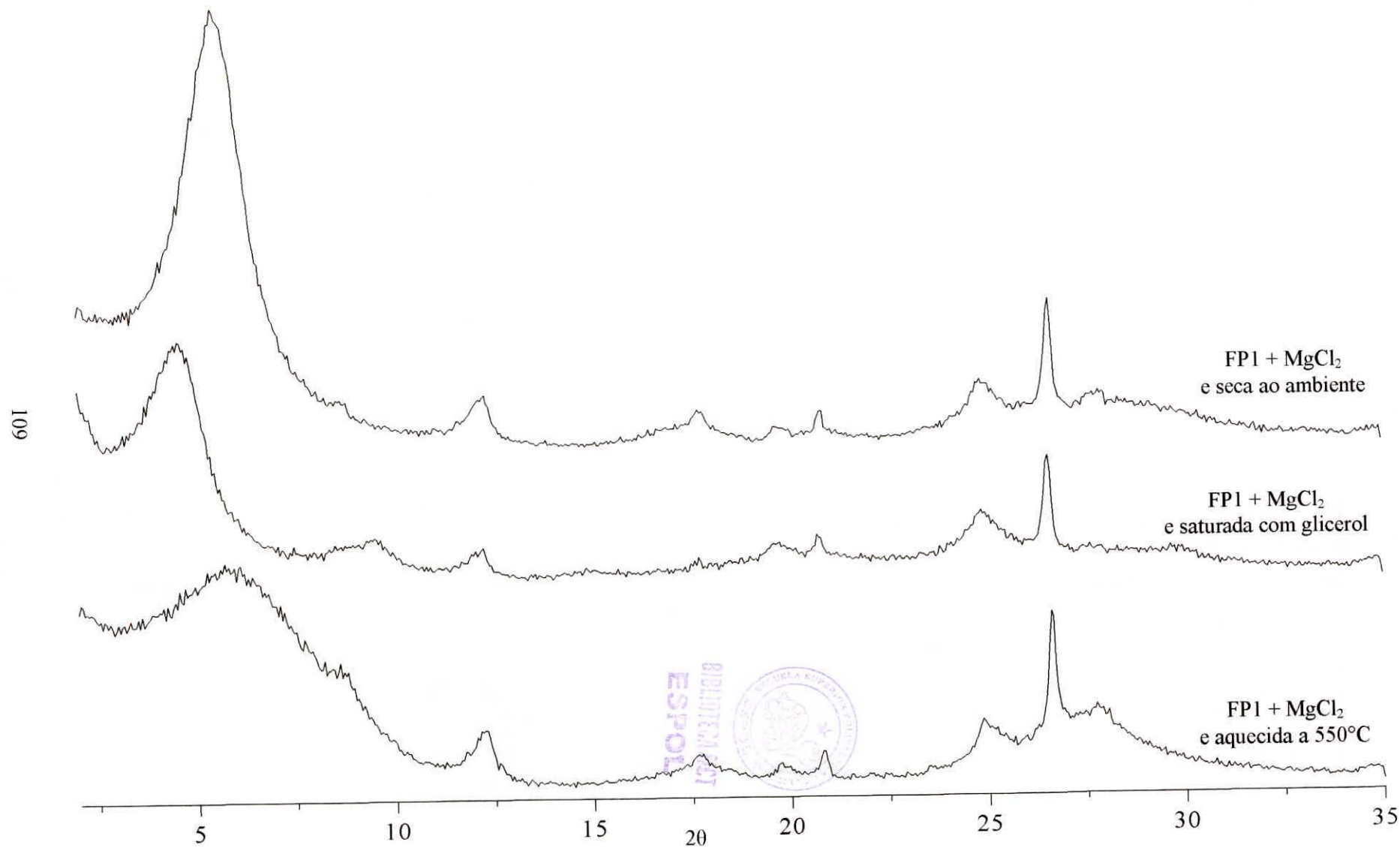


Anexo 08- Difratogramas da fração argila da amostra FS4 saturada com LiCl: seca ao ambiente e, saturada com glicerol após aquecida a 300°C.

