



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DO PH NO PROCESSO DE
MISTURA NA INDÚSTRIA CERÂMICA**

Raquel Lage Jorge

Belo Horizonte – MG

2011



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DO PH NO PROCESSO DE
MISTURA NA INDÚSTRIA CERÂMICA**

Raquel Lage Jorge

Monografia apresentada ao Curso de
Química Tecnológica do CEFET-MG como
parte das exigências da disciplina Trabalho
de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Prof. Dr. Patterson Patrício

Banca Examinadora:

**Prof. Dr. Patterson Patrício de Sousa
Profa. Dra. Ângela Mello Ferreira Guimarães
Profa. Dra. Clausymara Lara Sangiorge**

**Belo Horizonte-MG
2011**

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a minha família, em especial a meus pais.

AGRADECIMENTOS

Palavras são incapazes de expressar a Deus, a gratidão que existe em meu coração por todo o bem que Ele me fez

Agradeço aos meus pais, Moysés Duarte Jorge e Valesca Morais Lage, por me guiarem com tanto amor e dedicação até aqui

Ao meu orientador, Patterson Patrício, pelo apoio e conhecimento transmitido

A Ângela e a Clausymara por aceitarem participar da banca avaliadora

A todo pessoal do "FGK", em especial ao Dr. Ralf Diedel e Miriam Peuker

Ao CEFET-MG por toda minha formação

Aos meus amigos que por serem cúmplices colaboraram indiretamente para realização deste trabalho

LISTA DE ABREVIATURAS

ICP-MS – Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado

IC – Cromatografia-Iônica

CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

pH – Potencial de Hidrogênio

FGK – *Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe Glas/Keramik GmbH*

CTC – Capacidade de Troca Catiônica

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

	Pg.
Figura 1 - a: Grupo tetraédrico; b: lâmina tetraédrica; 5	5
c: grupo octaédrico; d: lâmina octaédrica (Aguiar et al., 2002) 5	5
Figura 2: Transição da Fase do Quartzo: a) quartzo- α e b) quartzo- β 6	6
Figura 3: Unidades Estruturais dos Argilominerais (Santos, 1989) 8	8
Figura 4: Representação esquemática da estrutura cristalina da caulinita 9	9
Figura 5: Esquema da estrutura da caulinita 10	10
Figura 6: Esquema idealizado da camada de caulinita vista em projeções ao longo do eixo a (na parte superior da figura) e ao longo do eixo b (parte inferior). 10	10
Figura 7: Foto ilustrativa da caulinita 11	11
Figura 8: Esquema de Troca Catiônica de uma esmectita 12	12
Figura 9: Diagrama de blocos de um sistema de espectrômetro de massas com ICP 14	14
Figura 10: Analisador de massas quadrupolar 14	14
Figura 11: Höhr-Grenzhausen situada no mapa da Alemanha 17	17
Figura 12: Brasão da cidade de Höhr-Grenzhausen 18	18
Figura 13: Efeito Tyndall..... 22	22
Figura 14: Equilíbrio da Membrana de Vidro..... 22	22
Figura 15: Filtro de Seringa 23	23
Figura 16: Fórmula do Teste G 24	24
Figura 17: Diagrama Eh _{pH} para o ferro..... 28	28
Fluxograma 1 – Processo de Fabricação de materiais cerâmicos por moldagem a frio 4	4
Fluxograma 2: Procedimentos realizados..... 20	20

Tabela 1: Relação de CTC de alguns argilominerais	13
Tabela 2: Soluções a serem preparadas para Análise	19
Gráfico 1 – Concentração de potássio em função do pH	24
Gráfico 2: Concentração de cálcio em função do pH	25
Gráfico 3: Concentração de magnésio em função do pH.....	26
Gráfico 4: Concentração de sódio em função do pH.....	26
Gráfico 5: Concentração de ferro em função do pH	27
Gráfico 6: Concentração de bário em função do pH	27
Gráfico 7: Concentração de cobre em função do pH	27
Gráfico 8: Concentração de manganês em função do pH.....	27
Gráfico 9: Concentração de estrôncio em função do pH	27
Gráfico 10: Concentração de zinco em função do pH	27
Gráfico 11 – Concentração de sulfato em função do pH.....	30
Gráfico 12 – Concentração de cloreto em função do pH	30
Gráfico 11 – Concentração de nitrato em função do pH.....	30
Gráfico 12 – Concentração de fluoreto em função do pH	31

RESUMO

MINERAIS ESTÁVEIS NO PROCESSO DE MISTURA NA INDÚSTRIA CERÂMICA

JORGE, R. L.

Sabe-se que cada material cerâmico produzido tem sua composição ideal, responsável pela capacidade de suportar altas temperaturas, alta dureza, alta fragilidade, alta resistência ao desgaste abrasivo, baixa condutividade térmica, alta estabilidade química e térmica, dentre outros. Se o material cerâmico apresenta essas várias características, é considerado um produto de boa qualidade. Caso a sua composição sofra alteração, alguma (s) dessa (s) característica (s) pode deixar de existir.

Foi observado no *Forschungsinstitut Für Anorganische Werkstoffe Glas/Keramik - GmbH*, instituto localizado na cidade de *Höhr-Grenzhausen* no oeste da Alemanha, no decorrer da fabricação de materiais cerâmicos, tais como porcelanas, que a reprodutibilidade não estava boa quando a matéria-prima utilizada era a argila caulim. A produção de certo material atingia diferentes graus de qualidade quando produzidas em períodos diferentes, mesmo estando sob as "mesmas" condições anteriores.

Como o comportamento do caulim submetidos a diferentes valores de pH não era conhecido, propôs-se realizar um estudo para averiguar se essa variável pode interferir diretamente no processo produtivo de materiais cerâmicos e com isso, desenvolver um trabalho científico com os resultados obtidos.

Esse estudo proposto foi aceito, uma vez que os argilominerais em geral, podem possuir capacidade de troca iônica em soluções aquosas e além do mais, o pH não era uma variável controlada durante os processos de produção.

O estudo consistiu em caracterizar a argila e, posteriormente variar o pH das soluções que a continham para averiguar se havia alguma diferença na composição da mesma. Para isso utilizamos a alta tecnologia dos equipamentos ICP-MS e IC e foi possível comprovar que alguns íons sofrem variação de concentração com pH, o que poderia estar acarretando na baixa reprodutibilidade do material.

Palavras-chave: cerâmica, caulinita, pH.

SUMÁRIO

CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA.....	1
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA.....	2
DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
LISTA DE ABREVIATURAS	iii
LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS.....	iv
LISTA DE TABELAS, QUADROS E GRÁFICOS ...	Erro! Indicador não definido.
RESUMO	vi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
2.1 Processo de Produção de Materiais Cerâmicos.....	1
2.1.1 Indústria Cerâmica.....	1
2.1.2 Processamento de Material Cerâmico.....	2
2.2 Matérias-Prima da Indústria Cerâmica	4
2.2.1 Argila	4
2.2.2 Caulinita	6
2.3 Influência do pH na produção de argilas.....	11
2.3.1 Fenômeno da Adsorção	11
2.3.2 Capacidade de Troca Catiônica	12
2.4 Técnicas Analíticas	13
2.4.1 ICP-MS.....	13
2.4.2 Cromatografia-Iônica	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1 Considerações Gerais.....	17
3.2 Identificação da Área de Estudo.....	17
3.3 Amostragem e Preparo da Amostra	18
3.4 Identificação de Íons Presentes na Argila	18
3.5 Estudo da Capacidade de Troca Iônica da Argila	19
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
4.1 Resultados do ICP-MS.....	23
4.1.1 Potássio.....	24
4.1.2 Cálcio	25

4.1.3 Magnésio.....	25
4.1.4 Sódio	26
4.1.5 Ferro	27
4.1.6 Outros cátions.....	28
4.2 Resultados da Cromatografia-Iônica	30
4.2.1 Sulfato	30
4.2.2 Cloreto	31
4.2.3 Outros ânions.....	31
5 CONCLUSÃO.....	31
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	32

1. INTRODUÇÃO

No *Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe Glas/Keramik – GmbH* localizado na cidade de Höhr-Grenzhausen, na Alemanha, observou-se que, na fabricação de materiais cerâmicos, tais como as porcelanas, alguns materiais apresentavam diferentes graus de qualidade, quando produzidos em períodos diferentes, sob as mesmas condições.

A falta de reprodutibilidade nos processos de produção que envolve esse material aliado ao pouco conhecimento sobre o comportamento das soluções caulínicas, motivaram o estudo desses materiais.

A partir do conhecimento de que argilominerais podem possuir capacidade de troca catiônica em soluções aquosas (SANTOS, 1989), e da verificação de que o pH era uma variável não-controlada no processo de produção, desenvolveu-se um trabalho para avaliar a influência do pH na composição da argila.

O trabalho consiste na verificação na argila pela avaliação de sua composição em solução com diferentes pH, utilizando de ICP-MS e Cromatografia Iônica.

Os resultados obtidos comprovam a variação de concentração de alguns íons com o pH, resultando na baixa reprodutibilidade do material.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processo de Produção de Materiais Cerâmicos

2.1.1 Indústria Cerâmica

A indústria cerâmica é uma indústria de processos químicos, nos quais as matérias-primas (argilas, caulins, feldspatos, quartzo) são processadas em uma seqüência operacional que, a cada etapa, sofrem alterações em suas características químicas e físicas para se obter um produto final com as características desejáveis de mercado.

De acordo com Santos (1989), a produção de materiais cerâmicos compreende uma seqüência de etapas de manufatura para o processamento de sólidos e líquidos, sendo que, pelo menos, uma das etapas consiste em fazer que ocorra reações em temperaturas elevadas para que os produtos cerâmicos adquiram as propriedades úteis desejadas. As principais etapas no processamento de materiais cerâmicos podem ser grupadas da seguinte forma: (I) preparação das

matérias-primas; (II) conformação (formação ou moldagem) e fabricação; (III) processamento térmico; (IV) acabamento. O processamento térmico caracteriza e é de fundamental importância para a produção dos materiais cerâmicos; contudo, processamentos mecânicos, elétricos, magnéticos e químicos são complementares e muito importantes. O conhecimento dos processos e do comportamento das matérias-primas durante os mesmos é vital para o desenvolvimento de novos processos e de novos materiais cerâmicos.

2.1.2 Processamento de Material Cerâmico

Segundo Reed (1995), as propriedades dos materiais cerâmicos são determinadas pelas características atômicas e microestruturais dos materiais que os compõem. Estas características podem ser controladas pela seleção das matérias-primas, processo de fabricação e produto. É fundamental o controle para que os defeitos microestruturais sejam minimizados. O produto em questão é relacionado com a cerâmica tradicional, tais como telhas, pisos, porcelanas, dentre outros.

