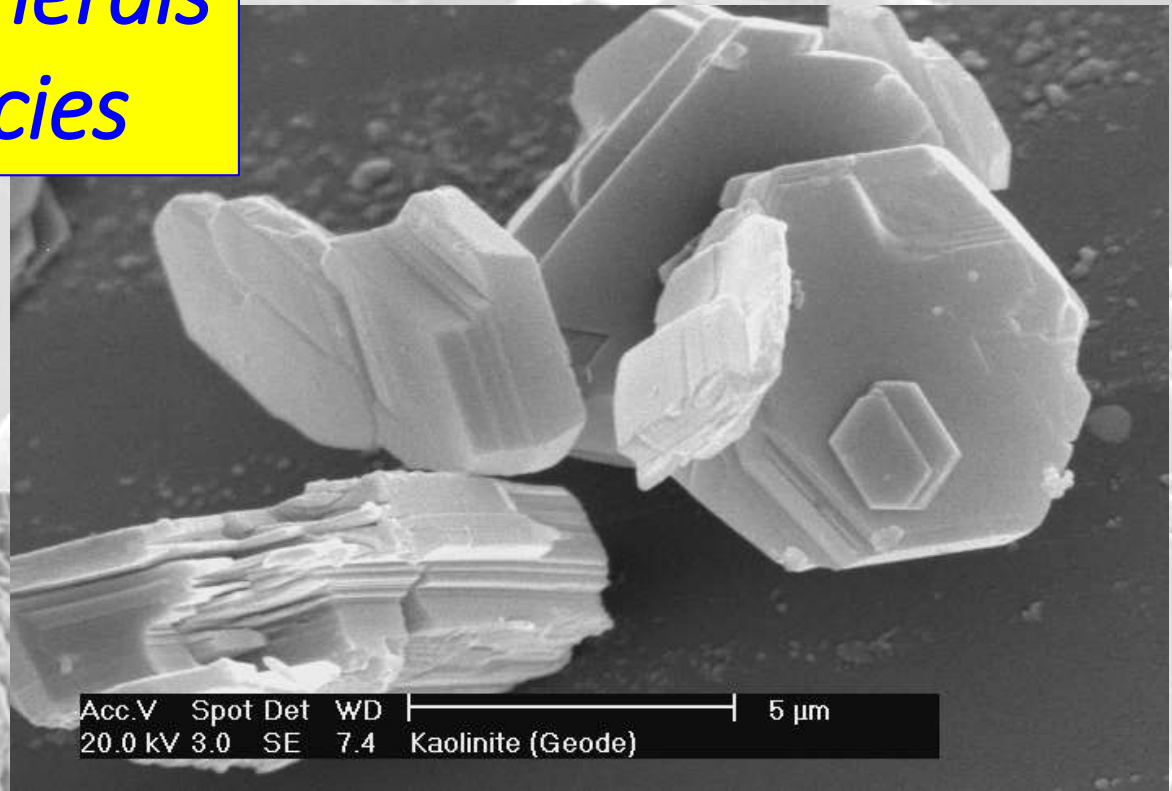
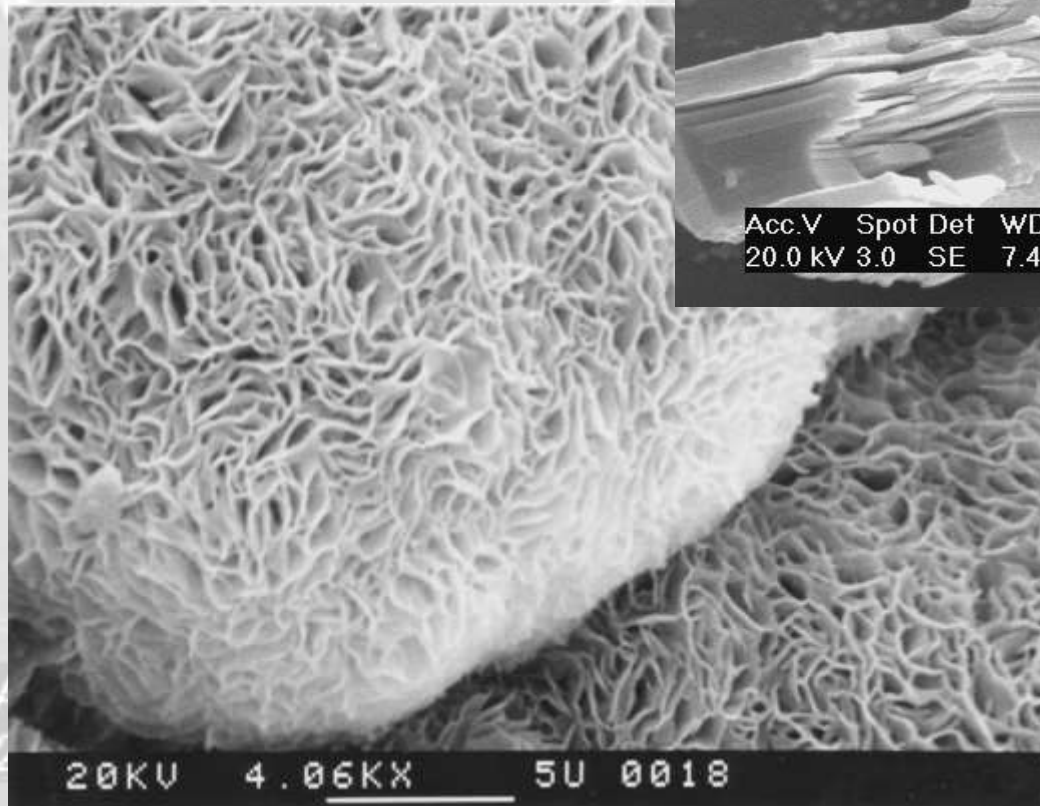


Argilas, Argilominerais e suas Superfícies



Ciência e Tecnologia das Argilas

- *Contextualizando...*

- Estrutura Cristalina dos Argilominerais
 - *Folhas e Camadas*

- Superfícies
 - *“Neutra” ; de Carga “Não-Permanente”*

- Argilominerais 1:1 → CAULINS
 - *Estabilidade de Suspensões*
 - *Haloisita – Delaminação da Caulinita*

- Argilominerais 2:1 → ESMECTITAS
 - *Superfícies Carregadas*
 - *Troca de Cátions e Inchamento em Água*
 - *Adsorção de Contaminantes Neutros*