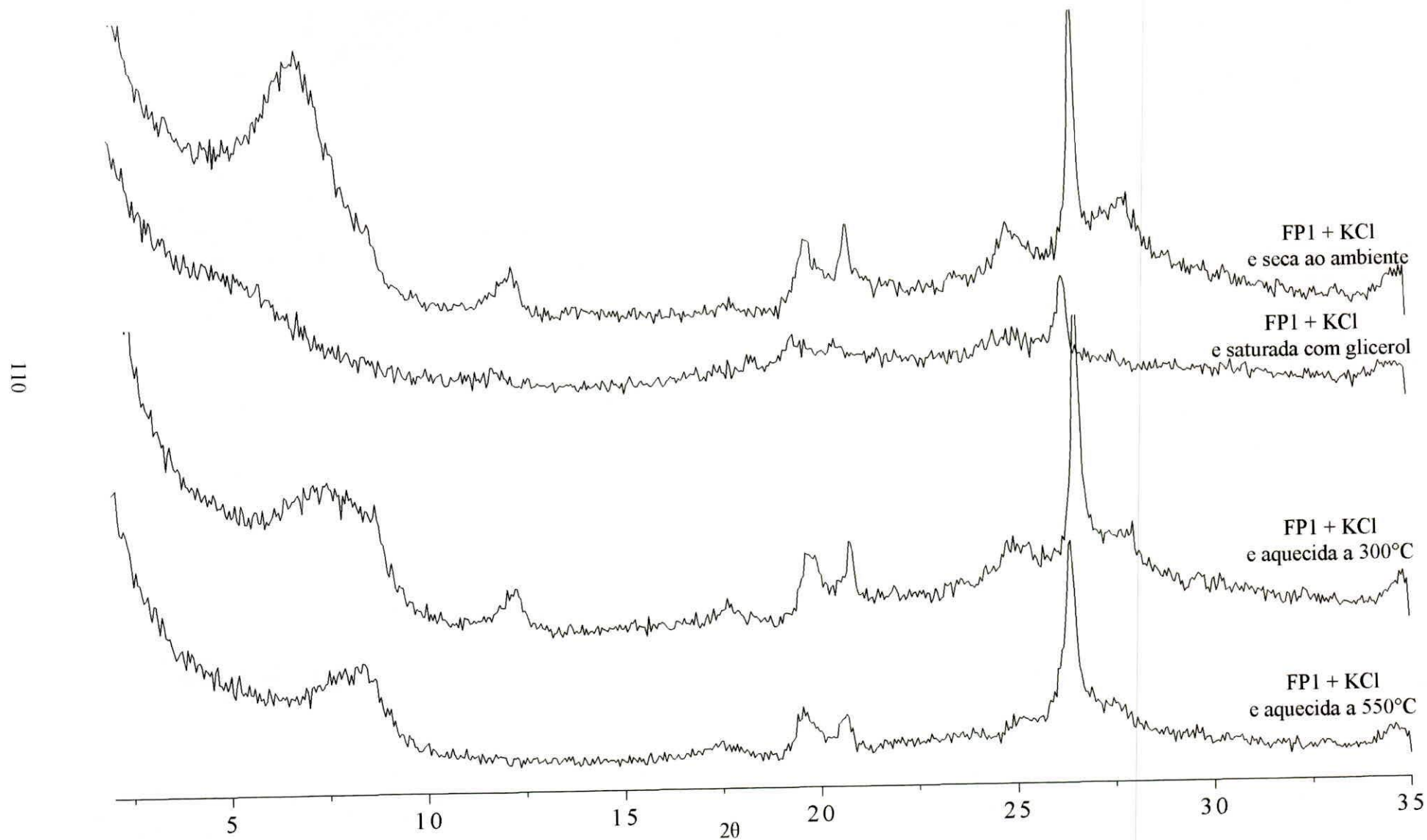


**Anexo 09-** Difratomogramas da fração argila da amostra FP1 seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.

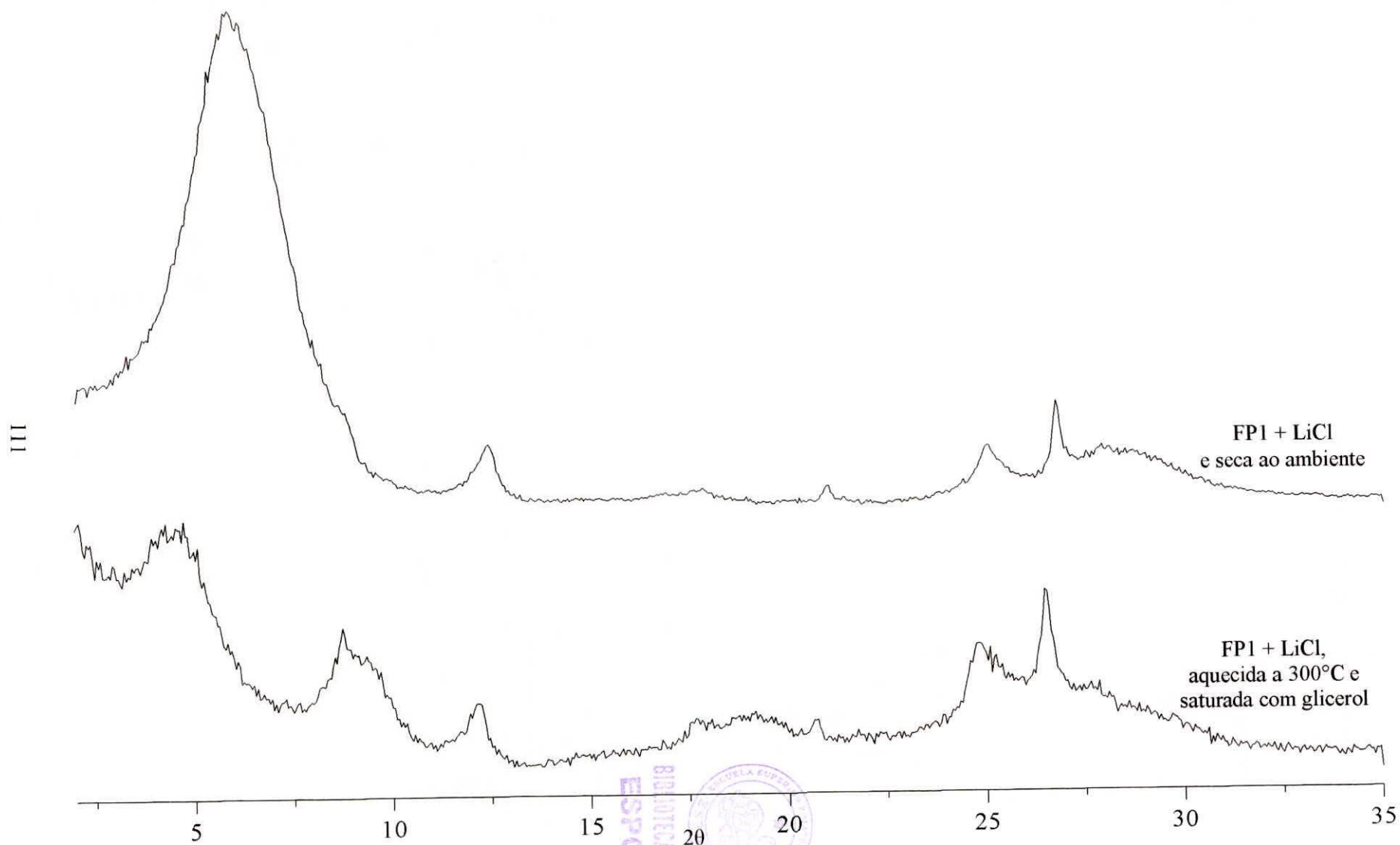




**Anexo 10-** Difratomogramas da fração argila da amostra FP1 saturada com  $\text{MgCl}_2$ : seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a  $550^\circ\text{C}$ .

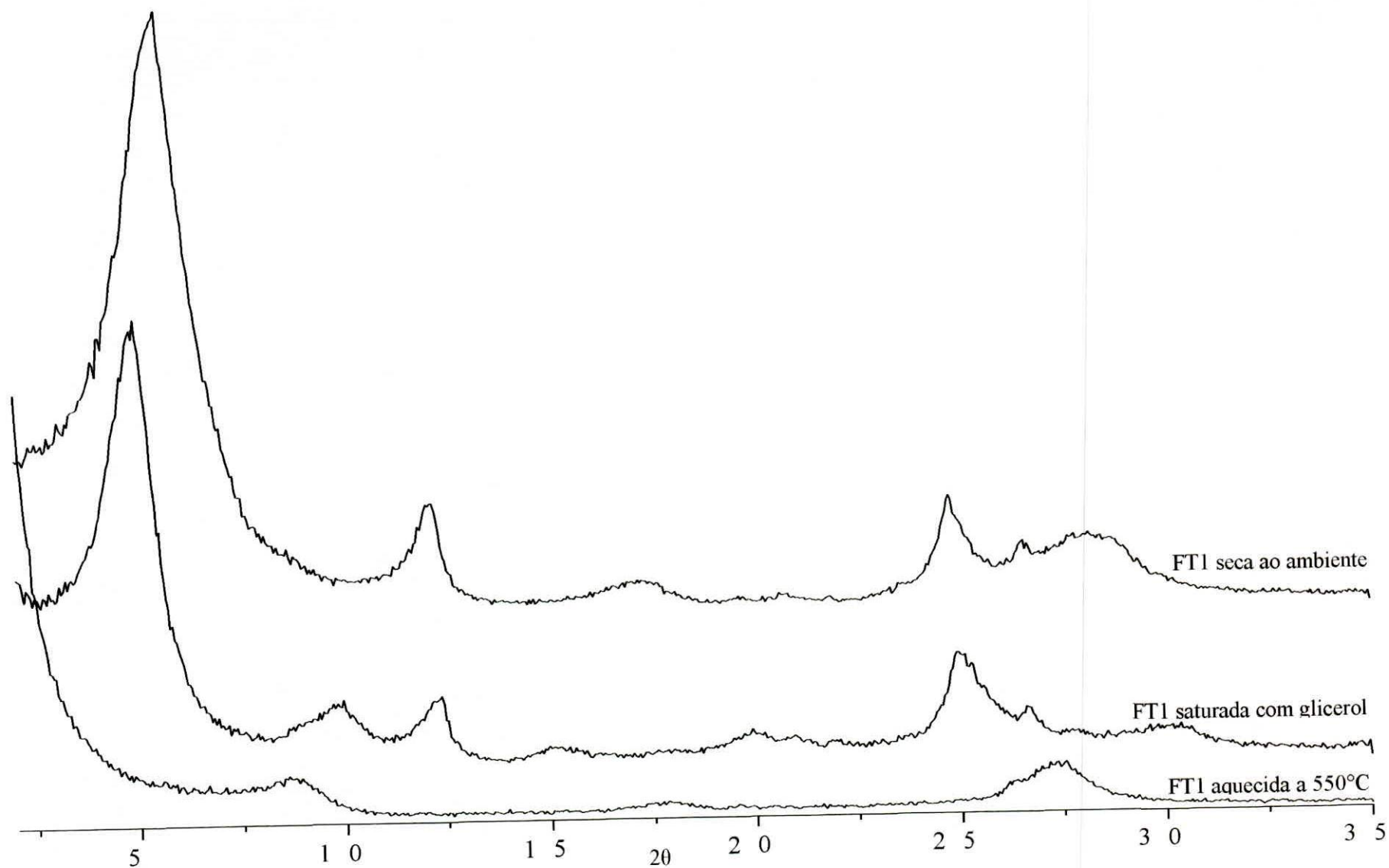


**Anexo 11-** Difratomogramas da fração argila da amostra FP1 saturada com KCl: seca ao ambiente, saturada com glicerol, aquecida a 350°C e, aquecida a 550°C.