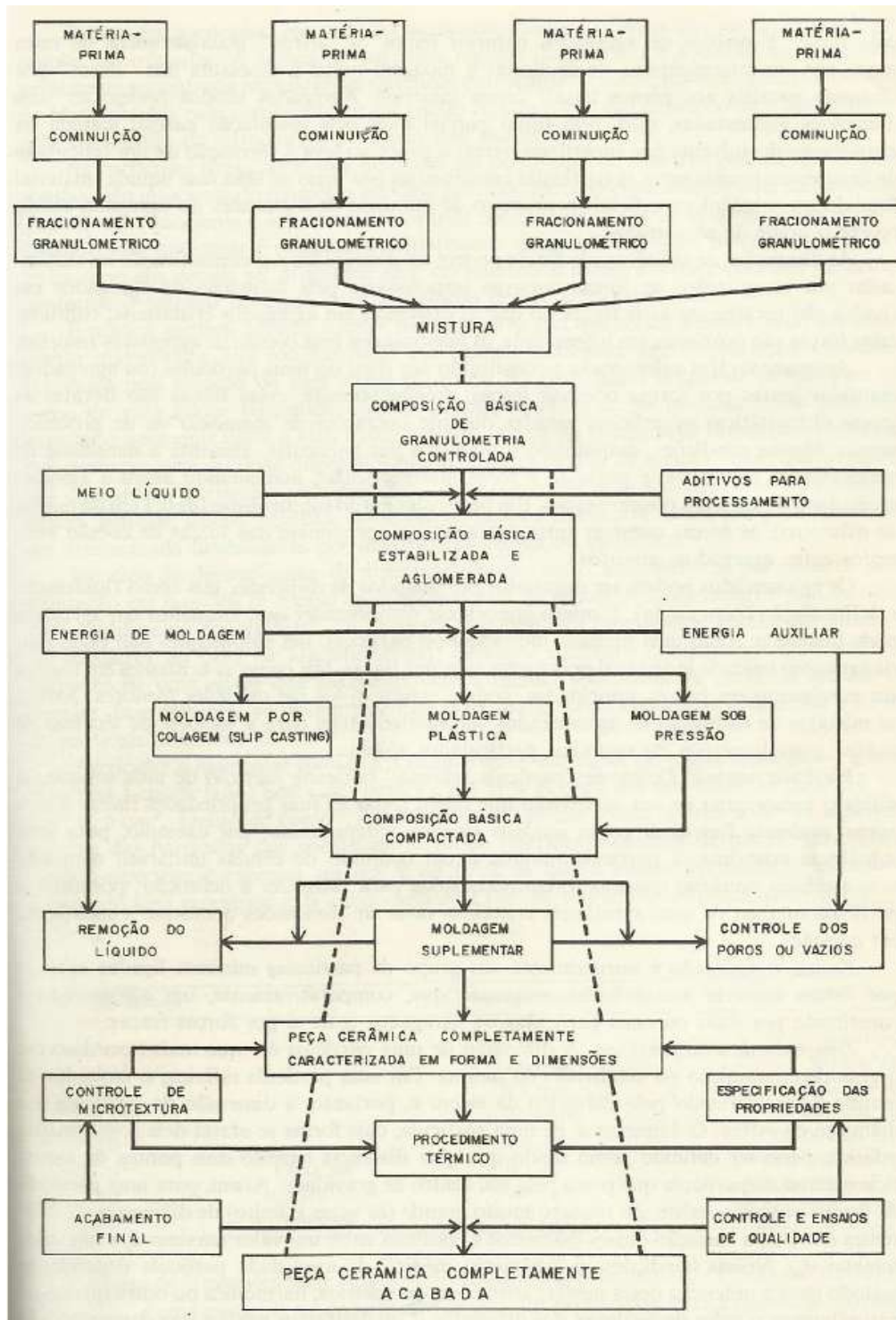
A fim de obter um produto de alta qualidade, as argilas, depois de serem extraídas, devem ser estocadas por um período não inferior a seis meses (sazonamento, que tem como objetivos principais a melhoria da plasticidade das argilas, lavagem dos sais solúveis, decomposição da matéria-orgânica e diminuição das tensões causadas pelas quebras das ligações químicas), então a matéria-prima estará pronta para o processo de fabricação de cerâmica estrutural. Para obter um produto de qualidade e minimizar os defeitos e perdas, é preciso um rigoroso acompanhamento em cada etapa.

Preparar a matéria-prima para o processamento cerâmico é uma das etapas fundamentais do processo. Este preparo realizado adequadamente faz com que a conformação e o manuseio a cru da cerâmica melhore e garanta melhorias também no produto após a queima.

A conformação envolve os seguintes processos: colagem, extrusão, prensagem e plástica, e depende diretamente da forma geométrica do objeto a ser produzido. O processamento térmico pode ocorrer em várias etapas do processo cerâmico, mas sua maior importância está relacionada com a secagem e queima. Na secagem ocorre a eliminação de água livre e o corpo adquire resistência mecânica para a queima, evitando problemas de trinca e contrações diferenciais.

Controla-se nesta etapa a temperatura, umidade e velocidade (MELO, M. A. F. *et al*, 2002).

O fluxograma abaixo mostra o processo de preparação de materiais cerâmicos, que auxilia a compreender melhor o que acontece depois que a argila é retirada da natureza pelo processo de amostragem:



Fluxograma 1 – Processo de Fabricação de materiais cerâmicos por moldagem a frio

2.2 Matérias-Prima da Indústria Cerâmica

2.2.1 Argila

Coelho *et al.* (2007) define argila como uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais. Uma argila pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais (Santos, 1989).

Os termos argila e argilomineral referem-se a materiais encontrados na natureza (Coelho *et al.*, 2007). Há aproximadamente 40 argilominerais existentes, mas poucos são constituintes das Argilas Industriais e das Argilas Especiais, devido a possuírem algumas propriedades muito peculiares e/ou específicas que levam ao seu maior valor tecnológicas.

Quimicamente, os argilominerais são silicatos hidratados que podem conter cátions de Al, Mg, Fe, Ca, K e outros, e que estruturalmente se apresentam em camadas e folhas ou ainda, mais raramente, em cadeias ou fitas (Gomes, 1988). Por terem natureza cristalina, os princípios básicos da química estrutural e da cristalochímica aplicam-se integralmente a eles. Os grupos fundamentais com os quais se constroem todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais conhecidos são grupos tetraédricos e octaédricos, que têm em seus vértices, átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila que estão ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{+4} e Al^{+3} , ocasionalmente Fe^{+3} e Fe^{+2} , nos grupos tetraédricos e Al^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+3} , Ti^{+4} , ocasionalmente Cr^{+3} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Li^{+} , nos grupos octaédricos (Santos, 1989).

Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar camadas ou folhas hexagonais contínuas (Figura 2a-b). Os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em camadas ou folhas octaédricas (Figura 2c-d). Essas folhas são usualmente chamadas de folhas tetraédricas e folhas octaédricas, respectivamente (Santos, 1989). Por essa razão, os argilominerais são muitas vezes chamados "silicatos em camadas" ("layer silicates") e "filossilicatos" (Coelho *et al.*, 2007)

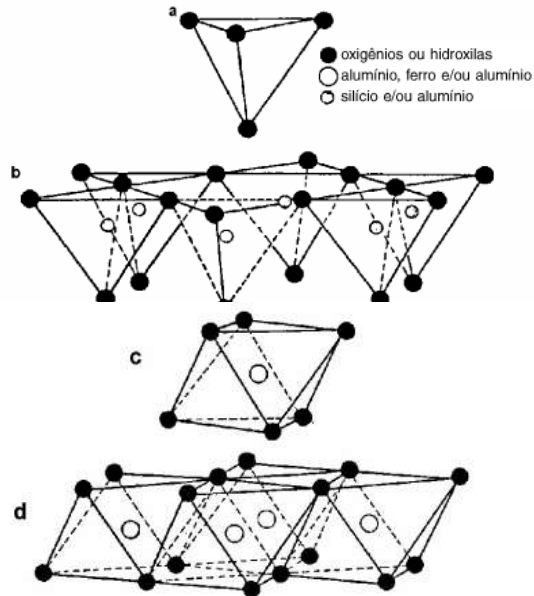


Figura 1 - a: Grupo tetraédrico; b: lâmina tetraédrica;
c: grupo octaédrico; d: lâmina octaédrica (Aguiar et al., 2002)

Além dos argilominerais, as argilas ainda possuem em sua composição certa quantidade de materiais estranhos ou impurezas, que se misturam durante sua formação. Alguns são constituídos de resíduos minerais provenientes das rochas originais, outros se juntaram às argilas durante seu transporte. Como exemplo desses minerais tem-se o quartzo (SiO_2), as micas, os feldspatos, os calcários, a pirita (FeS_2), a hematita (Fe_2O_3), a calcita, a dolomita e outros minerais residuais, além de minerais não cristalinos ou amorfos. Também constituem impurezas nas argilas, os sais solúveis e a matéria orgânica (SENAI, 2007; Santos, 1989).

A sílica (SiO_2) ocorre sobretudo na forma de quartzo, que é um mineral abundante na natureza (aproximadamente, 12% em volume), cuja estrutura cristalina se constitui de um retículo tridimensional de tetraedros de SiO_4 ligados a uma estrutura compacta. Aparece em maior quantidade em argilas e folhelhos. O quartzo alfa (ou simplesmente quartzo) é a forma estável da sílica em temperatura abaixo de 573°C , cristalizada no sistema trigonal. A transformação do quartzo- α para o quartzo- β (em 573°C) é apenas uma mudança de ângulos de ligação entre os tetraedros vizinhos, com o conseqüente ajuste de distâncias interatômicas, como mostra a Figura 3 (Oliveira, 2005).