Acc.V Spot LUT WD | 50 µm
20.0 kV 4.0 SE 13.2 Nacrite

MÚLTIPLAS APLICAÇÕES

NANO

NATUREZA DAS SUPERFÍCIES
CONTROLA PROPRIEDADES

LAMELARES

ANISOMÉTRICOS

ARGILOMINERAIS

↓
Filossilicatos

APLICAÇÕES



SUPERFÍCIES



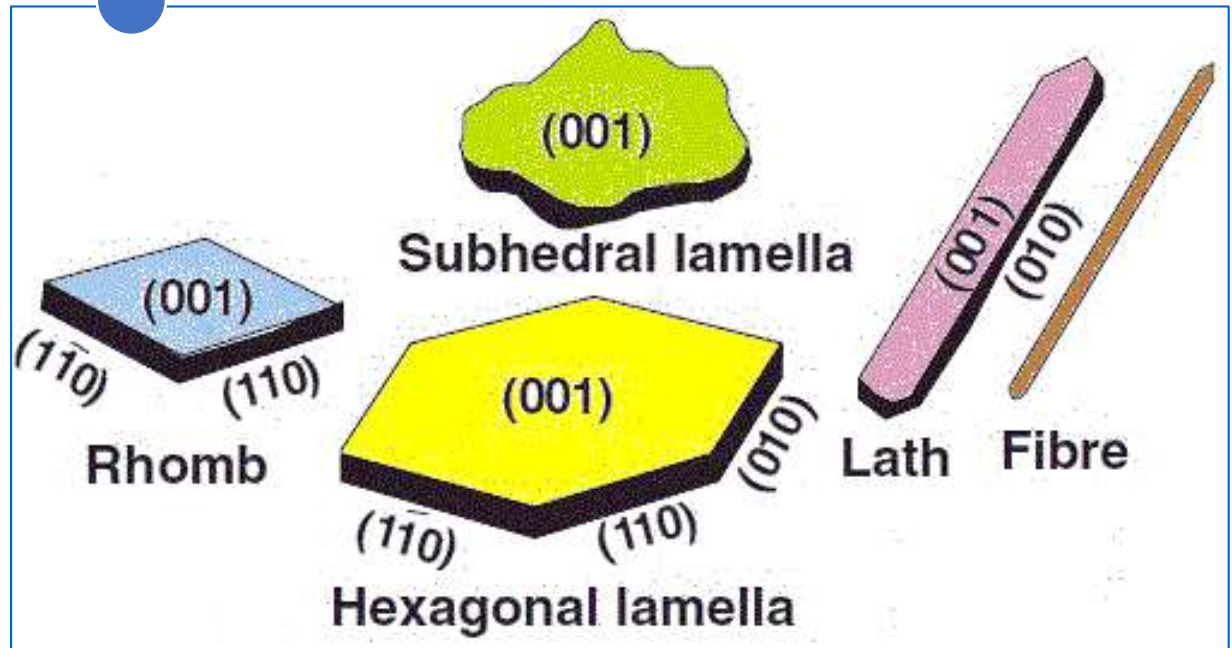
ESTRUTURA

+

DEFEITOS ESTRUTURAIS

+

MEIO





• *Contextualizando...*

• **Estrutura Cristalina dos Argilominerais**
• *Folhas e Camadas*

• Superfícies
• *“Neutra” ; de Carga “Não-Permanente”*

• Argilominerais 1:1 → CAULINS
• *Estabilidade de Suspensões*
• *Haloisita – Delaminação da Caulinita*

• Argilominerais 2:1 → ESMECTITAS
• *Superfícies Carregadas*
• *Troca de Cátions e Inchamento em Água*
• *Adsorção de Contaminantes Neutros*

Acc.V Spot L WD | 50 µm
20.0 kV 4.0 SE 13.2 Nacrite

Estrutura Cristalina dos Argilominerais

A estrutura cristalina básica dos filossilicatos pode ser considerada como uma combinação de **FOLHAS** formando **CAMADAS** ...

500 nm⁵

The background of the slide is a grayscale micrograph showing a dense network of thin, needle-like or fibrous structures, likely representing the layered structure of clay minerals. A white horizontal scale bar is located in the bottom right corner, labeled '500 nm⁵'.

Folha Octaédrica

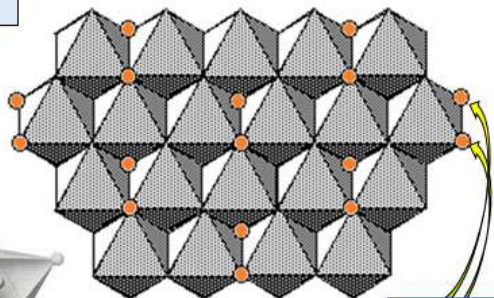
Trioctahedral Layer (Mg^{2+})

Folha **trioctaédrica**:
cátions **divalentes**

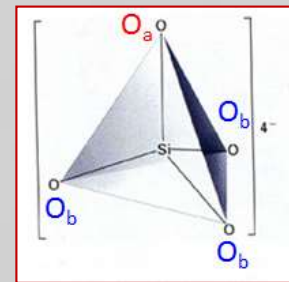
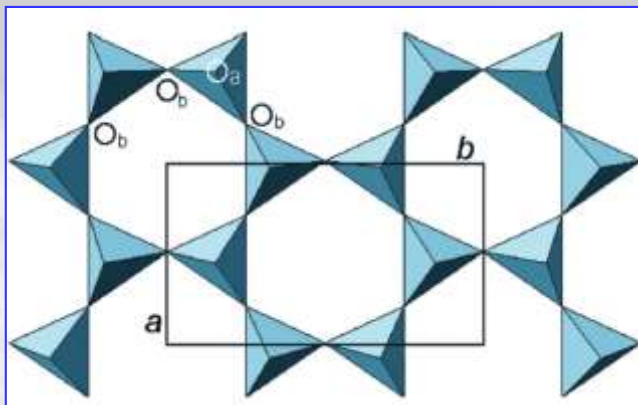
Mg^{2+}

○ Oxygen
● Most commonly Mg or Al

OH⁻, F⁻, Cl⁻

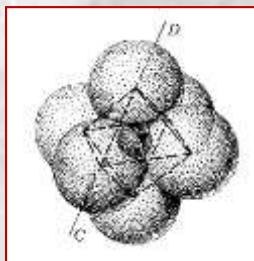


Folha Tetraédrica



VÉRTICES

ARESTAS



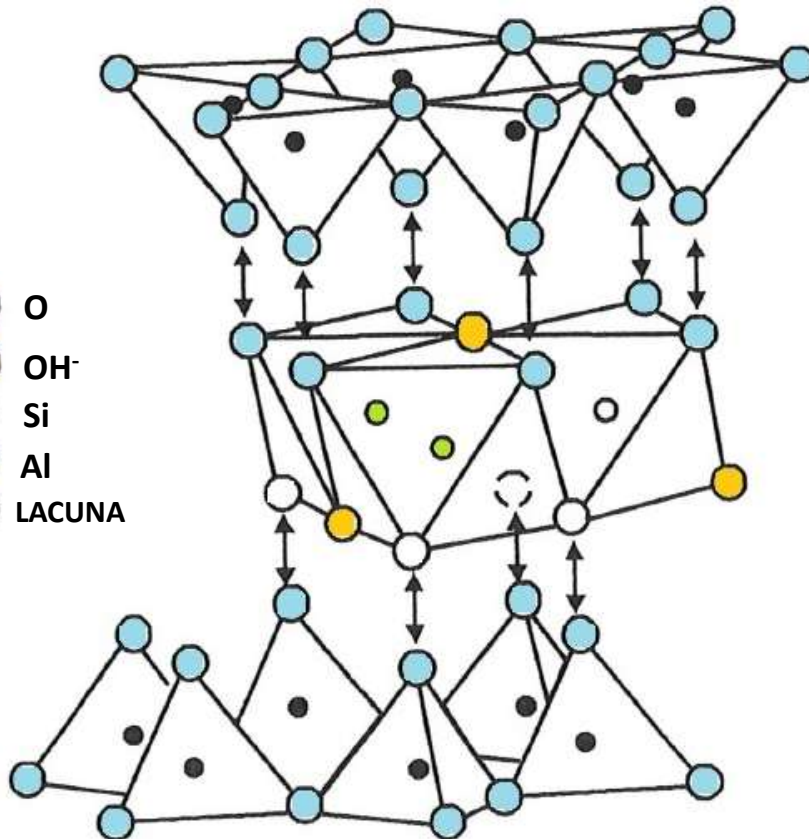
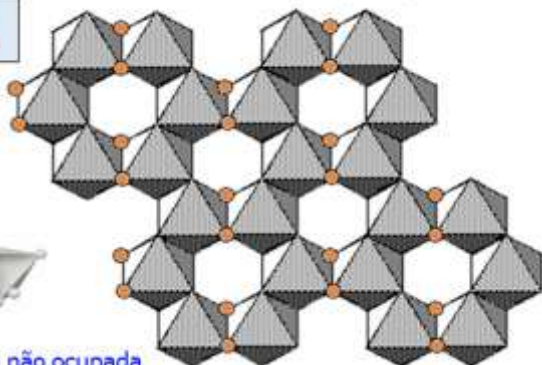
Diocahedral Layer (Al^{3+})