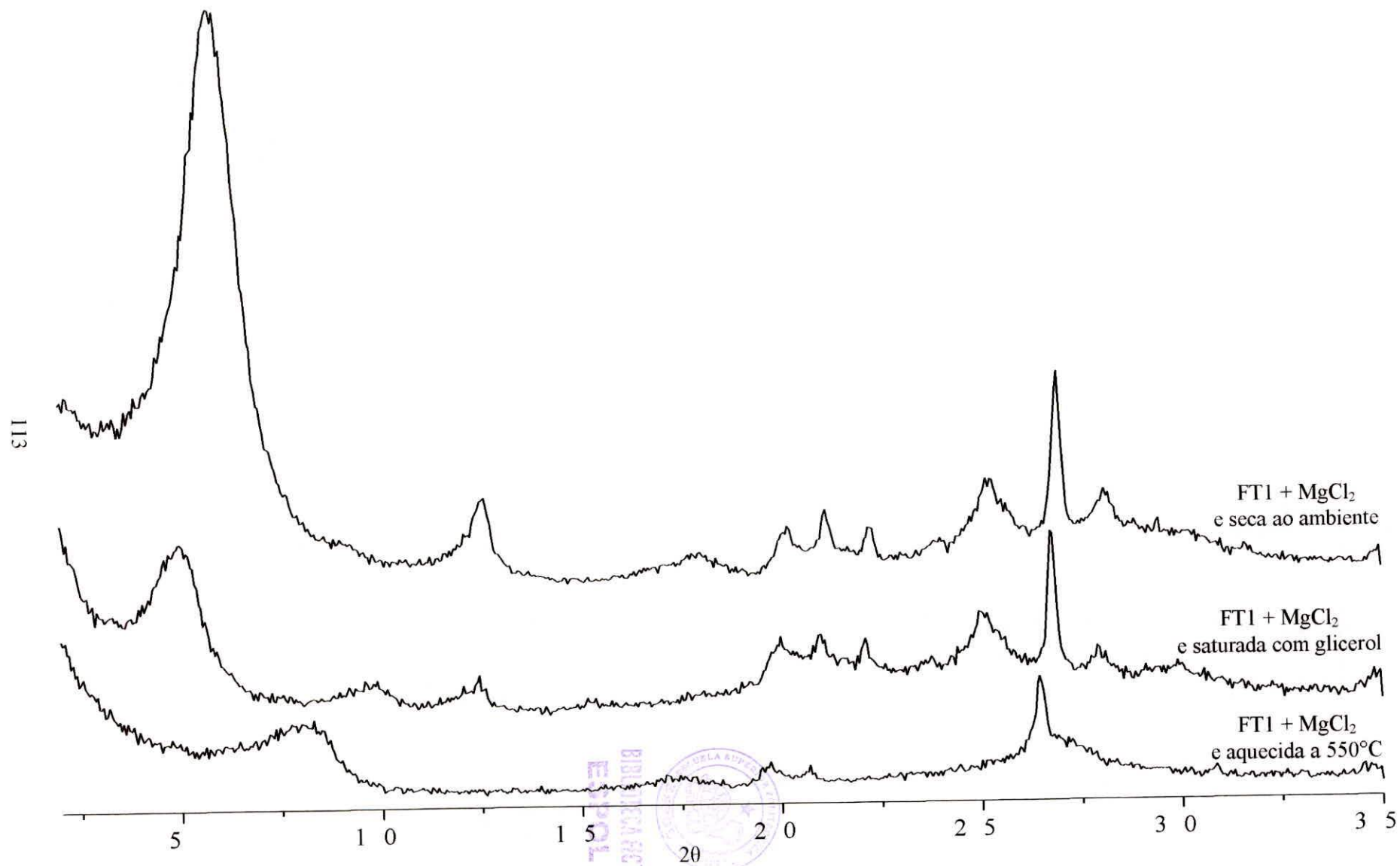


Anexo 12- Difrátogramas da fração argila da amostra FP1 saturada com LiCl: seca ao ambiente e, saturada com glicerol após aquecida a 300°C.

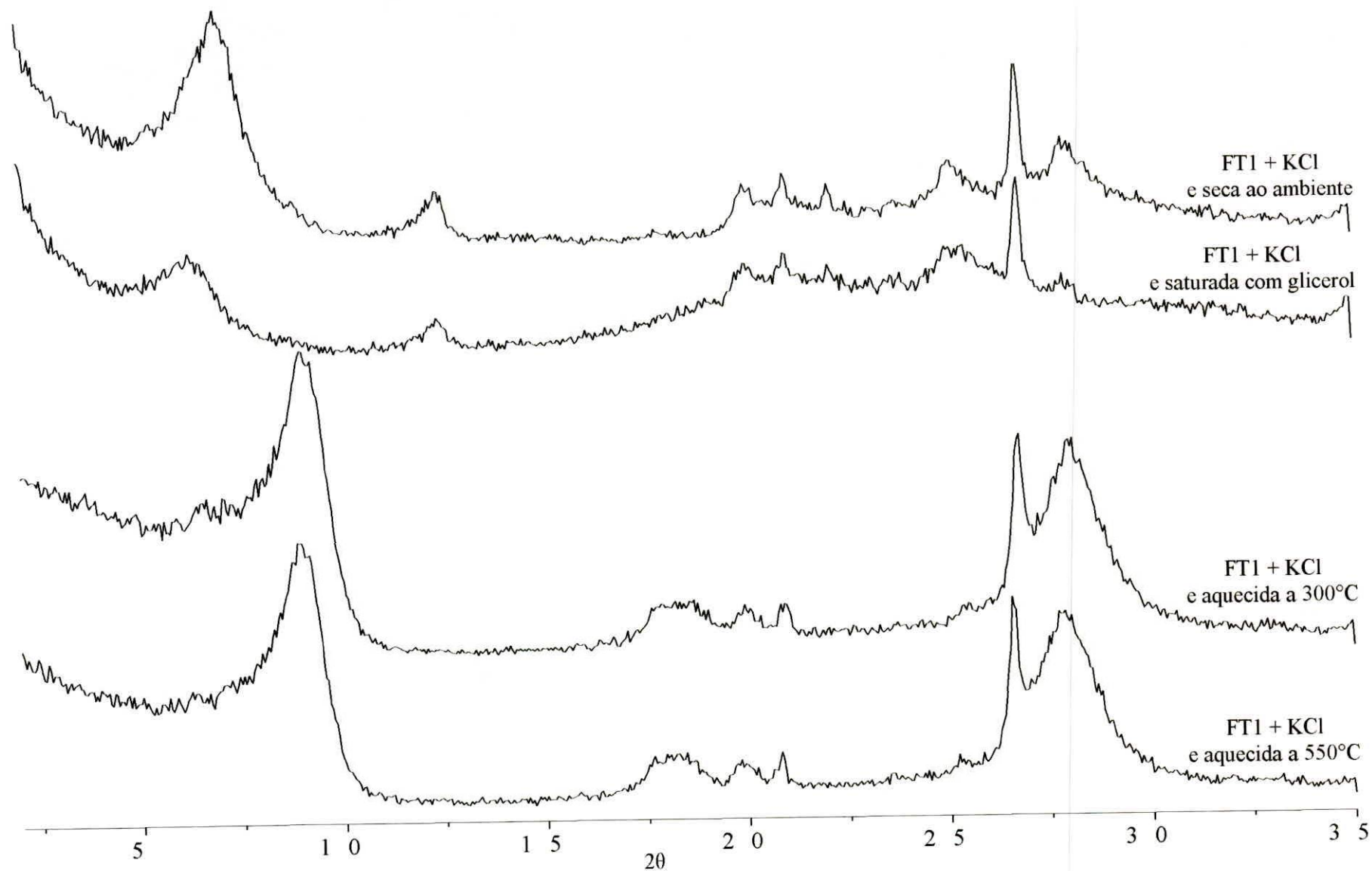




Anexo 13- Difratomogramas da fração argila da amostra FT1 seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.