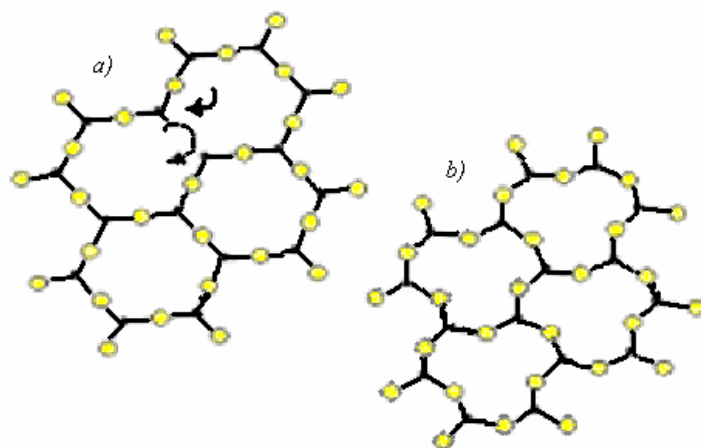


Figura 2: Transição da Fase do Quartzo: a) quartzo- α e b) quartzo- β

Fonte: Santos (2007)

2.2.2 Caulinita

O argilomineral caulinita é o mais frequentemente encontrado na natureza. É formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1, ou seja, cada camada consiste em uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, também chamada folha de gibsitá, que se ligam em uma única camada por meio de um oxigênio em comum (Santos, 1989). A presença desse argilomineral na massa cerâmica aumenta seu ponto de sinterização (confere refratariedade à massa) e diminui sua plasticidade (SENAI, 2007).

A caulinita faz parte do grupo de minerais industriais e possui a seguinte composição química: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Numa caulinita do tipo denominado "bem cristalizada" (isto é, com ordem no eixo b) existe um empilhamento regular das folhas unitárias; os planos entre as camadas 1:1 são um plano de clivagem, mas essa clivagem não é fácil devido às ligações ou pontes de hidrogênio entre as camadas, uma vez que existe um plano de íons hidroxila numa das faces da camada e um plano de íons oxigênio na outra camada imediatamente abaixo (ver figuras 3, 4, 5 e 6), sem haver interações iônicas: em todos os argilominerais, as camadas sucessivas estão de tal maneira que os íons O e OH estão em pares, opostos um ao outro, de modo a formar uma ligação hidrogênio, OH-O, que também recebe o nome especial de "ligação hidroxila". Na caulinita do tipo "bem cristalizada", os ângulos da cela unitária permitem uma sequência de empilhamento em que as unidades de caulinita se acham imediatamente uma sobre as outras, isto é, regularmente ao

longo do eixo b , mas estão deslocados de uma distância $a_0/3$ ao longo do eixo a . Este tipo de caulinita, bem ordenado e bem cristalizado, não é comum. Micrografias eletrônicas mostram que a caulinita bem cristalizada é constituída por lamelas ou placas de perfil hexagonal, que refletem o caráter pseudo-hexagonal da estrutura da caulinita, devido ao arranjo hexagonal das unidades constituintes das folhas de silicato e de hidróxido de alumínio. Difração de raios X de películas orientadas dessas placas mostram que as faces hexagonais são os planos cristalográficos basais (001); a espessura das placas é geralmente muito menor que o diâmetro das faces hexagonais; daí resulta a morfologia anisométrica das partículas de caulinita (Santos, 1989).

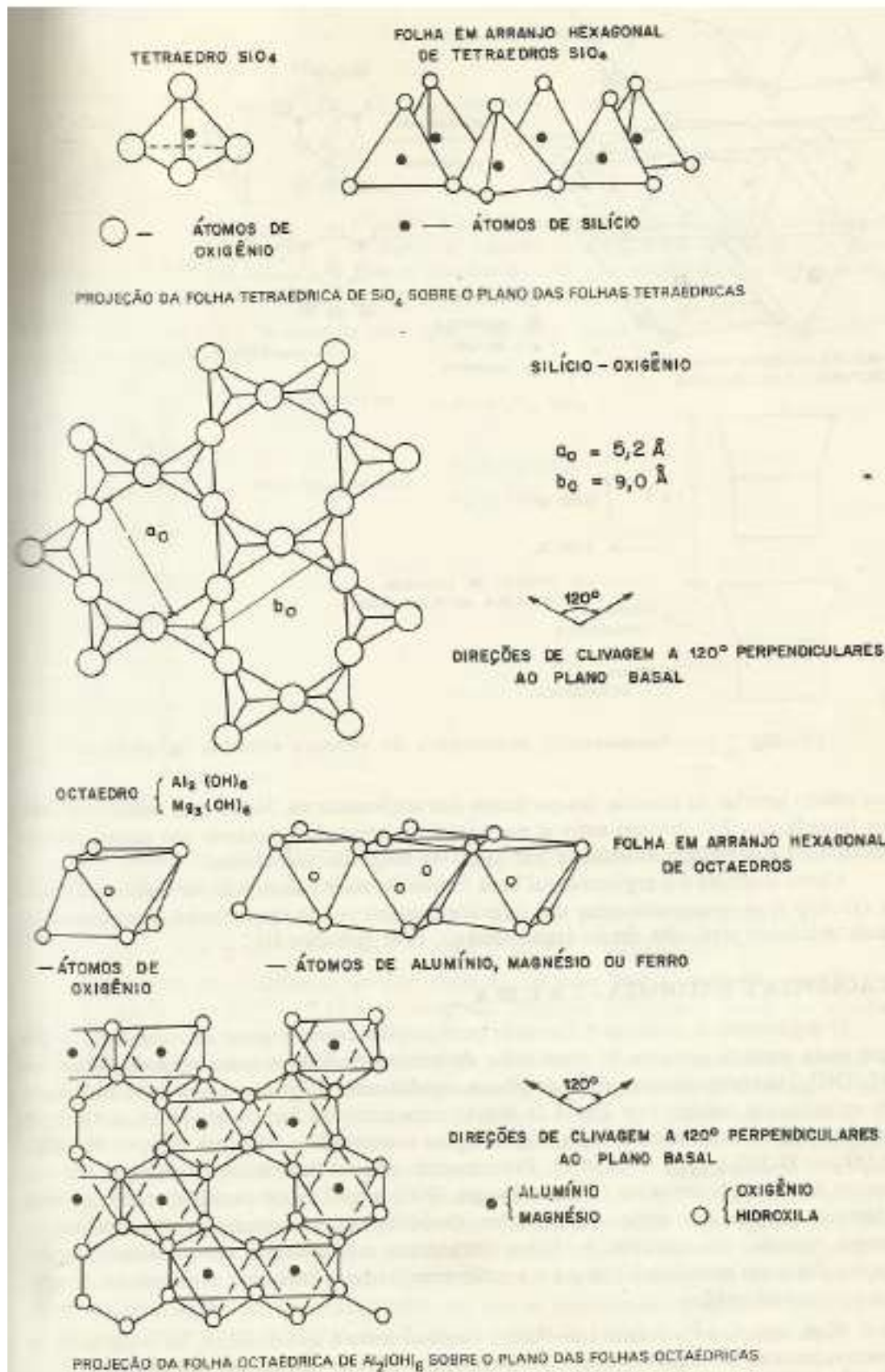


Figura 3: Unidades Estruturais dos Argilominerais (Santos, 1989)

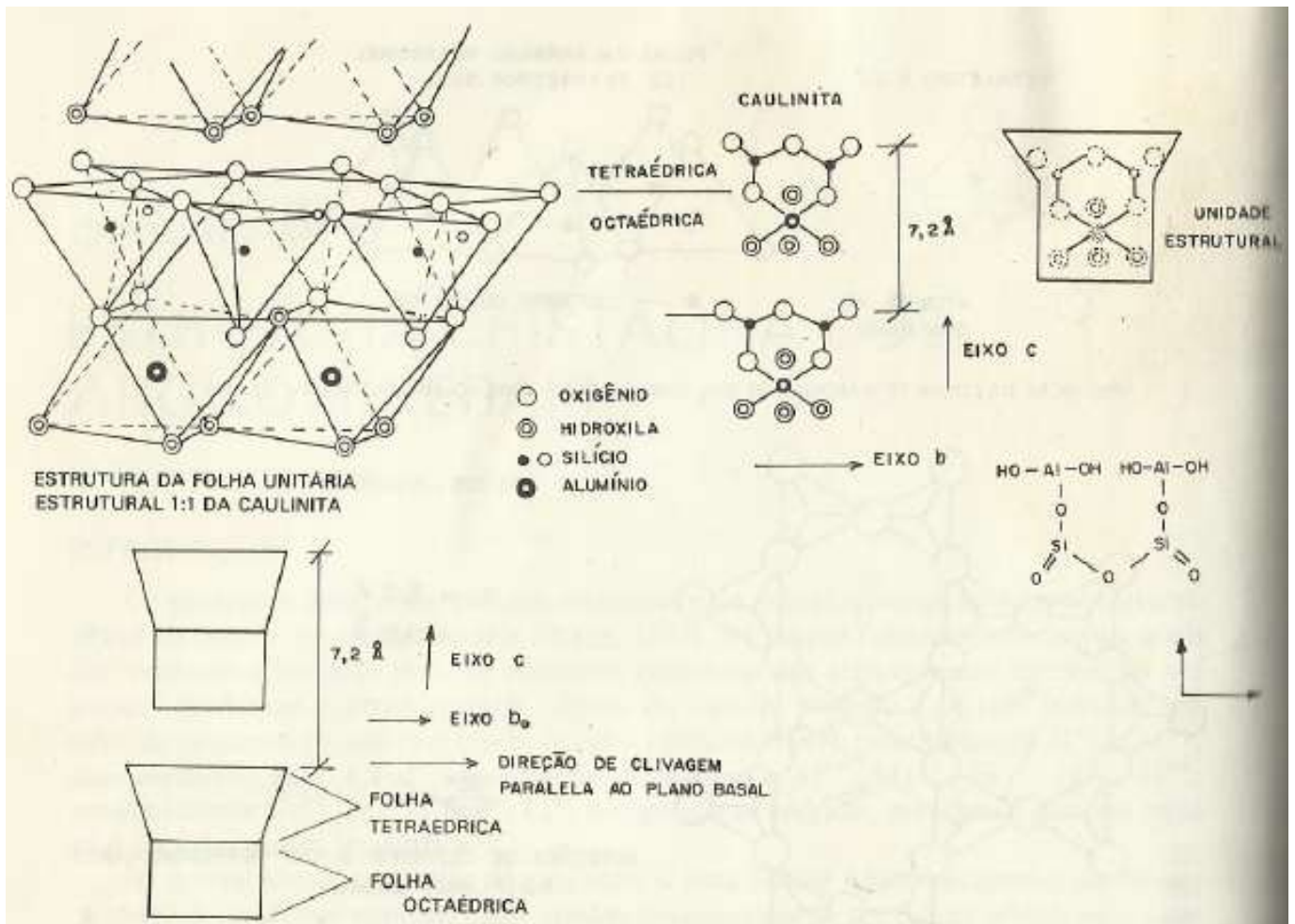


Figura 4: Representação esquemática da estrutura cristalina da caulinita (Santos, 1989)