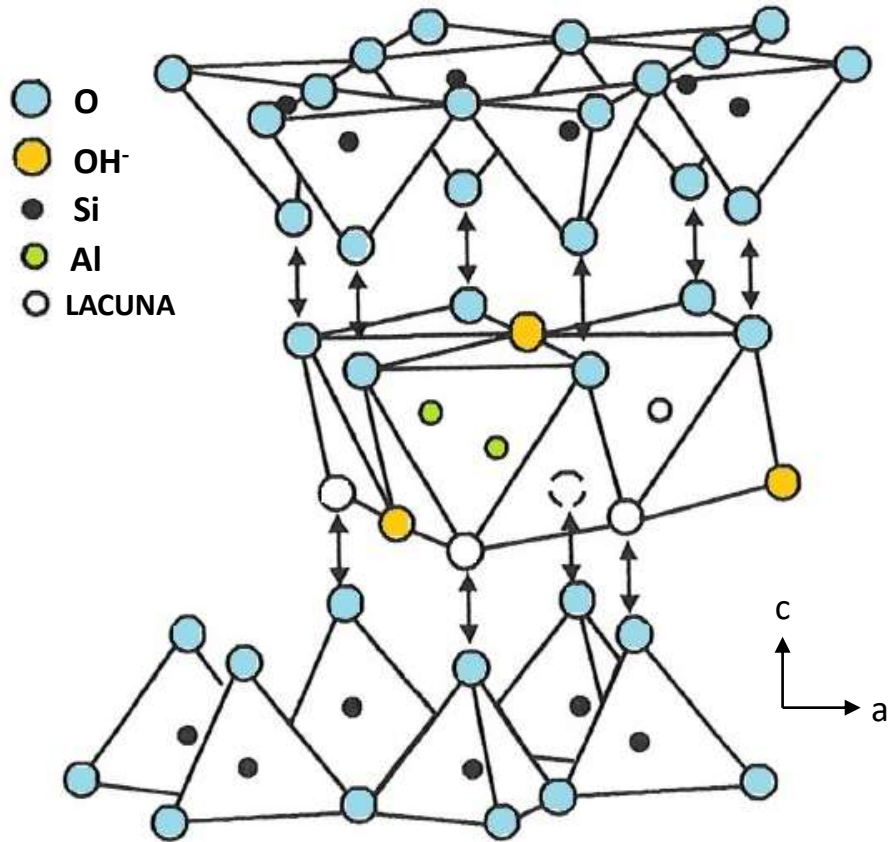
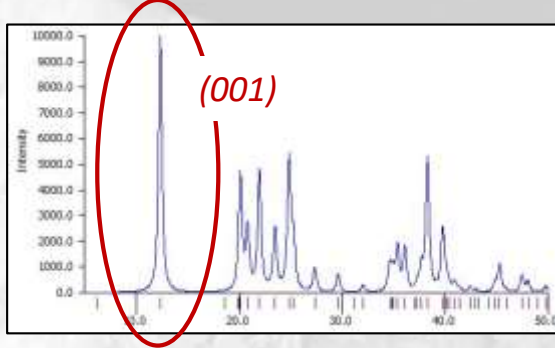
Folha **diocahédrica**:
cátions **trivalentes**

Al^{3+}

○ Oxygen
● Most commonly Mg or Al

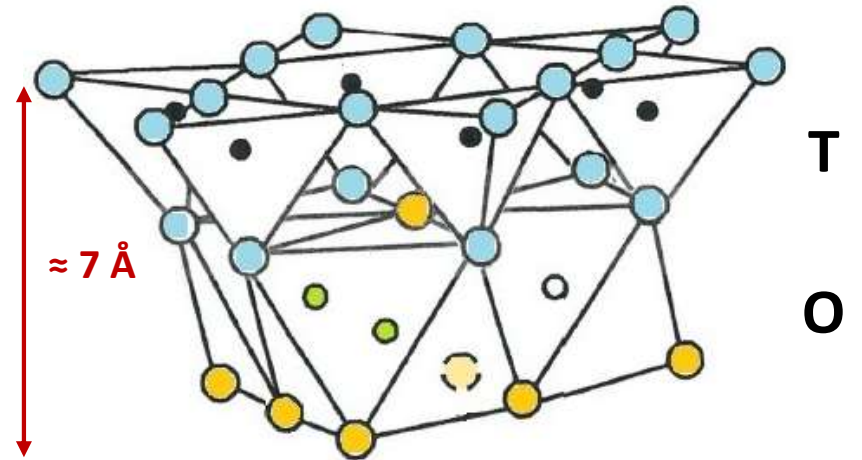
posição não ocupada



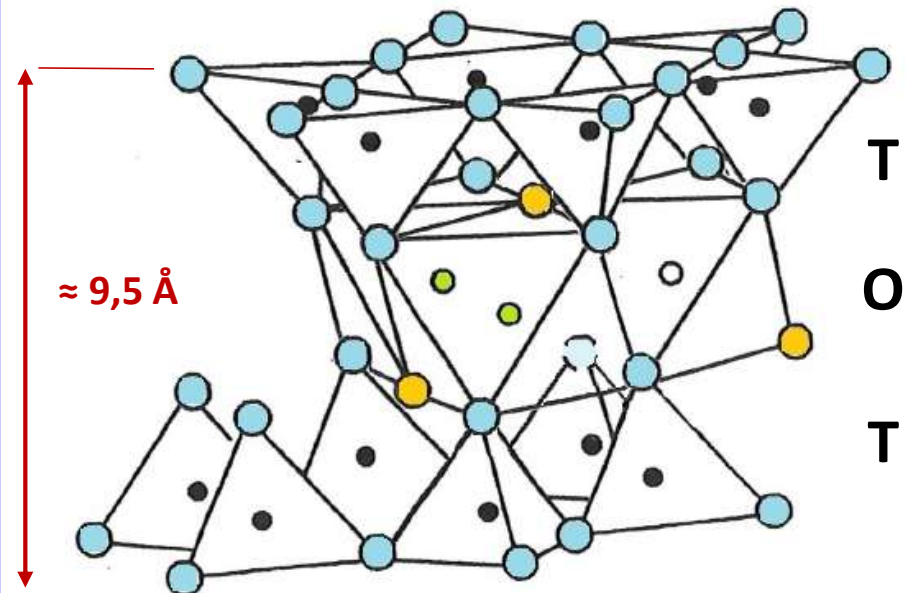


- As **CAMADAS** se **empilham** na direção do **eixo cristalográfico c** .