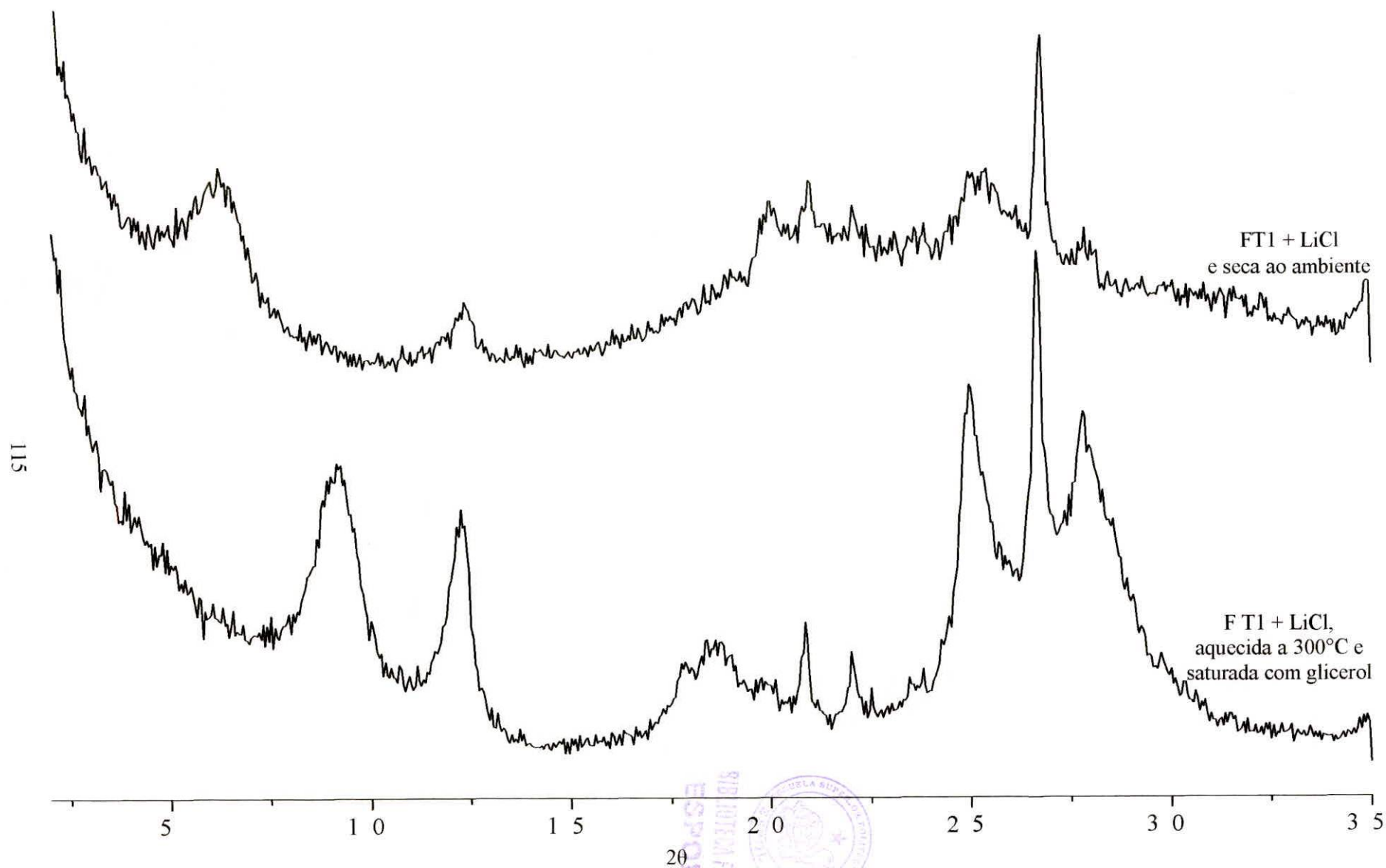


Anexo 14- Difratomogramas da fração argila da amostra FT1 saturada com MgCl<sub>2</sub>: seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.

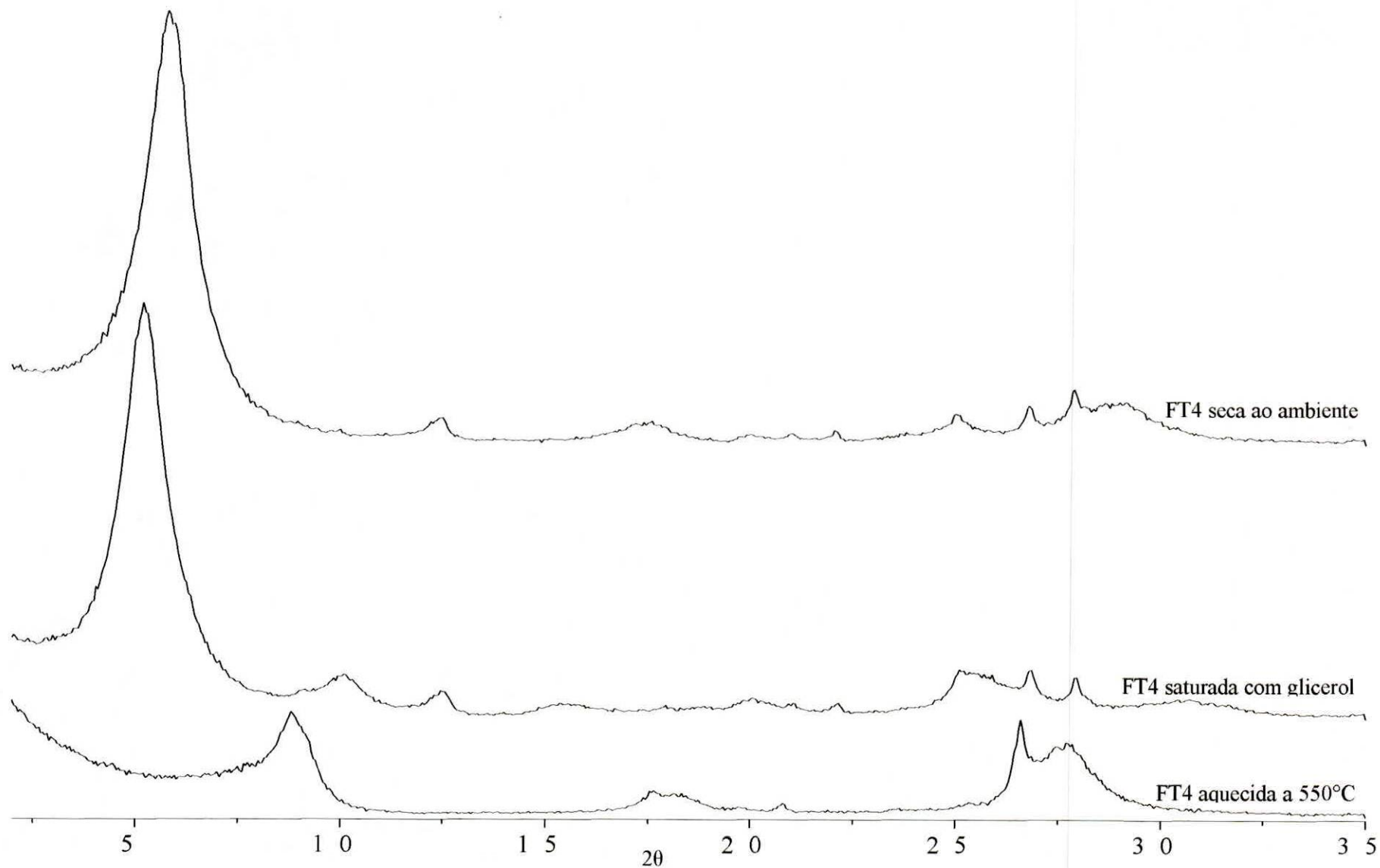


Anexo 15- Difratogramas da fração argila da amostra FT1 saturada com KCl: seca ao ambiente, saturada com glicerol, aquecida a  $350^\circ\text{C}$  e, aquecida a  $550^\circ\text{C}$ .