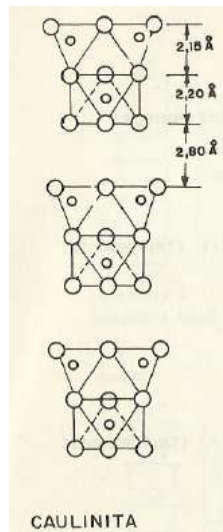


Figura 5: Esquema da estrutura da caulinita
(adaptada por Santos, 1989)

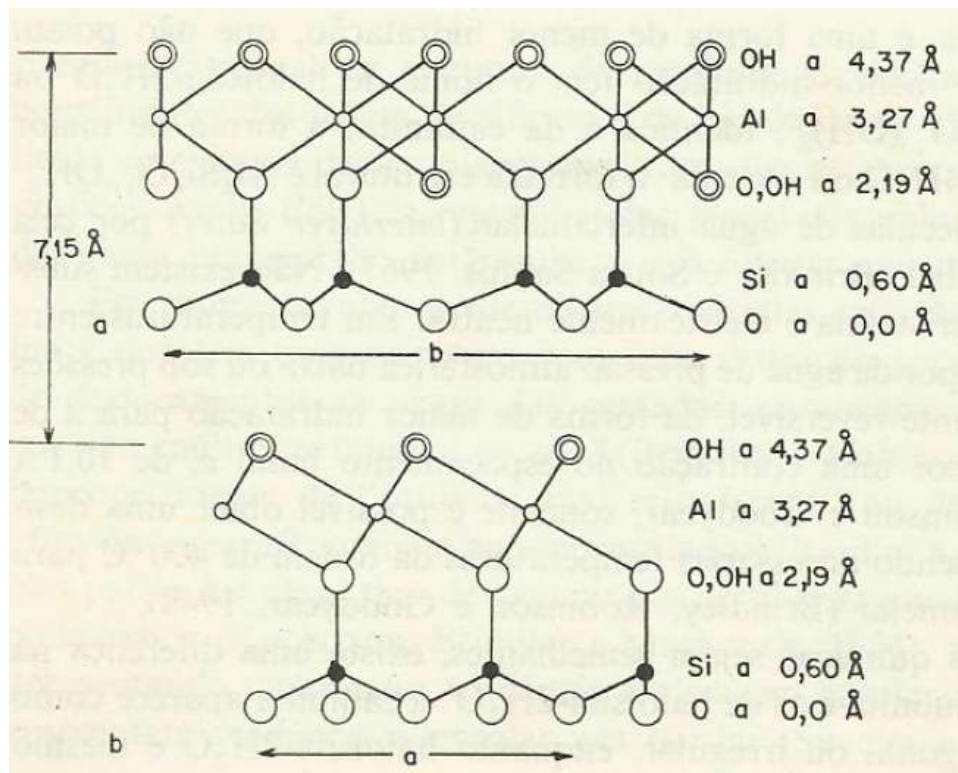


Figura 6: Esquema idealizado da camada de caulinita vista em projeções ao longo do eixo a (na parte superior da figura) e ao longo do eixo b (parte inferior). A altura **dos átomos em relação ao plano basal** de oxigênios "tetraédricos" é dada em angstroms
(adaptada por Santos, 1989)

As rochas que são ricas em caulinita são conhecidas como argila de porcelana, barro branco, ou caulim.

Esse argilo-mineral é um importante componente na maioria dos corpos cerâmicos e é utilizado na fabricação de porcelana, cerâmica, comprimidos, louças, talheres e, se possuir um alto grau de pureza, apresenta uma coloração muito alva, o que possibilita seu uso pela indústria de papel. Ainda pode ser usada como extensor em tintas à base aquosa e como enchimento em polímeros de borracha e sintéticos.

Sabe-se que a caulinita possui uma baixa capacidade de dilatação e de troca catiônica. É um mineral macio, terroso e formado pelo intemperismo químico de minerais de silicato de alumínio.

Em muitas regiões no mundo, possui cores rosa-laranja-vermelho pelo fato de possuir óxido de ferro em sua composição, o que dá os tons de ferrugem distintos. Existe também em cores brancas, amarelas ou levemente alaranjadas, mas em menor escala.

Essa argila é encontrada em abundância em solos formados pelo intemperismo químico das rochas em climas quentes e úmidos, como em áreas de floresta tropical. Nos solos ao longo de climas progressivamente mais frios ou secos, a proporção dessa argila diminui.



Figura 7: Foto ilustrativa da caulinita

Fonte: i00.i.aliimg.com/

2.3 Influência do pH na produção de argilas

2.3.1 Fenômeno da Adsorção

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção parece

ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito.

Classificam-se os fenômenos adsorptivos quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física.

A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química).

Por este motivo este tipo de adsorção é favorecida por uma diminuição de temperatura e também por um aumento de pressão. A catálise heterogênea geralmente envolve adsorção química dos reagentes.

A adsorção física, que constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação, é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas as forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e atinge rapidamente o equilíbrio (RUTHVEN, D. M, 1984).

2.3.2 Capacidade de Troca Catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) da argila é a quantidade de íons, particularmente cátions, que esta pode adsorver e trocar.

A figura abaixo ilustra como ocorre essa troca de cátions na superfície de uma esmectita.

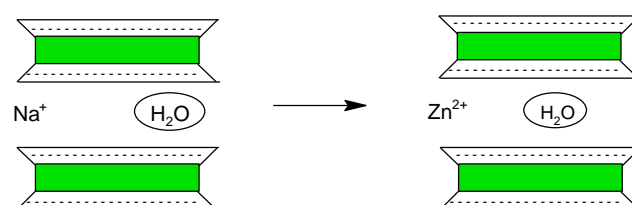


Figura 8: Esquema de Troca Catiônica de uma esmectita

Esse esquema mostra como funciona a troca catiônica, pois a argila ilustrada acima possui carga negativa na sua superfície e, por isso, atrai cátions. Após

realizar experimentos, foi verificado que os íons sódio, naturalmente presente na estrutura da argila, são substituídos pelos íons Zn^{2+} da solução no qual a argila foi imersa.

A tabela abaixo mostra a capacidade de troca catiônica de alguns argilominerais, expressa em miligrama/100g de argila:

Tabela 1: Relação de CTC de alguns argilominerais

Mineral	CTC (mg/ 100g de argila)
Caulinita	3-15
Haloisita 2H ₂ O	5-10
Haloisita 4H ₂ O	10-40
Ilita	10-40
Sepiolita-atapulgita	20-35
Clorita	10-40
Montmorilonita	80-150
Vermiculita	100-150

FONTE: SANTOS, 1989.

A caulinita, como se percebe, possui uma baixa capacidade de troca catiônica, o que não a impede de trocar íons para água em meio aquoso. Por isso o estudo do pH foi necessário, para averiguar a existência de variação da composição da argila em uma ampla faixa de pH, desde o meio ácido até o alcalino. Se houver diferença do comportamento dessas caulinitas em diferentes meios, pretende-se observar qual o melhor pH para que o processamento cerâmico ocorra. Com isso, minimizaremos os erros durante a execução dos procedimentos, produziremos resultados mais satisfatórios e conseqüentemente o custo de produção destes materiais irá cair. Portanto, espera-se aprimorar a fabricação de certos materiais cerâmicos tradicionais e contribuir para otimização do processo.

2.4 Técnicas Analíticas

2.4.1 ICP-MS

A espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente é uma técnica largamente utilizada na determinação de mais de 70 elementos em poucos minutos.

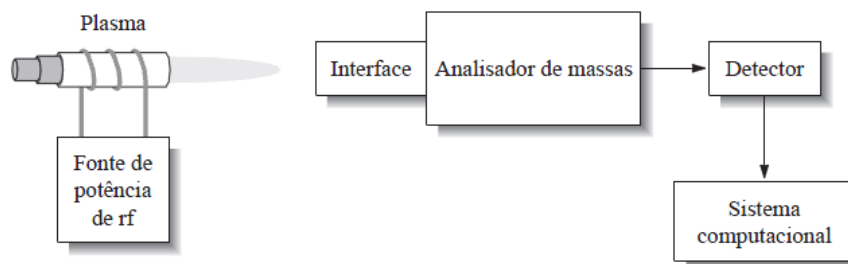


Figura 9: Diagrama de blocos de um sistema de espectrômetro de massas com ICP

O diagrama acima ilustra o sistema do aparelho em questão, ICP. Os íons formados no plasma são introduzidos no analisador de massas, no qual são selecionados de acordo com sua razão massa-carga e detectados. As soluções de amostras são introduzidas no plasma por meio de um nebulizador, como em emissão atômica com ICP. Os sólidos são dissolvidos ou introduzidos indiretamente pelos métodos de ablação por laser. Os gases podem ser introduzidos diretamente.

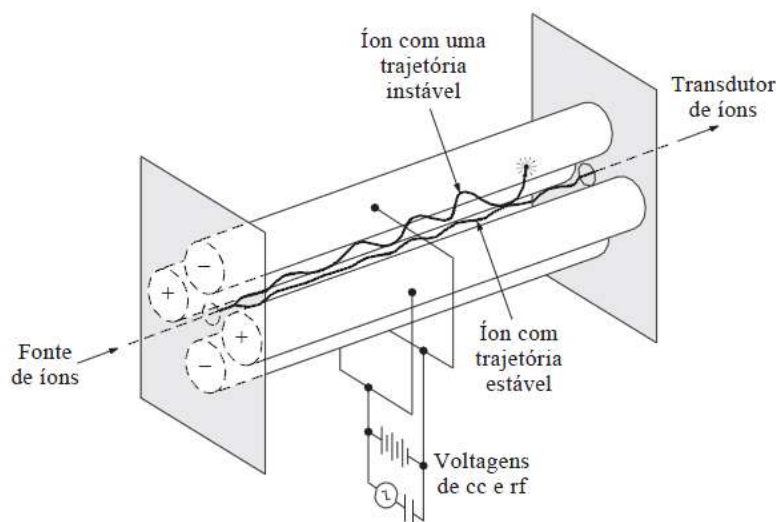


Figura 10: Analisador de massas quadrupolar

Os analisadores de massa mais populares para ICP-MS têm sido os quadrupolares, os de setor magnético e os analisadores de duplo foco, embora os analisadores de tempo de voo também sejam utilizados. Esses analisadores variam em resolução, rendimento e tempo de varredura.

Os analisadores de massa de alta resolução, como os analisadores de duplo foco, podem reduzir ou eliminar a maioria das interferências espectrais em ICP-MS.