Camada 1:1



Camada 2:1



- *Contextualizando...*

- Estrutura Cristalina dos Argilominerais
 - *Folhas e Camadas*

- Superfícies
 - *“Neutra” ; de Carga “Não-Permanente”*

- Argilominerais 1:1 → CAULINS
 - *Estabilidade de Suspensões*
 - *Haloisita – Delaminação da Caulinita*

- Argilominerais 2:1 → ESMECTITAS
 - *Superfícies Carregadas*
 - *Troca de Cátions e Inchamento em Água*
 - *Adsorção de Contaminantes Neutros*

Acc.V Spot LUT WD | 50 µm
20.0 kV 4.0 SE 13.2 Nacrite

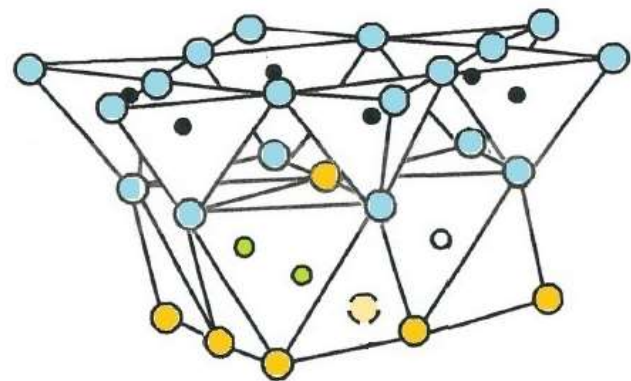
Superfície dos Argilominerais

- Basicamente, **quatro** tipos de **superfícies** :
 - **Planos basais de oxigênios** (*“siloxane surfaces”*) :
 - em camadas **1:1** e **2:1 sem carga** → *“neutras”* ;
 - em camadas **2:1 com carga** → *cargas negativas*.
 - **Planos basais de hidroxilas** (*“hydroxyl surfaces”*) → cargas *“não-permanentes”* .
 - **Bordas** (*“arestas”*) das camadas **1:1** e **2:1** (*“edges”*) → cargas *“não-permanentes”* .

Superfície “Neutra” de Siloxano

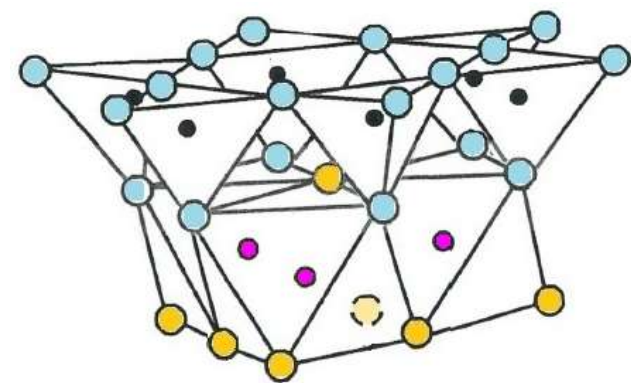
- *Superfície de oxigênios* no plano basal da *folha tetraédrica*:
 - de filossilicatos *1:1* ;
 - de filossilicatos *2:1 sem carga* .