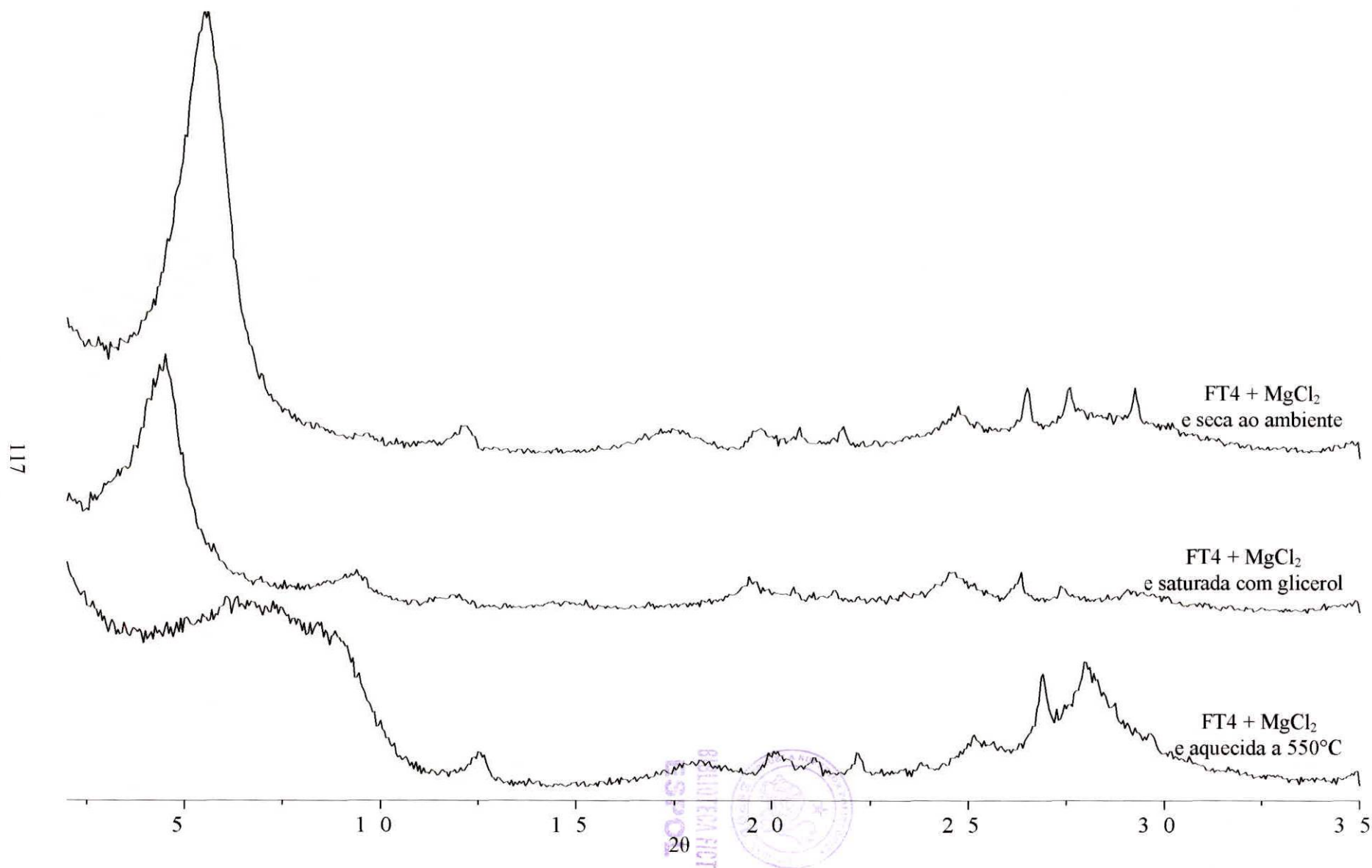




Anexo 16- Difratomogramas da fração argila da amostra FT1 saturada com LiCl: seca ao ambiente e, saturada com glicerol após aquecida a 300°C.

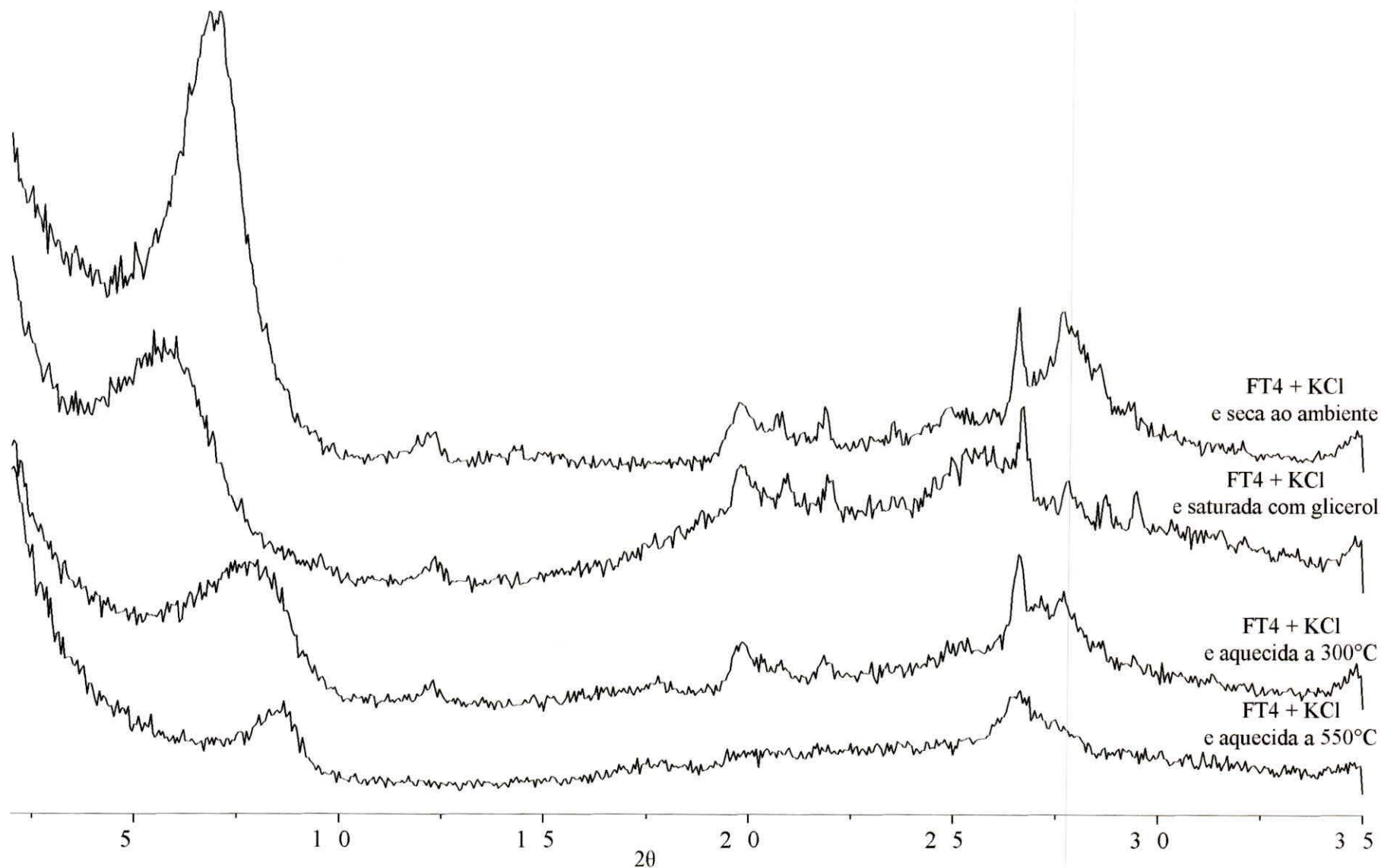


Anexo 17- Difratomogramas da fração argila da amostra FT4 seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.