A técnica de ICP-MS adequa-se muito bem às análises multielementares e às determinações como as de razões isotópicas. A técnica apresenta uma ampla faixa dinâmica, tipicamente de quatro ordens de grandeza, e produz espectros que são, geralmente, mais simples e fáceis de ser interpretados que os espectros de emissão óptica. O ICP-MS tem encontrado uso amplo nas indústrias de semicondutores e eletrônica, em geoquímica, nas análises ambientais, em pesquisa médica e biológica e em muitas outras áreas.

A maioria dos elementos pode ser detectada em níveis abaixo de partes por bilhão. (SKOOG et al., 2008)

2.4.2 Cromatografia-Iônica

Entre os métodos modernos de análise, a cromatografia ocupa um lugar de destaque devido a sua facilidade em efetuar a separação, identificação e quantificação das espécies químicas, por si mesma ou em conjunto com outras técnicas instrumentais de análise (COLLINS et al., 1995).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry) cromatografia é definida como um método físico-químico de separação nos quais os componentes de uma mistura a ser separados são distribuídos entre duas fases. Uma das fases permanece estacionária enquanto a outra se move através dela em uma direção definida. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciadas destes componentes. (BRAITHWAITE et al., 1996:32)

A classificação das diferentes modalidades de cromatografia depende de vários critérios, sendo os mais comuns relacionados à técnica empregada, ao mecanismo de separação e aos diferentes tipos de fases utilizadas (JOHNSON et al., 1978).

A forma física do sistema de cromatografia define a técnica geral, que pode ser em coluna ou planar. Considerando o estado físico da fase móvel, distingue-se a cromatografia gasosa, onde a fase móvel é um gás, a cromatografia líquida,

onde a fase móvel é um líquido, e a cromatografia supercrítica, onde a fase móvel é um vapor super pressurizado, em temperatura acima de sua temperatura crítica. (Marques, 1999)

A *cromatografia de íons* refere-se aos métodos modernos e eficientes para separação e determinação de íons em colunas com capacidade de troca iônica relativamente baixa (SKOOG et al., 2008).

A cromatografia de íons como é praticada hoje foi primeiramente desenvolvida em meados dos anos 1970, quando foi mostrado que misturas de ânions e cátions podem ser resolvidas em colunas de CLAE recheadas com resinas trocadoras de ânions ou de cátions (SKOOG et al., 2009).

O desenvolvimento de colunas com capacidade de baixa troca permitiu o uso de fases móveis de força iônica baixa, que poderiam ser desionizadas (ionização suprimida) para possibilitar uma detecção por condutividade com alta detectabilidade. Atualmente, vários outros tipos de detectores estão disponíveis para cromatografia de íons, incluindo o espectrofotométrico e o eletroquímico (SKOOG et al., 2009).

O desenvolvimento da CLAE moderna começou no final dos anos 1960, porém a sua aplicação na separação de espécies iônicas foi retardada devido à falta de um método geral e sensível para detecção das espécies iônicas eluídas, como cátions alcalinos e alcalinos terrosos e ânions haleto, acetato e nitrato. Essa situação foi remediada em 1975 com o desenvolvimento, por funcionários da *Dow Chemical Company*, de uma técnica de supressão do eluente, a qual tornou possível a detecção condutométrica dos íons eluídos (SKOOG et al., 2008).

Em termos gerais, a cromatografia de íons inclui processos cromatográficos envolvendo diferentes mecanismos de separação ou combinação entre eles (troca iônica, exclusão de íons, partição, adsorção par iônico e fase reversa) com alta velocidade e alta eficiência com o detector "online" permitindo a determinação de espécies iônicas (Marques, 1999).

A moderna cromatografia de íons foi inicialmente aplicada para separação e determinação de ânions utilizando como eluente (fase móvel) soluções aquosas de hidróxidos, carbonatos e carbonatos ácidos em um sistema de coluna de troca aniônica acoplada a uma coluna supressora, esta permitiu que a medida por condutividade fosse sensível e seletiva. Trabalhos posteriores aplicaram a cromatografia iônica para a determinação de cátions dispensando o sistema supressor (Marques, 1999).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Considerações Gerais

O material estudado, caulim do tipo "V + B", foi fornecido por um cliente local do instituto *FGK* e é de procedência alemã. É importante ressaltar que as argilas passaram por um processo de amostragem antes de serem enviadas ao instituto.

Durante a execução dos experimentos, o uso dos equipamentos de proteção individual, tais como jaleco, luvas e óculos de proteção, eram obrigatórios.

3.2 Identificação da Área de Estudo

O trabalho foi realizado nos laboratórios do *Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe Glas/Keramik - GmbH*, localizado na cidade de *Höhr-Grenzhausen*, na Alemanha.

O município de *Höhr-Grenzhausen* possui aproximadamente 10 mil habitantes e está localizado no estado de *Rheinland-Pfalz*, no oeste da Alemanha. A cidade é considerada centro tecnológico em cerâmica no país, com uma renomada faculdade na área.



Figura 11: Höhr-Grenzhausen situada no mapa da Alemanha

Como a cidade é referência em tecnologia em cerâmica na região e país, o seu brasão é representado por potes cerâmicos, como na figura abaixo:



Figura 12: Brasão da cidade de Höhr-Grenzhausen

3.3 Amostragem e Preparo da Amostra

A argila caulim utilizada passou pelo processo de amostragem e então foi enviada ao instituto. Portanto, tivemos somente que realizar o preparo das amostras para iniciar os experimentos.

A representatividade das amostras é um dos parâmetros a ser controlado, o que significa que a amostra que será usada na análise deve conter todos os elementos presentes da amostra principal. Para isso, é necessário uma boa homogeneização e cuidado durante a amostragem.

O quarteamento é um processo de redução da amostra em pequenas porções representativas da amostra inicial. A operação pode ser manual ou mecânica. Neste caso, o quarteamento da argila utilizado foi realizado manualmente.

Após a etapa de quarteamento, a argila foi seca na estufa *Binder* durante três dias à 60 graus Celsius, e então estocada em um recipiente plástico devidamente selado com teflon para evitar a entrada de ar.

Para certificar sobre a qualidade dos resultados, os experimentos serão realizados em quintuplicata.

3.4 Identificação de Íons Presentes na Argila

Para determinar a capacidade de troca de íons do caulim "V+B" utilizado, foi feito primeiramente um estudo do comportamento da argila em soluções aquosas em diferentes valores de pH.

As seguintes amostras foram preparadas e estocadas num recipiente plástico:

Tabela 2: Soluções a serem preparadas para Análise

Massa de Argila	Água Destilada	pH
50g	500mL	5
50g	500mL	6
50g	500mL	7
50g	500mL	8
50g	500mL	9

A quantidade de argila caulim "V+B" foi medida ora na balança analítica *Sartorius* ora na balança semi-analítica *Sartorius*, dependendo da disponibilidade. Para realizar a transferência de massa, uma espátula foi utilizada.

Já a quantidade de água destilada medida era feito com auxílio de balão volumétrico 100,00mL. As misturas eram feitas em garrafas de plástico, e logo após o preparo das mesmas, o pH era medido com auxílio do pHmetro *ProfiLab BA/GA 273 WTW*.

Uma observação importante a ser feita é que a calibração do pHmetro era realizada diariamente e monitorada regularmente. E, quando necessário, era feita novamente usando os padrões de 4,01 (R 724), 7,00 (R 723) e 10,01 (R 804). Para assegurar a precisão da calibração, os padrões eram colocados num banho-maria *WNB 7-45 Memmert* durante trinta minutos para ter certeza que a temperatura dos mesmos fosse de 25°C, uma vez que o pHmetro não possuía termocompensador.

Após medir o pH, as garrafas contendo as misturas foram colocadas no *shaker Edmund Bühler GmbH SM-30*, passando por um processo de agitação à 200 rotações/minuto durante 24 horas.

Decorridas as 24 horas, as amostras eram retiradas do shaker e novas medições de pH foram realizadas. Feito isso, separou-se a parte sólida da parte líquida com auxílio da bomba de vácuo *Diaphragm CVC2*.

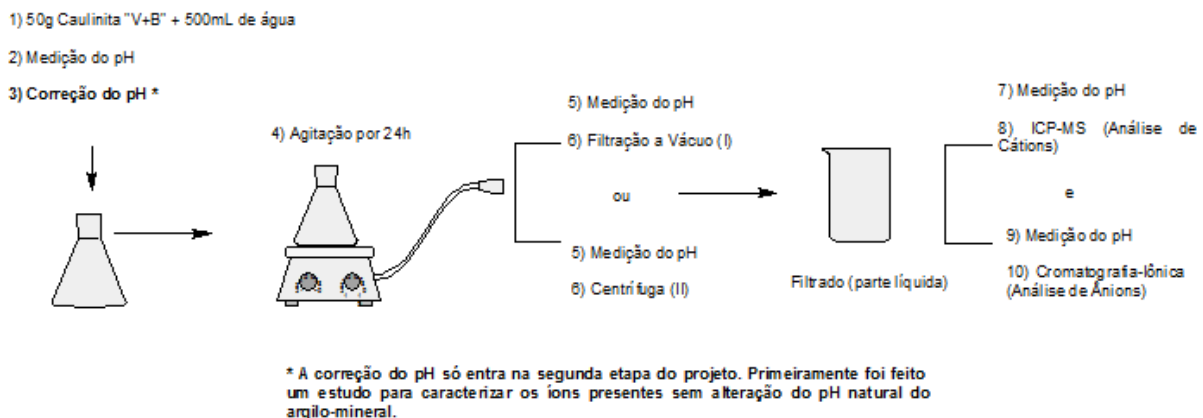
Pequenas porções das amostras líquidas foram colocadas em tubos plásticos *VMR* para serem analisados no ICP-MS *Varian SPS3* (análise de cátions) e Cromatografia Iônica *DX-120* (análise de ânions).

3.5 Estudo da Capacidade de Troca Iônica da Argila

Os procedimentos para identificar os íons presentes na argila foram os mesmos para realizar o estudo da capacidade de troca iônica da argila em solução

aquosa. Porém, acrescentamos a correção do pH, com auxílio das soluções NaOH 0,1 mol L⁻¹ e HCl 0,1 mol L⁻¹, preparadas a partir dos reagentes desses respectivos álcali e ácido da marca *Merck*, e estocadas em frasco âmbar. Uma observação a ser feita, é que para preparar a solução do álcali hidróxido de sódio, foi necessário homogeneizar as pastilhas deste álcali em um béquer de 100mL com auxílio de um bastão de vidro.