...considerada a superfície menos reativa dos argilominerais



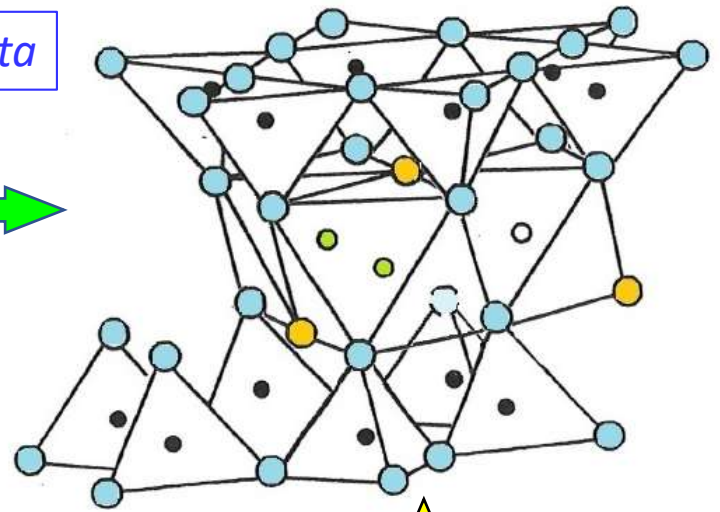
Caulinita

1:1

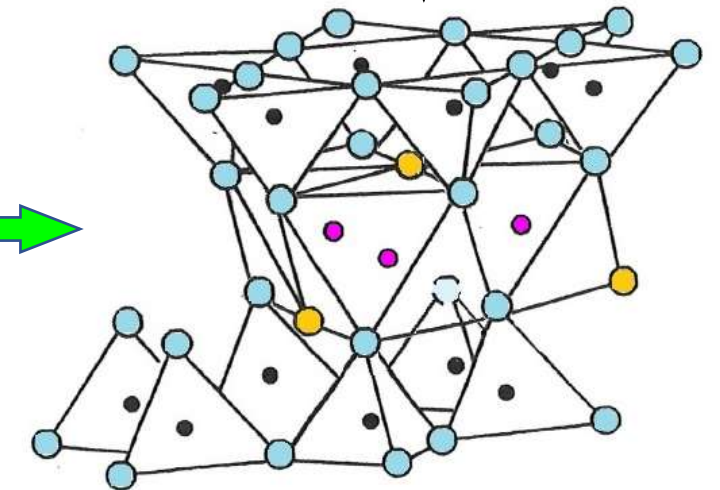


Lizardita

Pirofilita



2:1



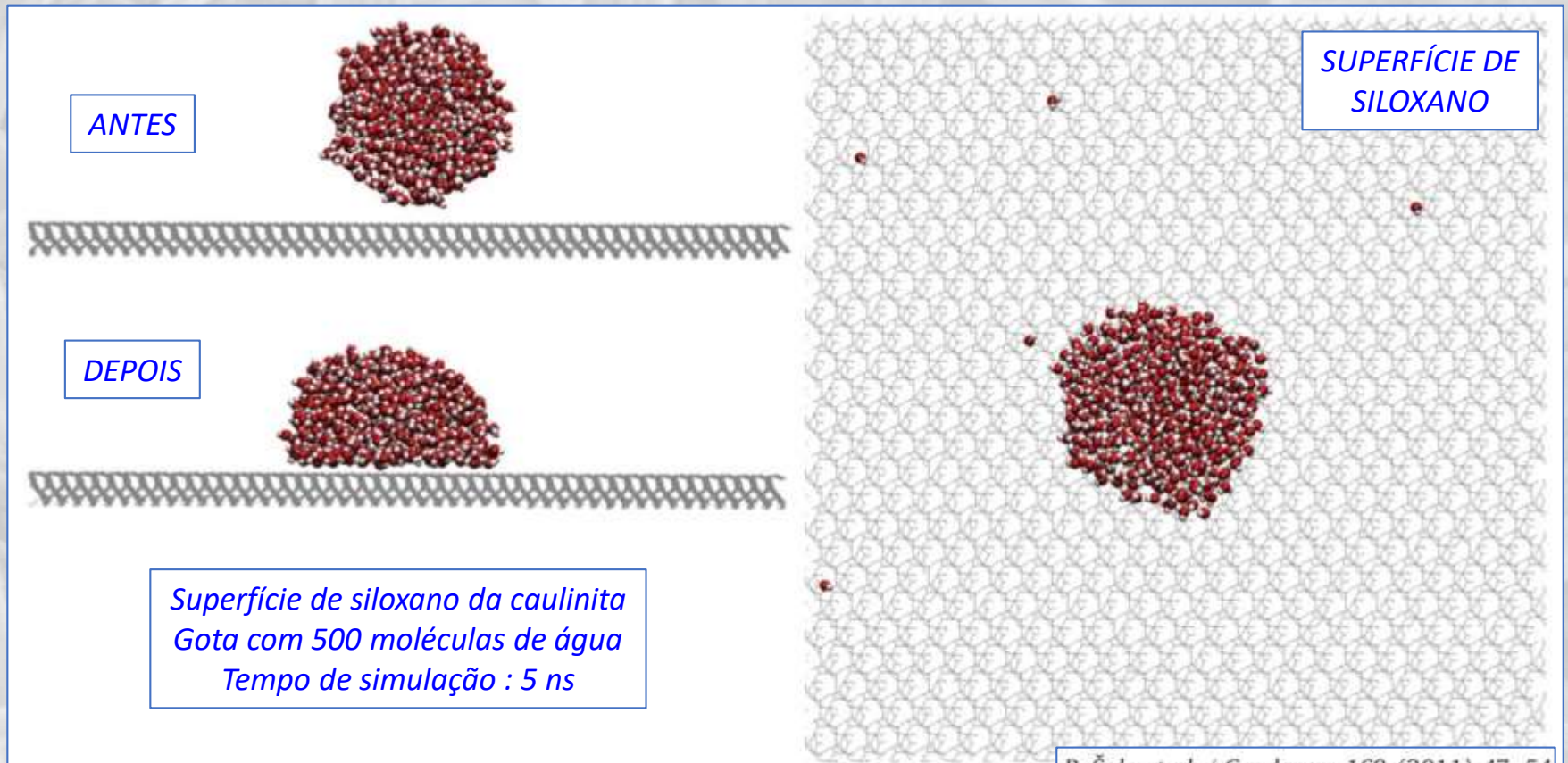
Talco

DIOCTA

TRIOCTA

- O
- OH⁻
- Si
- Al
- Mg
- LACUNA

- Superfície com caráter **HIDROFÓBICO** :
 - Na superfície, as moléculas de água interagem preferencialmente umas com as outras e não com a superfície → *água “não molha” a superfície.*
 - *Elevado ângulo de contato.*