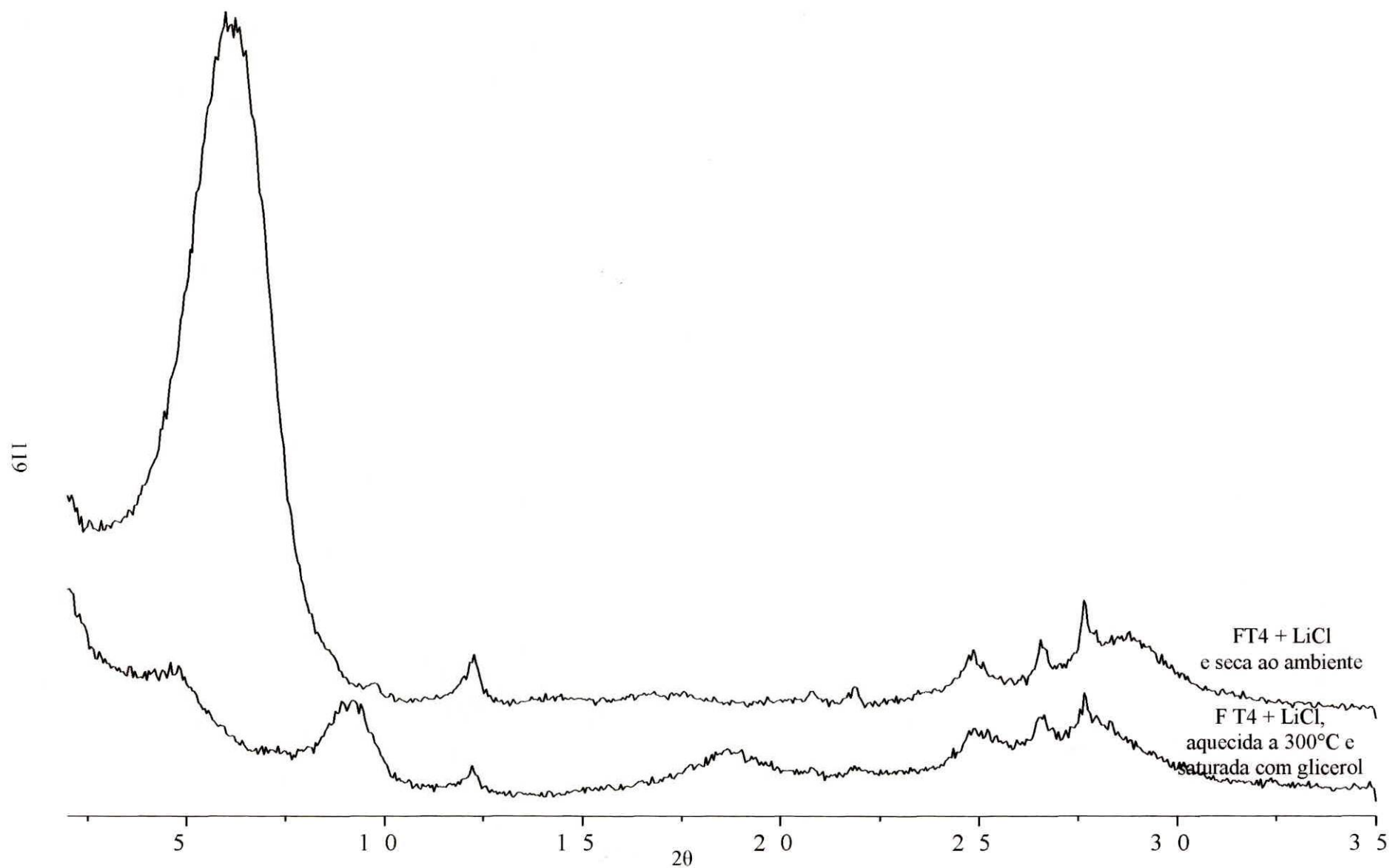


Anexo 18- Difratomogramas da fração argila da amostra FT4 saturada com MgCl<sub>2</sub>: seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C

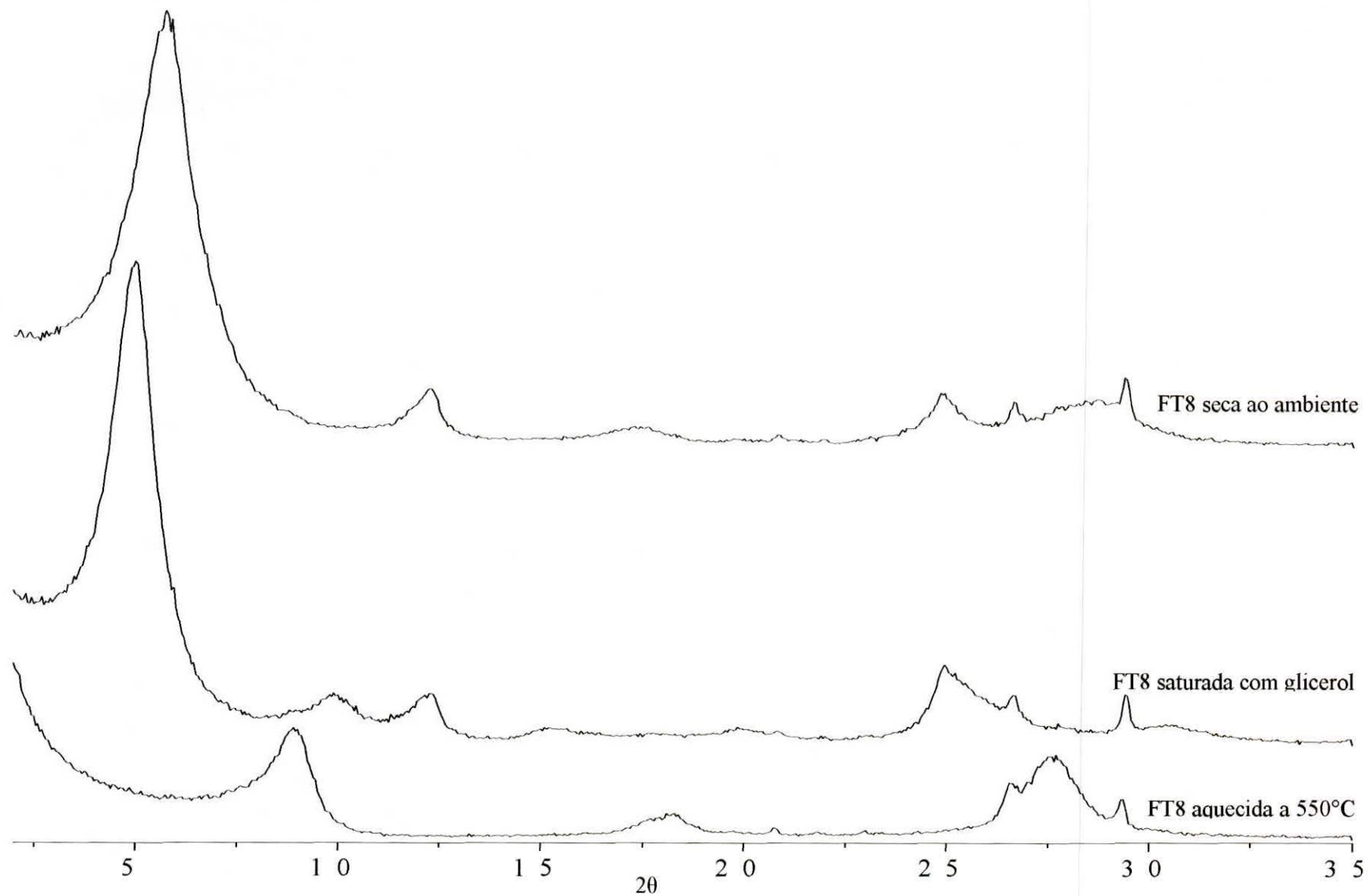




Anexo 19- Difrátogramas da fração argila da amostra FT4 saturada com KCl: seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a  $550^\circ\text{C}$ .