O fluxograma abaixo ilustra as etapas necessárias para realização do estudo:



Fluxograma 2: Procedimentos realizados

As amostras, como falado anteriormente, foram preparadas em quintuplicata. Em seguida os pH foram medidos e corrigidos em uma faixa de 5 a 9. Essa faixa foi escolhida porque a argila pode sofrer decomposição em pH muito ácidos, abaixo de 5, já em meios muito alcalinos, isto é, acima de 9, pode ocorrer precipitação de possíveis metais presentes na argila.

Feito isso, as amostras sofreram agitação por 24 horas e os pH foram novamente medidos.

Após a segunda medição dos pH, a parte sólida foi separada da líquida, ou pela filtração à vácuo, ou com auxílio da centrífuga *Multifugal Heraus 4KR*. Antes de enviar essa porção líquida para análise, primeiramente, verificou-se a presença de partículas nas soluções. Como em alguns casos foi comprovado, era necessário retirar essas partículas para enviar as amostras para o equipamento. Com auxílio das seringas *Omnifix*, coletou-se parte da amostra contaminada com partículas. Na ponta da seringa, encaixou-se o filtro de seringa 0,45µm *Celulose*, responsável por reter a parte sólida. Feito isso, as amostras eram injetadas nos

tubos *VRM* e só então, enviadas para análise de cátions (ICP-MS) e ânions (Cromatografia Iônica).

Em alguns casos, onde a concentração de certo íon era muito grande, foi necessário fazer a diluição da solução para que o equipamento fosse capaz de ler a amostra. Para isso utilizamos pipeta automática de 1mL, cápsulas para pipeta automática e suporte para tubos.

Depois que a análise for finalizada, os gráficos de concentração de cada componente em função do pH serão plotados e o tratamento de dados estatísticos para averiguar se há pontos "outliers" nas curvas obtidas, ou seja, o teste G, será realizado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A metodologia usada foi baseada no trabalho científico publicado por Kubilay et al. (2007). Ele e seu grupo estudaram a capacidade de adsorção de cobre, zinco e cobalto pela argila bentonita, em diferentes valores de pH. Este estudo foi preparado misturando-se a argila em questão numa solução aquosa contendo os íons citados. A mistura ficou sob agitação durante algumas horas para averiguar se houve troca catiônica entre os íons presentes na argila e os cátions metálicos da solução aquosa. Kubilay usou soluções de 1M de NaOH e HCl para ajustar o pH ao valor desejado.

O nosso estudo foi baseado no experimento citado acima. A diferença é que ao invés de avaliar a capacidade de troca catiônica entre a caulinita "V+B" e alguns cátions metálicos, vamos somente analisar se há doação de cátions para a solução aquosa em diferentes valores de pH, numa faixa de 5 a 9.

Após preparar todas as amostras de caulinita "V+B", as mesmas foram colocadas no "shaker" por 24 horas sob uma velocidade de 200 rotações/minuto. Logo depois, as medidas de pH das amostras foram realizadas, para então separar a porção sólida da líquida de cada amostra. Foi possível realizar filtração a vácuo nas primeiras cinco amostras (com pH inicial em torno de 5,00) para separar com êxito. Já no restante das amostras, esse método não foi eficiente uma vez que as partículas de argila caulinita submetidas a maiores valores de pH ficavam muito finas para realizar tal separação, então para retirar a porção sólida da solução foi necessário centrifugar. Feito isso, medições de pH das

amostras foram feitas novamente para averiguar se houve alguma variação durante o processo.

Um interessante fato observado nas soluções foi a cor de cada uma delas. Todas as amostras de pH inicial em torno de 5,00 eram incolores, mas a medida que aumentava o pH, as cores ficavam mais nítidas até alcançar um tom de amarelo escuro nas soluções de pH inicial igual a 9,00.

É importante ressaltar que houve problemas com a estabilização do pHmetro em alguns valores de pH, então, para averiguar se havia partículas após a filtração ou centrifugação, o que poderia prejudicar a medida, fizemos um teste baseado na teoria do Efeito Tyndall. Através deste teste podemos distinguir coloides de soluções. Em uma solução, as partículas são tão finas que não são capazes de dispersar a luz, se esta for colocada através da mesma, então o feixe de luz não será visível. Mas, se esta luz for posicionada através de um coloide (ou suspensão), então será visível. A luz é dispersa por pequenas gotículas de água suspensas.



Figura 13: Efeito Tyndall

Fonte: users.prof2000.pt

A parte líquida foi colocada num frasco transparente e a luz de um laser foi posicionada de forma em que atravessasse o mesmo. Com isso, foi possível perceber que o feixe passou diretamente através da solução, o que significa que havia partículas presentes na mesma e, portanto, podemos concluir que a presença das mesmas foram responsáveis pela dificuldade ao medir o pH, uma vez que as partículas interferem no equilíbrio abaixo:

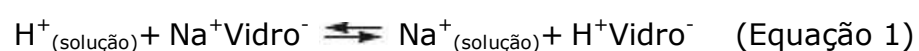


Figura 14: Equilíbrio da Membrana de Vidro

Uma possível explicação para interferência no equilíbrio da membrana de vidro com a solução é que as partículas presentes na amostra são tão finas que podem entupir os sítios da superfície do vidro, prejudicando que o pHmetro atinja o equilíbrio e não estabilize.

Após medir os valores de pH, preparou-se as amostras para serem analisadas no ICP-MS. Para garantir que não havia partículas sólidas nas amostras, a transferência das soluções para os tubos plásticos, onde as amostras seriam lidas, foi feita com o auxílio de uma seringa com um filtro agregado à ela, eliminando as partículas.



Figura 15: Filtro de Seringa

Fonte: Aprolab

Primeiramente, todas as amostras foram colocadas no ICP-MS diretamente, mas foi necessário fazer diluição das mesmas. Então cada amostra foi diluída dez vezes, o que foi efetivo para determinar as concentrações dos cátions cálcio, magnésio e potássio, mas, para analisar o sódio das amostras com pH inicial igual ou maior que 7,00, foi necessário diluir as amostras mais dez vezes, pois a concentração encontrada para o mesmo foi muito superior aos valores dos outros cátions.

4.1 Resultados do ICP-MS

Primeiramente, caracterizamos a argila caulim "V+B" para saber quais cátions estavam presentes na mesma. Pelo ICP-MS vimos que estão presentes os seguintes cátions: potássio, cálcio, magnésio, sódio, bário (traço), cobre (traço), ferro (traço), manganês (traço), estrôncio (traço) e zinco (traço).

Os gráficos abaixo mostram a variação da concentração do cátion com o aumento do pH. É importante ressaltar que foi feito o teste "G" em todos os gráficos para averiguar se havia algum ponto na curva que poderia ser

considerado "outlier". O teste "G" foi realizado colocando-se as concentrações obtidas pela análise em ordem crescente, em seguida calcula-se a média destes valores para cada íon e seu respectivo desvio padrão. Feito isso, testa-se os extremos pela seguinte equação:

$$G = \frac{|x_{\text{suspect}} - \bar{x}|}{s}$$

Figura 16: Fórmula do Teste G

Após calcular o valor de G para os extremos, este é comparado com valor de G crítico, que é um valor tabelado e varia de acordo com o número de amostras analisadas. Se o valor de G encontrado for menor que o G crítico tabelado, o dado não pode ser descartada como "outlier", já se o G encontrado for maior, o dado obtido deve ser descartado, pois é um ponto fora da curva que ocorreu por algum erro cometido durante a análise.

4.1.1 Potássio

O gráfico da concentração de potássio em função do pH se encontra abaixo:

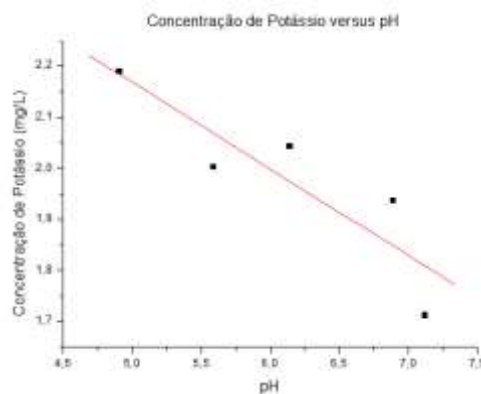


Gráfico 1 – Concentração de potássio em função do pH

De acordo com este gráfico é possível observar que há maior quantidade de potássio presente na solução aquosa quando o pH está em torno de 5,00. À medida que a solução fica mais alcalina, a concentração de potássio na solução vai diminuindo, ou seja, o melhor pH para que ocorra doação deste íon em solução aquosa é 5,00.

De acordo com os dados fornecidos pelo FGK, que foi responsável pela caracterização desse argilo-mineral, vemos que o caulim tipo "V+B" possui 13mg de potássio a cada quilo de amostra, o que é coerente com os valores de concentração encontrados na solução aquosa, uma vez que são menores que os valores teóricos para o cátion.

4.1.2 Cálcio

O gráfico da concentração de potássio em função do pH se encontra abaixo:

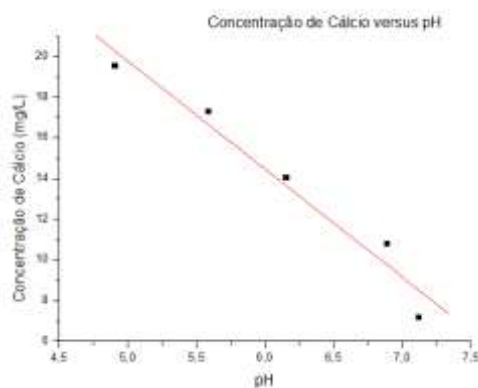


Gráfico 2: Concentração de cálcio em função do pH

Como podemos ver no gráfico, tem-se a maior quantidade de cálcio em soluções aquosas quando o pH da solução está em torno de 5,00. E a medida que aumenta-se a alcalinidade, a concentração deste cátion diminui drasticamente. Então podemos concluir que o pH 5,00 é o melhor para doação deste cátion para solução.

Segundo os dados do instituto, esse caulim possui 106mg de cálcio para cada quilograma de amostra, o que mostra coerência nos valores obtidos experimentalmente, uma vez que são menores que os teóricos.