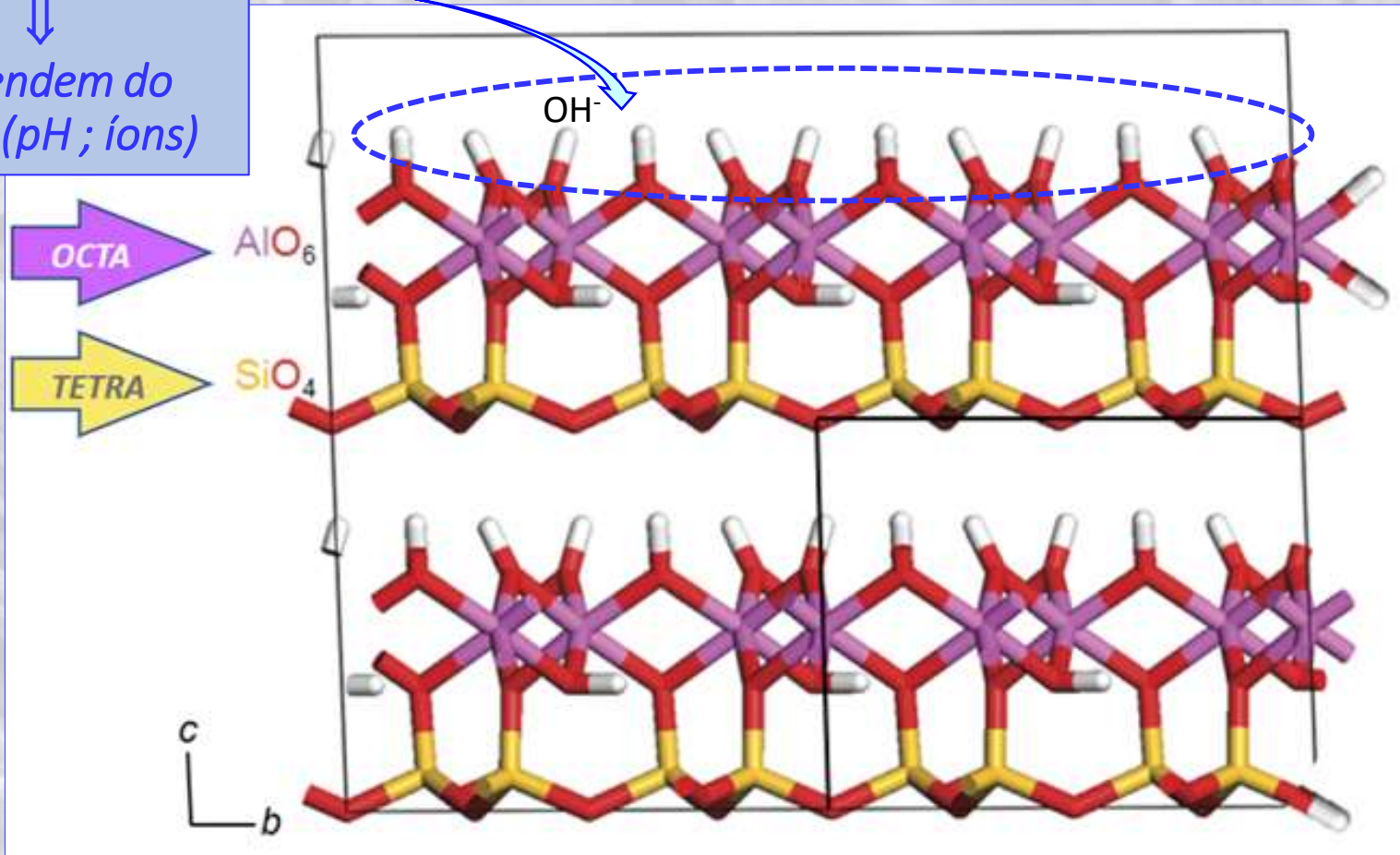


R. Šolc et al. / Geoderma 169 (2011) 47–54

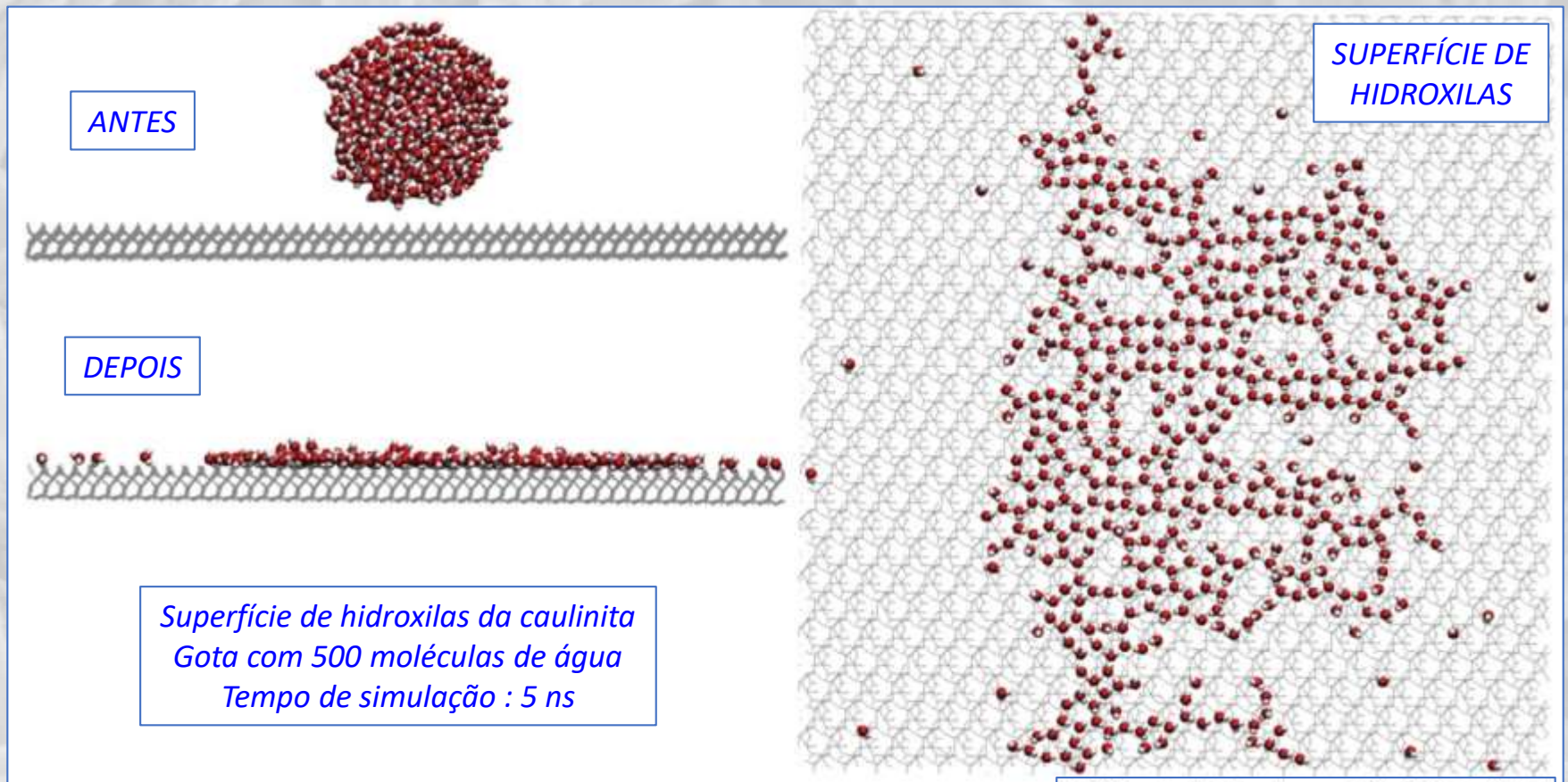
Superfícies com Hidroxilas – Camadas 1:1

Superfícies com Carga “Não-Permanente”

CARGAS
↓
dependem do
MEIO (pH ; íons)



- A superfície de hidroxilas tem caráter **HIDROFÍLICO** :
 - As moléculas de água interagem com a superfície → *água “molha” a superfície.*
 - *Baixo ângulo de contato.*

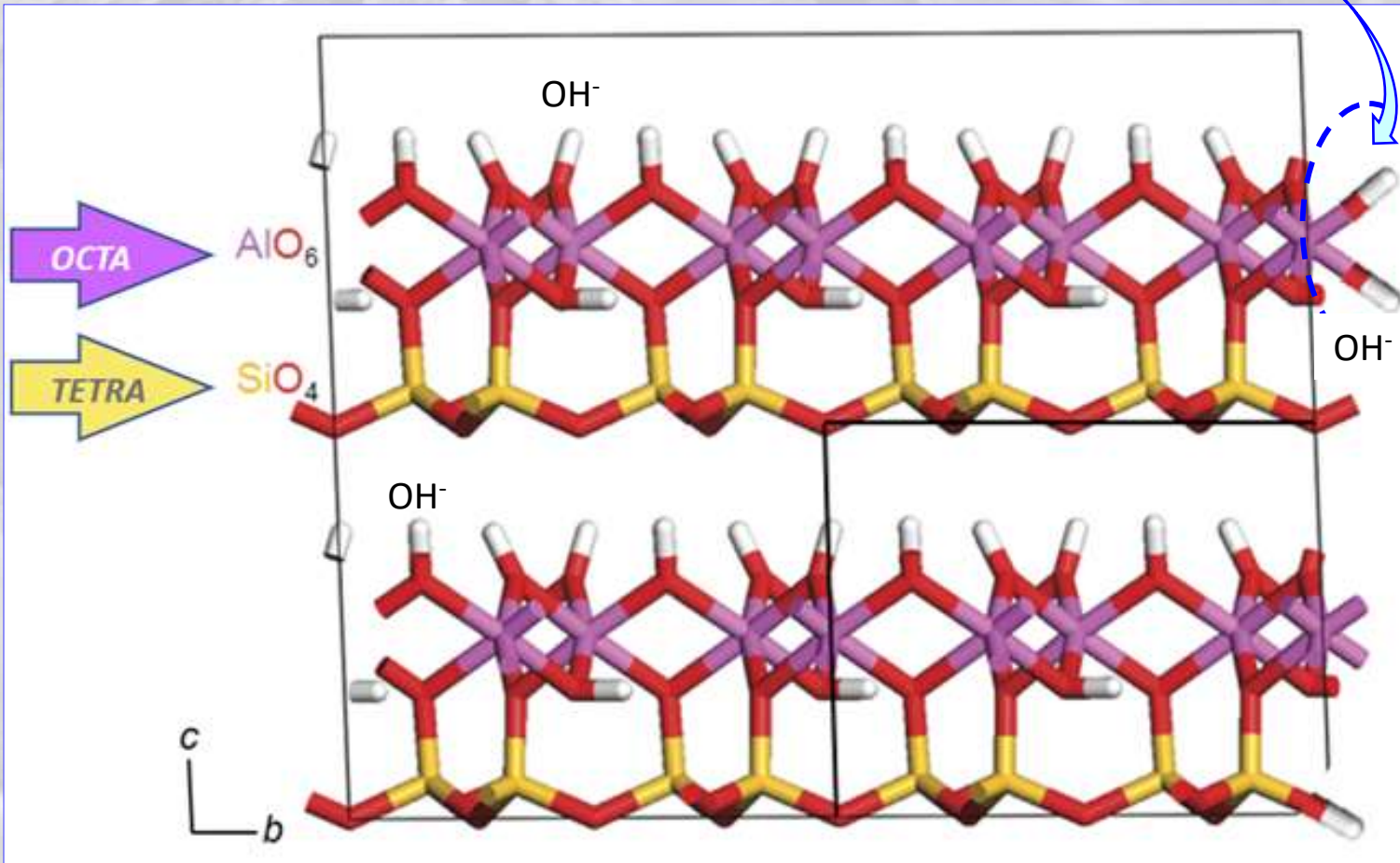


R. Šolc et al. / Geoderma 169 (2011) 47–54

Bordas

Superfícies com Carga “Não-Permanente”