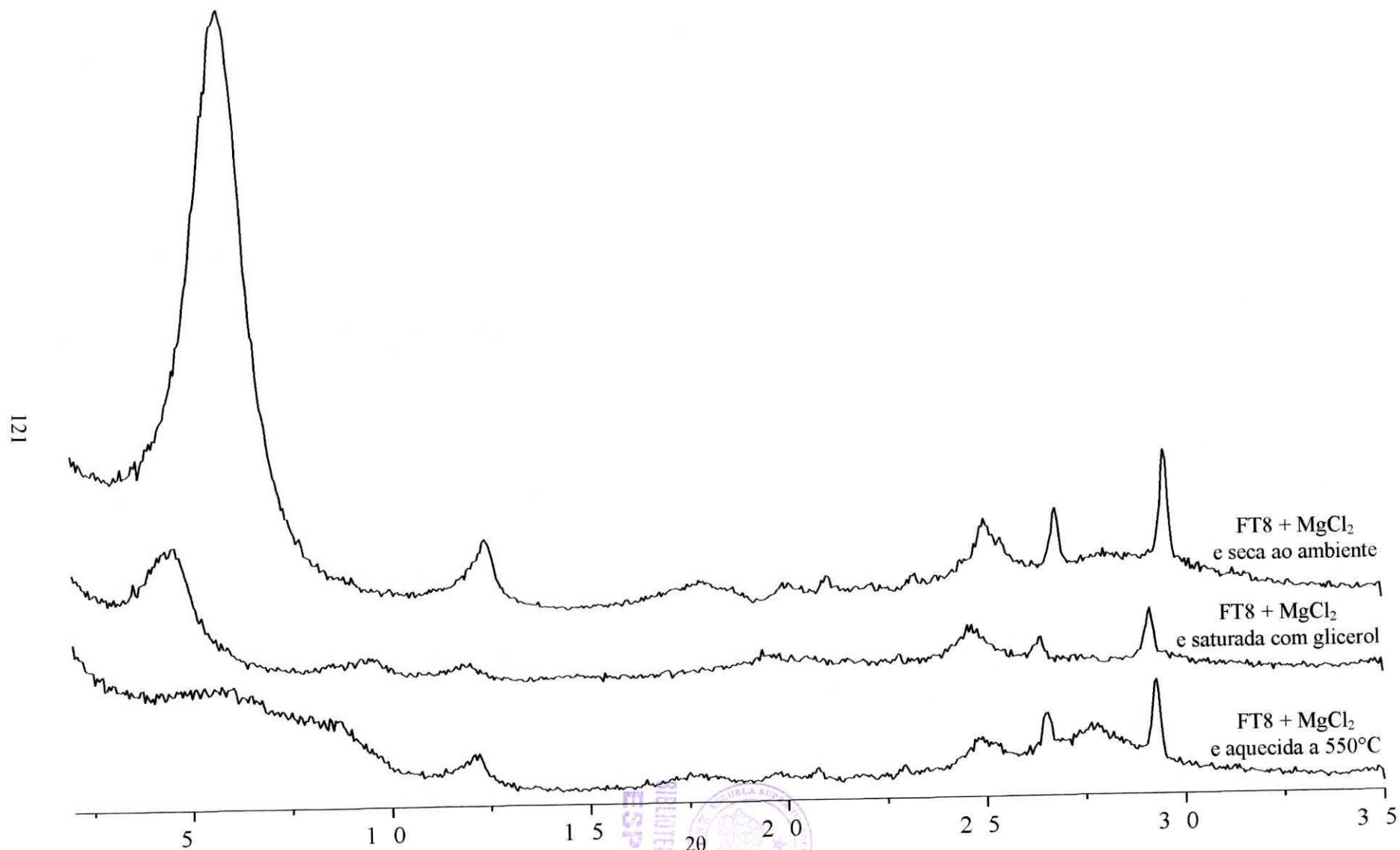


Anexo 20- Difratomogramas da fração argila da amostra FT4 saturada com LiCl: seca ao ambiente e, saturada com glicerol após aquecida a 300°C.