4.1.3 Magnésio

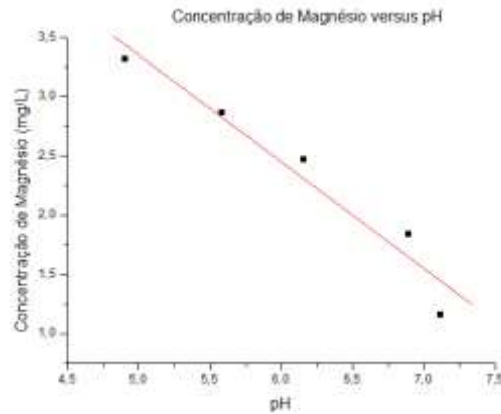


Gráfico 3: Concentração de magnésio em função do pH

Como podemos ver no gráfico, tem-se a maior quantidade de magnésio em soluções aquosas quando o pH da solução está em torno de 5,00. E a medida que aumenta-se a alcalinidade, a concentração deste cátion diminui drasticamente. Então podemos concluir que o pH 5,00 é o melhor para haver doação deste cátion para solução.

Ao comparar com os dados fornecidos pelo FGK, vemos que esse caulim possui 22mg de magnésio para cada quilograma de amostra, o que mostra coerência nos valores obtidos experimentalmente, uma vez que são menores que os teóricos.

4.1.4 Sódio

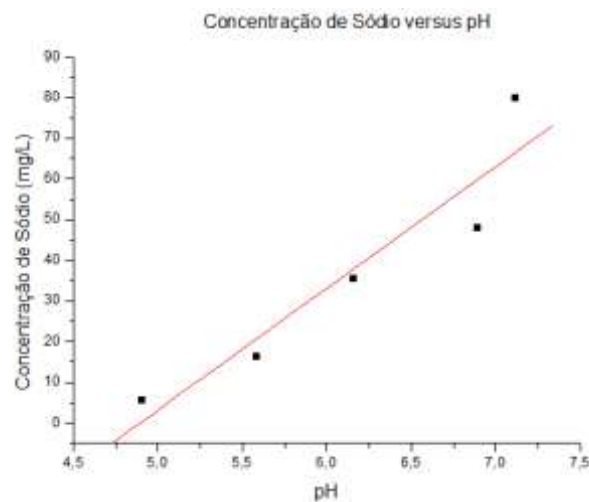


Gráfico 4: Concentração de sódio em função do pH

Algo diferente aconteceu neste caso, pois ao comparar com os outros cátions em que a concentração decai com o aumento do pH, este acontece o oposto. À medida que aumenta o pH, a concentração do mesmo vai aumentando.

Ao verificarmos os dados do FGK, vemos que o caulim do tipo "V+B" tem em sua composição apenas 15mg de sódio, então vemos que alguma coisa está incoerente neste gráfico, uma vez que a concentração excede o valor teórico. Este comportamento exótico pode ser explicado pela escolha errada do álcali para controlar o pH das soluções, que foi o hidróxido de sódio (NaOH).

Após estes resultados, tomou-se a decisão de repetir a análise no ICP-MS fazendo uso de uma lâmpada multi-catódica, que permite ler muitos cátions presentes na amostra com o objetivo de averiguar se há cátions como o ferro que poderia provocar as mudanças de cor em diferentes pH's.

4.1.5 Ferro

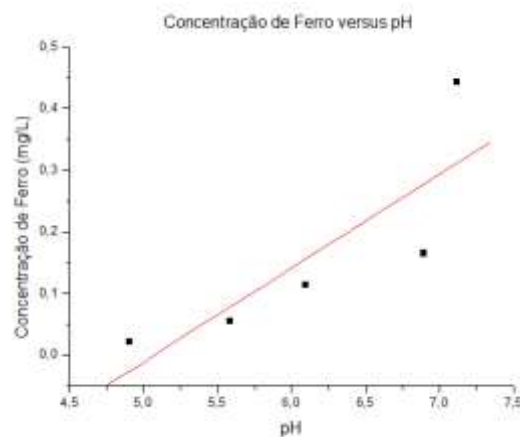


Gráfico 5: Concentração de ferro em função do pH

Analisando o gráfico acima percebemos que mesmo em pequena quantidade, a concentração dos íons ferro vão aumentando com o aumento do pH. Com isso concluímos que a cor amarelada das amostras é decorrente da presença deste íon. Abaixo se encontra o diagrama que mostra as diferentes formas do ferro que se pode ter de acordo com o valor do pH:

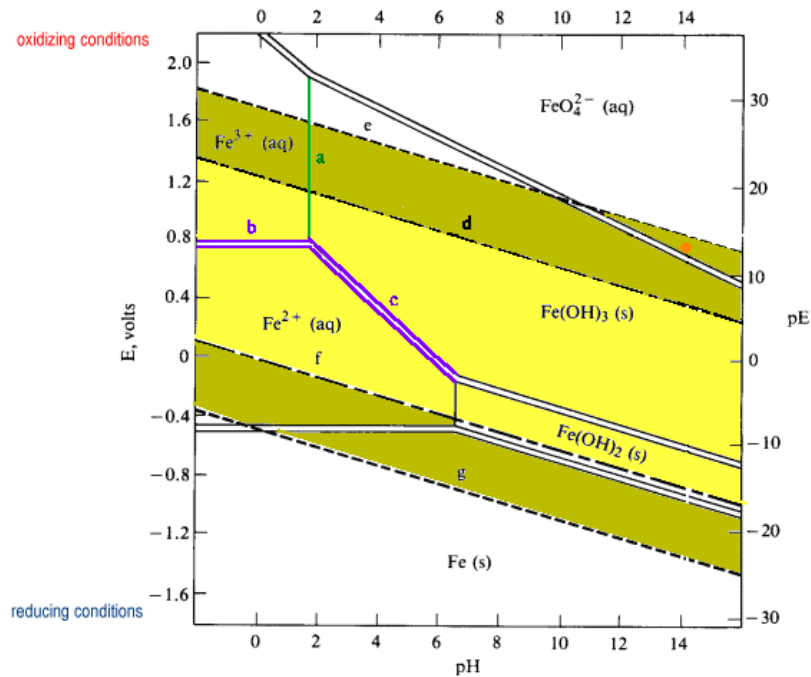


Figura 17: Diagrama Eh-pH para o ferro
 Fonte: Western Oregon University home page

Através desse diagrama podemos perceber que a altos valores de pH, isto é, entre 8 e 10, temos a presença de hidróxido de ferro III sólido. Esse composto possui cor amarelada, e como foi comprovada a presença de partículas nas amostras, podemos aferir que a cor amarelada das soluções mais alcalinas ocorre em detrimento da presença de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

4.1.6 Outros cátions

Após realizar a segunda etapa de análise no ICP-MS outros íons foram encontrados, mas em baixíssimas concentrações. Em decorrência disso é complicado relacionar estas concentrações em função do pH. Isso pode ser explicado pelo fato da concentração estar abaixo do limite de detecção, o que faz com que a precisão caia drasticamente. Estes casos seguem abaixo:

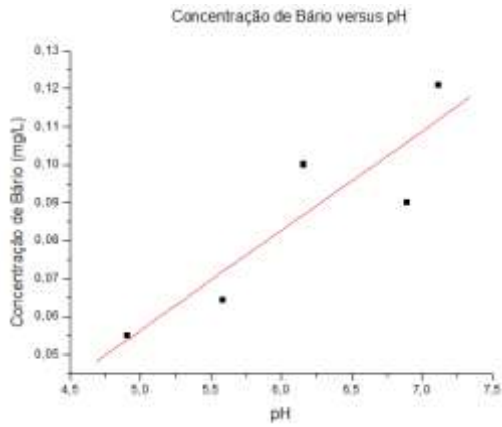


Gráfico 6: Concentração de Ba versus pH

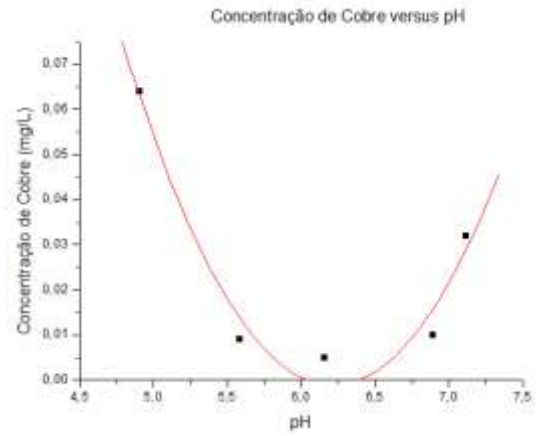


Gráfico 7: Concentração de Cu versus pH

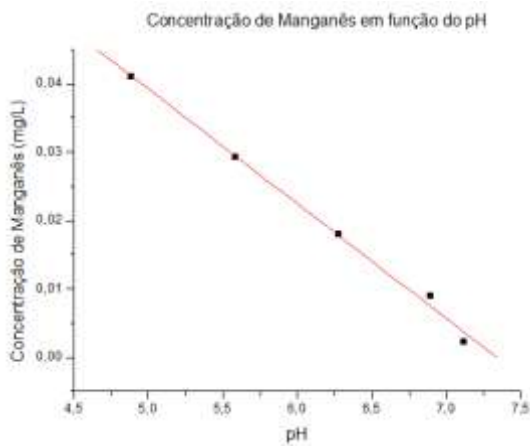


Gráfico 8: Concentração de Mn versus pH

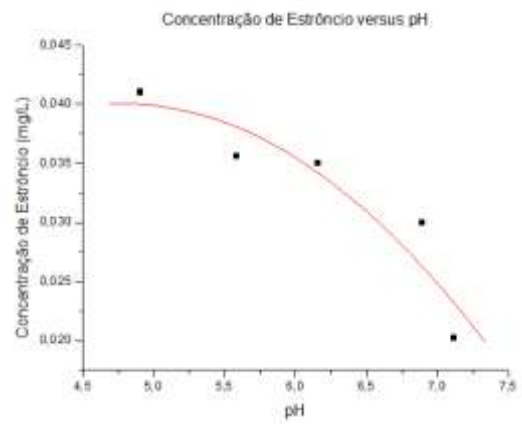


Gráfico 9: Concentração de Sr versus pH

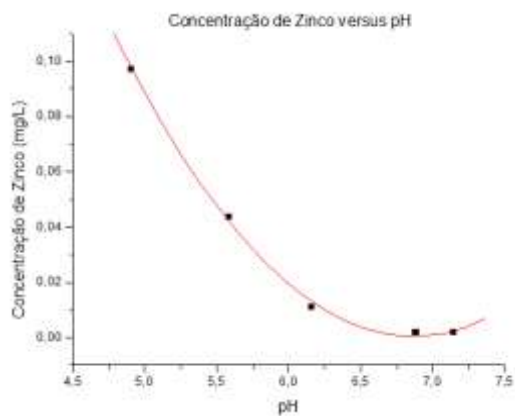


Gráfico 10: Concentração de Zn versus pH

4.2 Resultados da Cromatografia-Iônica

Após analisar os cátions no equipamento ICP-MS, fizemos outro tipo de análise para quantificar os ânions presentes nas soluções aquosas através do uso da Cromatografia-Iônica. Por este aparelho, vimos que estão presentes os seguintes ânions: fluoreto, sulfato, cloreto e nitrato.