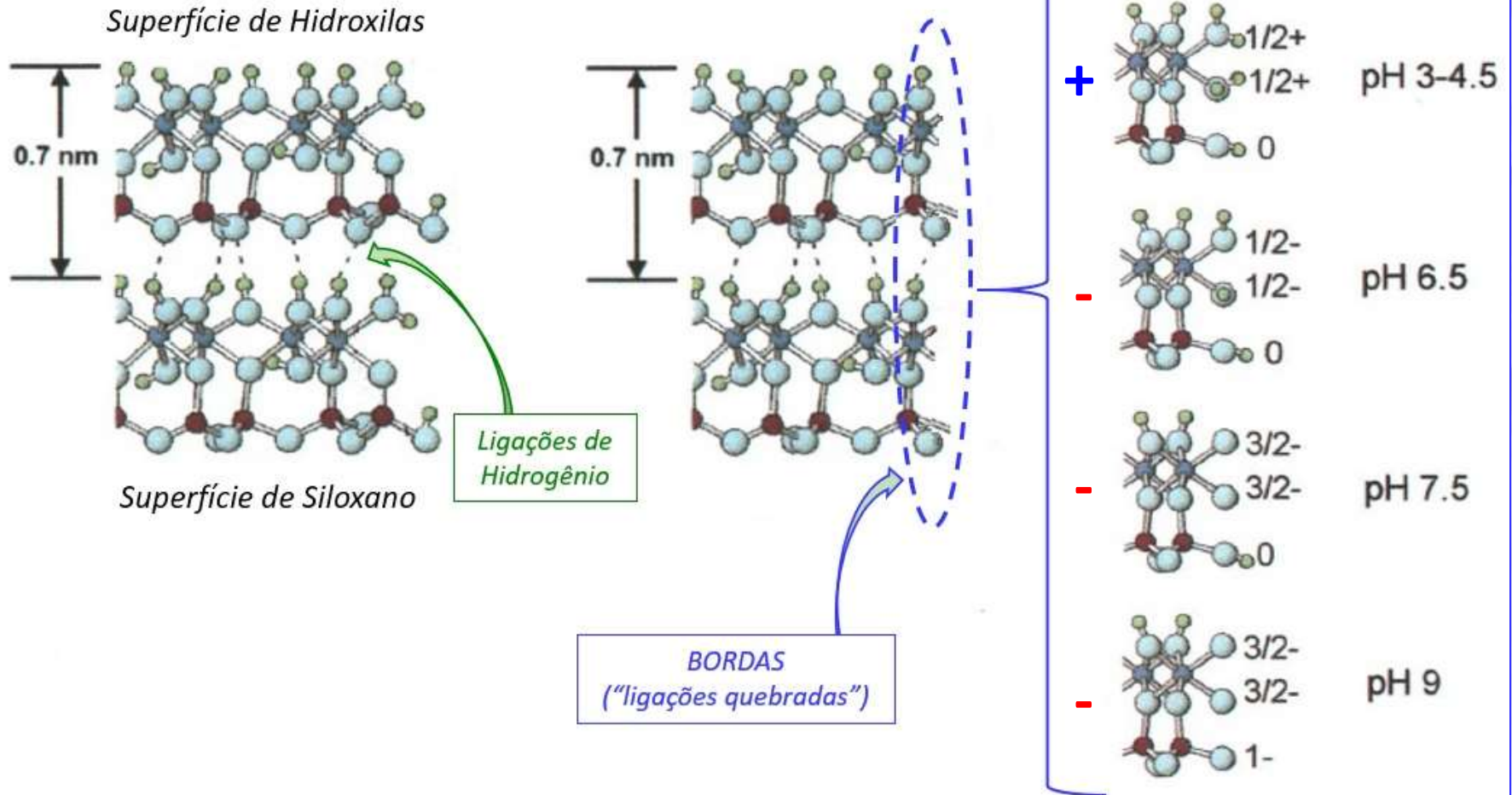
Todos os argilominerais – 1:1 e 2:1 - possuem *bordas*.
Geralmente as *bordas* são constituídas de *hidroxilas*.



- Cargas :
dependem do MEIO
(pH ; íons)
- Grupos
REATIVOS
- Afetam
ESTABILIDADE
em suspensão

Efeito do pH

Cargas nas **Bordas** de Cristais 1:1 de Caulinita



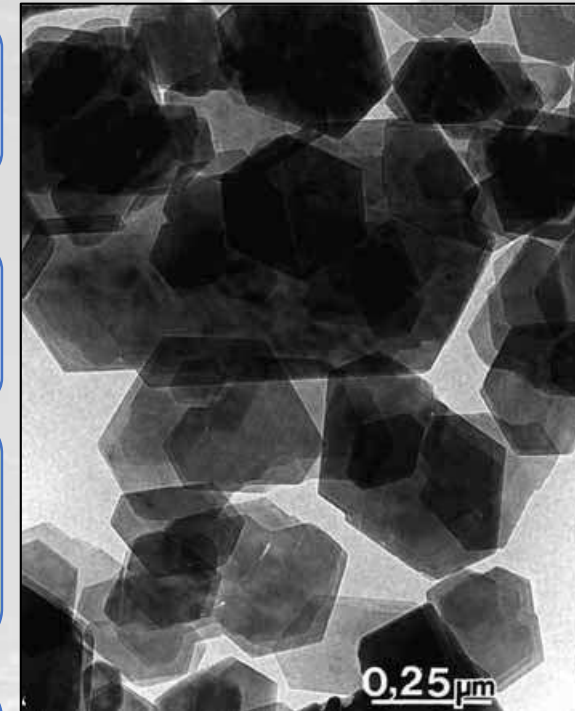
- *Contextualizando...*

- Estrutura Cristalina dos Argilominerais
 - *Folhas e Camadas*

- Superfícies
 - *“Neutra” ; de Carga “Não-Permanente”*

- Argilominerais 1:1 → CAULINS
 - *Estabilidade de Suspensões*
 - *Haloisita – Delaminação da Caulinita*

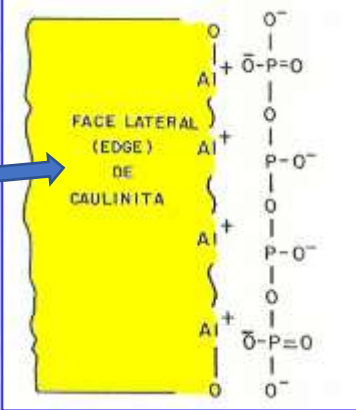
- Argilominerais 2:1 → ESMECTITAS
 - *Superfícies Carregadas*
 - *Troca de Cátions e Inchamento em Água*
 - *Adsorção de Contaminantes Neutros*