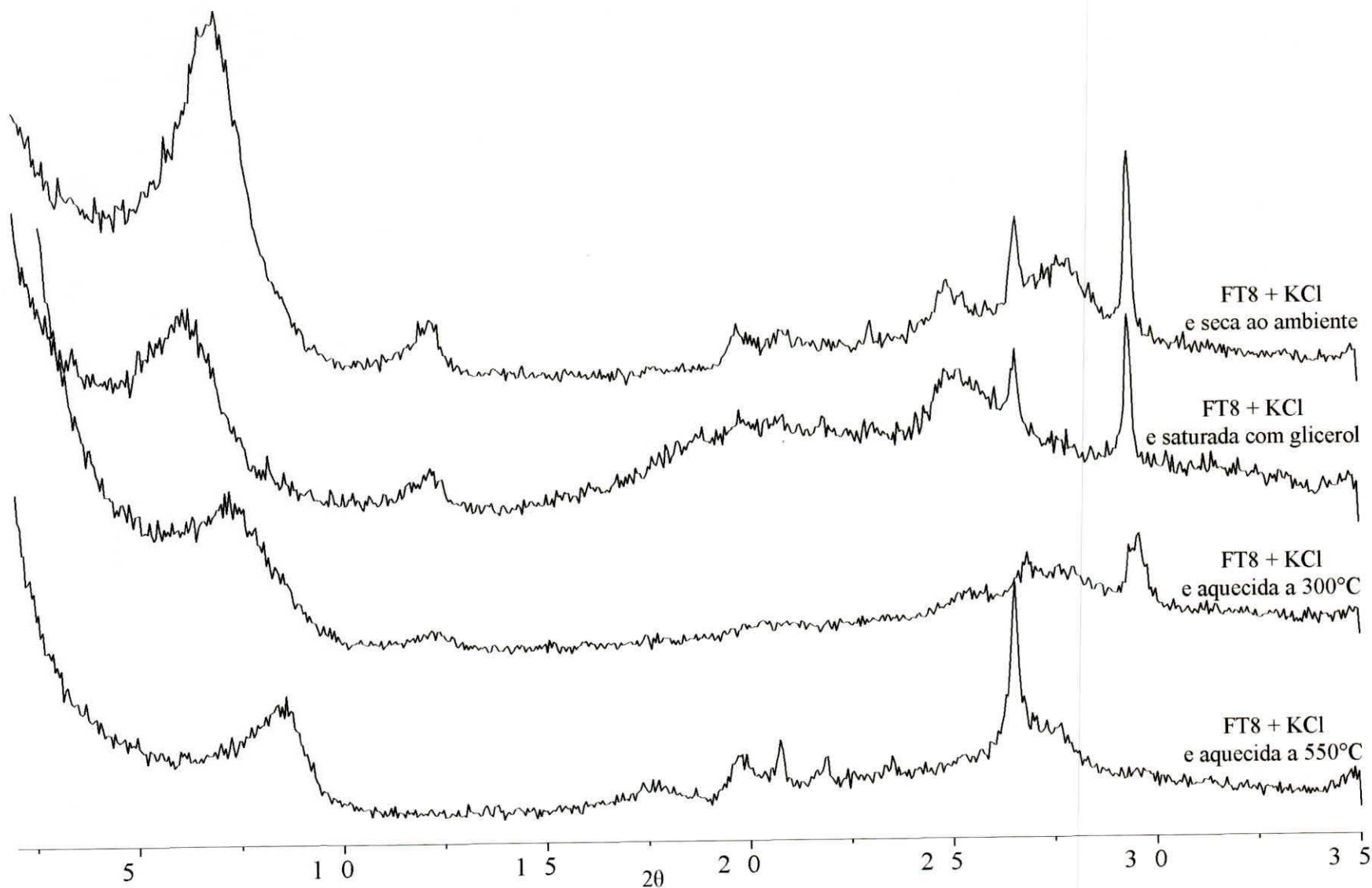


Anexo 21- Difratomogramas da fração argila da amostra FT8 seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C.

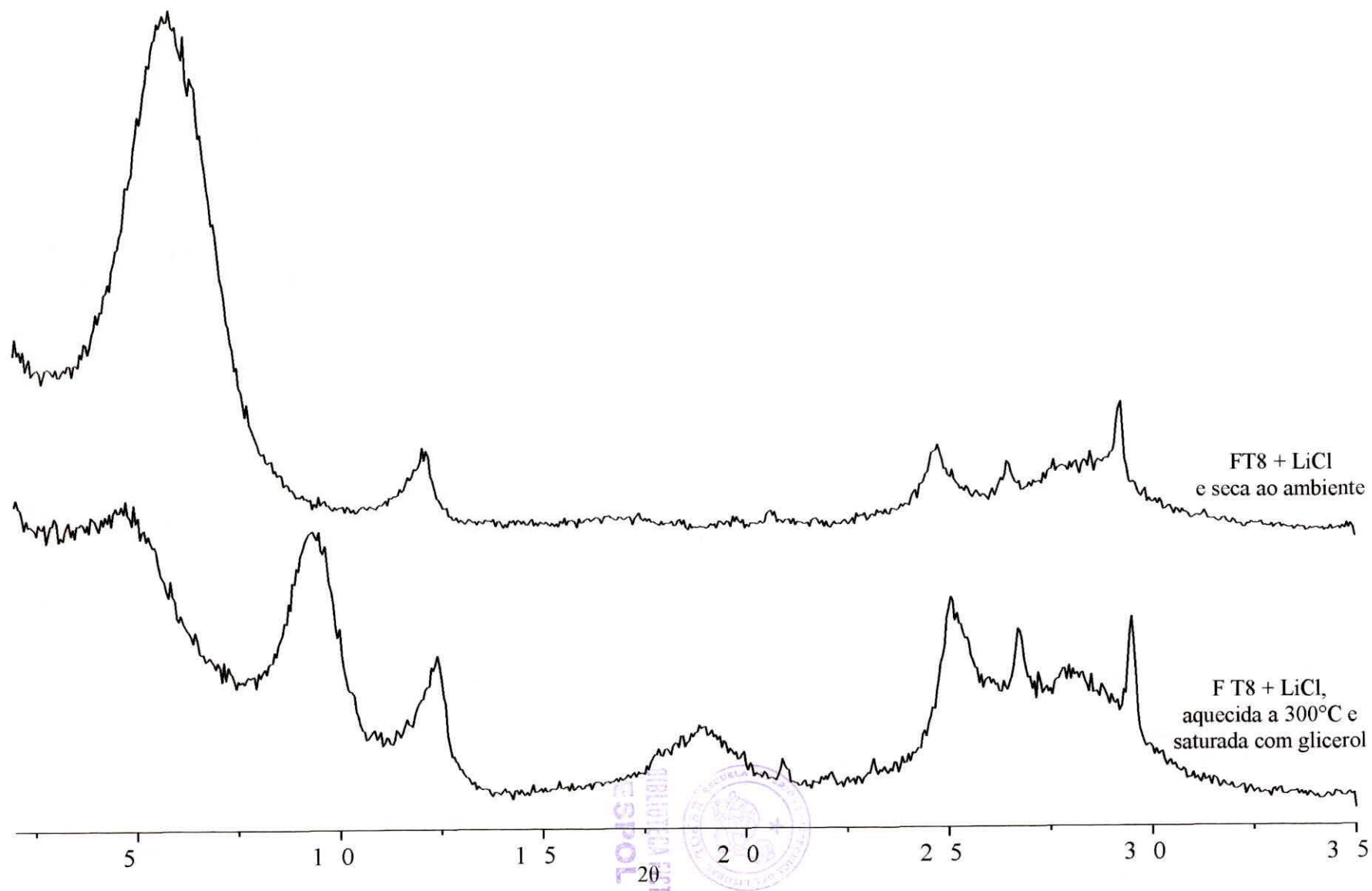




Anexo 22- Difratomogramas da fração argila da amostra FT8 saturada com MgCl<sub>2</sub>: seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a 550°C



Anexo 23- Difrátogramas da fração argila da amostra FT8 saturada com KCl: seca ao ambiente, saturada com glicerol e, aquecida a  $550^\circ\text{C}$ .



Anexo 24- Difratomogramas da fração argila da amostra FT8 saturada com LiCl: seca ao ambiente e, saturada com glicerol após aquecida a 300°C.



## Ficha de Aprovação

### TESE DE DOUTORADO

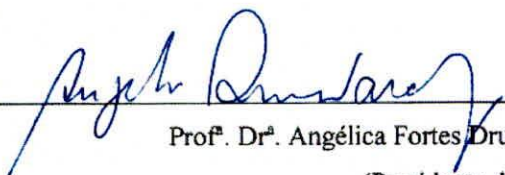
**TÍTULO:** Caracterização Tecnológica das Argilas da Península de Santa Elena, Equador: Viabilidade de Suas utilizações Industriais.

**AUTOR(A):** Ana Mercedes Morales Carrera

**ORIENTADOR(A):** Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Angélica Fortes Drummond Chicarino Varajão

Aprovada em : 27 / 08 / 2006

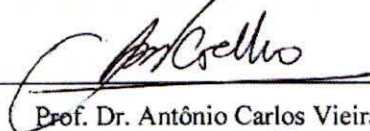
### BANCA EXAMINADORA



Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Angélica Fortes Drummond Chicarino Varajão  
(Presidente da Banca)



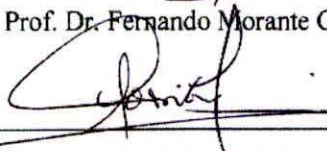
BIBLIOTECA FICT  
ESPOL



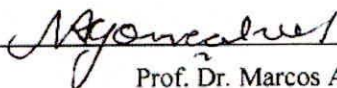
Prof. Dr. Antônio Carlos Vieira Coelho



Prof. Dr. Fernando Morante Carballo



Prof. Dr. Paul César Carrión Mero



Prof. Dr. Marcos Andrade Gonçalves

Ouro Preto, 27 / 08 / 2006

2  
Donación a la biblioteca de la  
Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra  
Tesis de Doctorado en Ciencias Naturales.  
De Ana Mercedes Morales Camero  
Ingeniera de Minas - FICT-ESPOL.

**CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS ARGILAS DA  
PENÍNSULA DE SANTA ELENA, EQUADOR: VIABILIDADE DE  
SUAS UTILIZAÇÕES INDUSTRIAIS**