Os gráficos abaixo mostram a variação da concentração do ânion com o aumento do pH. É importante ressaltar que foi feito o teste "G" em todos os gráficos para averiguar se havia algum ponto na curva que poderia ser considerado "outlier".

4.2.1 Sulfato

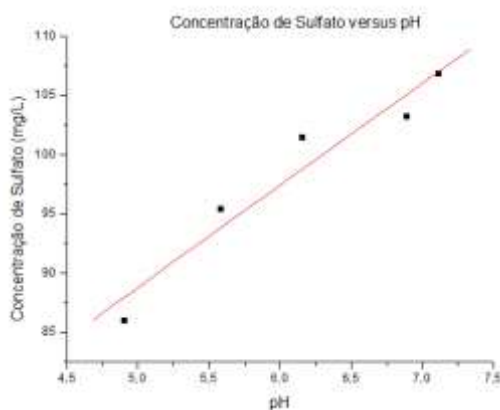


Gráfico 11 – Concentração de sulfato em função do pH

A concentração deste ânion encontrada na solução foi tão grande que foi necessário diluí-la dez vezes para conseguir ler no IC.

Podemos perceber que a capacidade de doação do íon sulfato pelo caulim "V+B" é favorecida pelo aumento do pH, chegando ao seu valor máximo no pH em torno de 7,00.

4.2.2 Cloreto

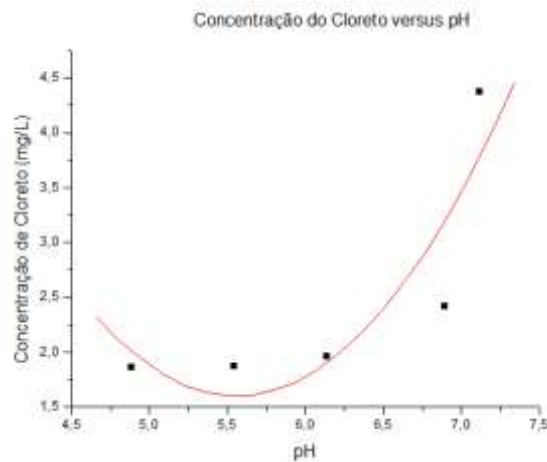


Gráfico 12 – Concentração de cloreto em função do pH

Como podemos ver neste gráfico, a concentração de cloreto na amostra inicialmente é baixa e começa a aumentar a partir de pH igual a 6,25.

4.2.3 Outros ânions

Outros ânions foram encontrados, mas em proporções muito baixas. O equipamento não é preciso quando os resultados de concentração obtidos são menores que $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Em decorrência disso os gráficos não ficaram bons.

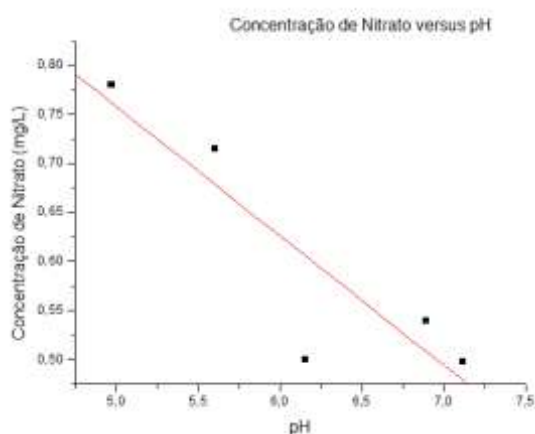


Gráfico 13 – Concentração de NO_3^- versus pH

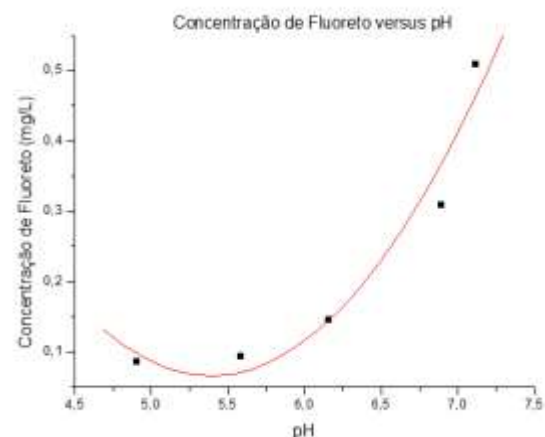


Gráfico 14 – Concentração de F^- versus do pH

5 CONCLUSÃO

Estes experimentos foram realizados para estudar o comportamento das soluções de caulim “V+B” em diferentes valores de pH, uma vez que essas

informações não estão disponíveis na literatura. O motivo principal para realizar este estudo é o fato das amostras contendo este caulim, quando submetidas a procedimentos iguais na indústria cerâmica, não fornecem uma boa reprodutibilidade, então pensamos na hipótese do pH ser um interferente neste processo.

Através deste trabalho foi possível determinar os componentes deste caulim típico da região da Alemanha, pois as soluções preparadas e analisadas no ICP-MS e IC, o que permitiu a identificação de muitos cátions e ânions presentes.

Após realizar os procedimentos e as análises podemos concluir que o pH pode influenciar a capacidade de doação de íons pela argila se esta for colocada em solução aquosa. Por exemplo, o pH em torno de 5 favorece a doação dos cátions potássio, cálcio e magnésio. Já o pH em torno de 7 favorece a doação dos íons cloreto, sulfato e ferro para a solução aquosa.

Como foi observada essa variação, o pH se torna uma importante variável a ser avaliada antes de proceder com análises ou produção de um elemento específico cujo caulim é matéria-prima.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. S.; GUARINO, A. W. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v.25, n. 6b, p.1145-1154, 2002.

Article Snatch. Impact Kaolinite Crusher and Kaolinite introduce. **ArticleSnatch.com**, SBM, 14 de setembro de 2010. Disponível em <<http://www.articlesnatch.com/Article/Impact-Kaolinite-Crusher-And-Kaolinite-Introduce/1562414>>. Acesso em 02 de julho de 2011.

BERTELLA, F.; ACORSI, M.; BIESEKI, L.; SCHERER, R. P.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C.; LENGELER, H. C. M. Determinação da Capacidade de Troca Catiônica em Argilas. XVI Encontro de Química na Região Sul, 2008.

BRAITHWAITE, A.; SMITH, F. J. **Chromatography Methods**. 5ª ed. Northern Ireland: Springer, 1996.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. de S.; SANTOS, H. de S. Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas. **Química Nova**, vol. 30, n. 5. São Paulo Set/Out 2007.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. Campinas. UNICAMP. 1995.

DEER, W.A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An introduction to the rock-forming minerals**. 2ª ed. Harlow: Longman, 1992.

MELO, M. A. F.; NETO, S. G.; CARVALHO, L. P.; GALDINO, J. N.; SILVA, S. A. G. Cor e propriedades mecânicas de algumas argilas do Rio Grande do Norte para uso em cerâmica branca. **Cerâmica**. Vol. 48, n 308, p. 1-3, 2002.

GOMES, C. F. **Argilas: O que são e para que servem**. 1.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

IMAGEM DA CAULINITA. Disponível em: <http://i00.i.aliimg.com/photo/110121188/kaolinite_v0.summ.jpg>. Acessado em 15/10/2011.

IMAGEM DO DIAMAGRA DE POURBAIX. Disponível em: <<http://www.wou.edu/las/physci/ch412/pourbaix.htm>>. Acessado em: 29/09/2010.

IMAGEM DO EFEITO TYNDALL. Disponível em <http://users.prof2000.pt/users/norberto/Amadora_02_03/10_ANO/TURMA_4_e_8/Activ_Experi/Fotos/Solucoes/prepa_solucoes.htm>. Acesso em 15/10/2011

IMAGEM DO FILTRO DE SERINGA. Disponível em <http://www.aprolab.com.br/?page=product/product_image&prd=463547>. Acesso em: 15/10/2011.

JOHNSON, E.; STEVENSON, R. **Basic Liquid Chromatography: Theory and Practice**". 2ª ed. Walnut Creek: Varian Aerograph, 1978.

KADIRVELU, K.; NAMASIVAYAM, C. Activated Carbon from Coconut Coirpith as Metal Adsorbent: Adsorption of Cd (II) from Aqueous Solution. **Advances in Environmental Research**. v. 7, 2003.

KUBILAY, S.; GÜRKAN, R.; SAVRAN A.; SAHAN T. Removal of Cu (II), Zn (II) and Co (II) Ions from Aqueous Solutions by Adsorption Onto Natural Bentonite. **Springer Science Business Media**. v. 13, 2007.

MARQUES, M. N. **Cromatografia de Íons Aplicada na Especificação de Crômio Hexavalente em Amostras de Interesse Ambiental**. 1999. 63p. Dissertação

(Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares.

OLIVEIRA, L. T. **Incorporação de Resíduo de Curtume em Artefatos Cerâmicos – Uma alternativa para Redução de Passivo Ambiental**. 2008. 103p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

REED S. J., Principles of ceramics processing, 2o.ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons: New York (1984).

SANTOS, G. R. **Caracterização das argilas dos municípios de Sidrolândia e Rio Verde do Mato Grosso/MS**. Campo Grande, 2007. 93p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2ª ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1989.

SENAI. Departamento Regional do Piauí. Centro de Tecnologia da Cerâmica Wildson Gonçalves. **Noções básicas do Processo Produtivo de Cerâmica Vermelha**. Teresina, 2007.

SKOOG, D.A.; WEST, D. M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de química analítica**. 8ª ed. São Paulo: Thomson Learning, 2008.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S. R. **Princípios da Análise Instrumental**. 6ª ed. São Paulo: Artmed, 2009.

U.S Geological Survey Open-File Report 01-041. Kaolinite Group. **USGS - Coastal and Marine Geological Program**, Department of the Interior, 11 de outubro de 2001. Disponível em: <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/kaogr.htm>. Acesso em 02 de março de 2011.

YOUNG, A. **Tropical soils and soil survey**. 1ª ed. University of Cambridge: Cambridge Geographical Studies, 1980. Jepson, W. B. Kaolins: Their Properties and Uses Phil. Trans. R. Soc. Lond. A June 14, 1984.