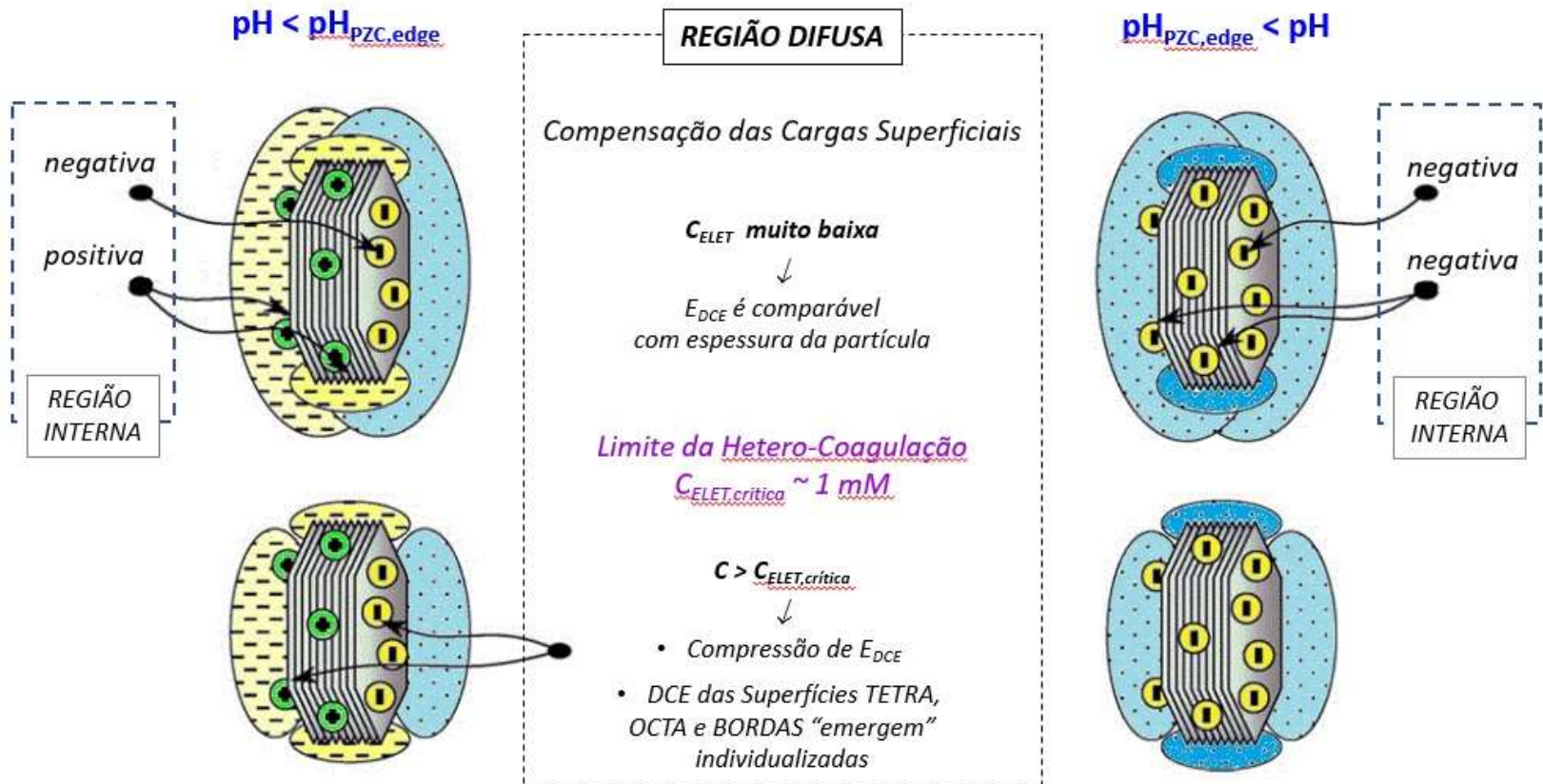
*Caulim do Jari
Amapá, Brasil*

Estabilidade de Suspensões de Caulinita

- A **estabilidade** de suspensões de caulinita depende:
 - da solução → **pH, força iônica, presença de dispersantes**;
 - das partículas → **distribuição de tamanho de partícula**.
- Estabilidade **desejável** → Indústria Cerâmica → **barbotinas**
- Estabilidade **indesejável** → Tratamento de Minérios → **“dewatering”**



DUPLA CAMADA ELÉTRICA (DCE)



Adaptado de: Tombácz, F.; Szekeres, M. Applied Clay Science 34, 7105-124 (2006)

2 μm

Delaminação da Caulinita

- Delaminação mecanoquímica → indústria do papel.
- Intercalação de moléculas polares capazes de “romper” as ligações $[O_{TETRA} \cdots (H)O_{OCTA}] \rightarrow$ **DELAMINAÇÃO**.

→ *matérias-primas mais plásticas;*

→ *tendência para produzir materiais com morfologia e propriedades próximas às da **haloisita**.*

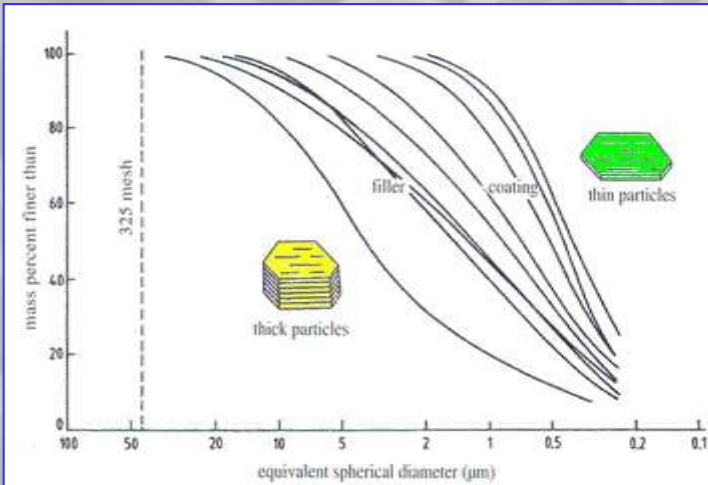
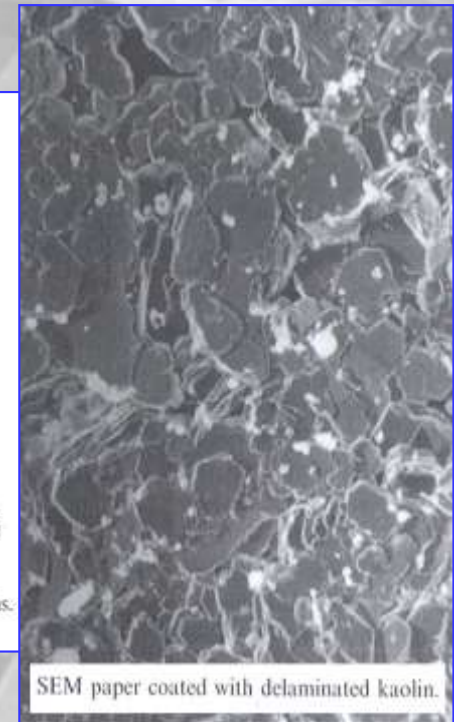


Fig. 10.1.1. Typical particle size distribution of filler and coating grade kaolins. Murray (1986).



SEM paper coated with delaminated kaolin.

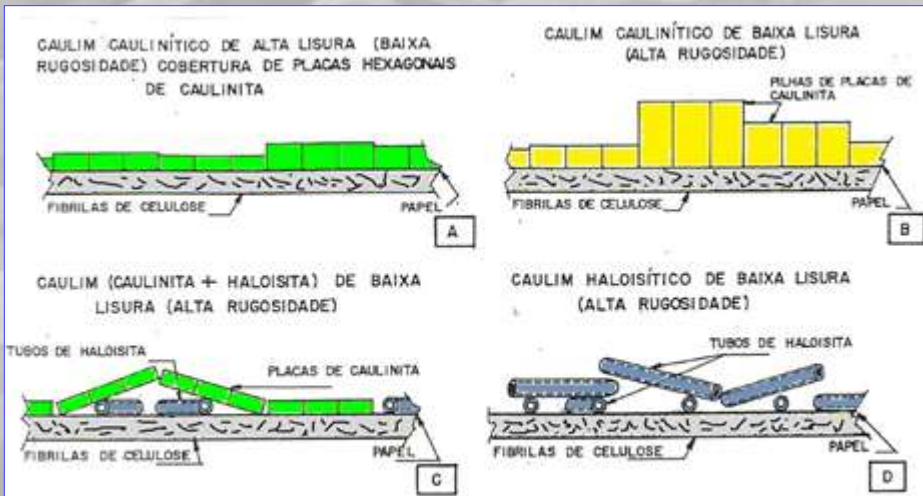
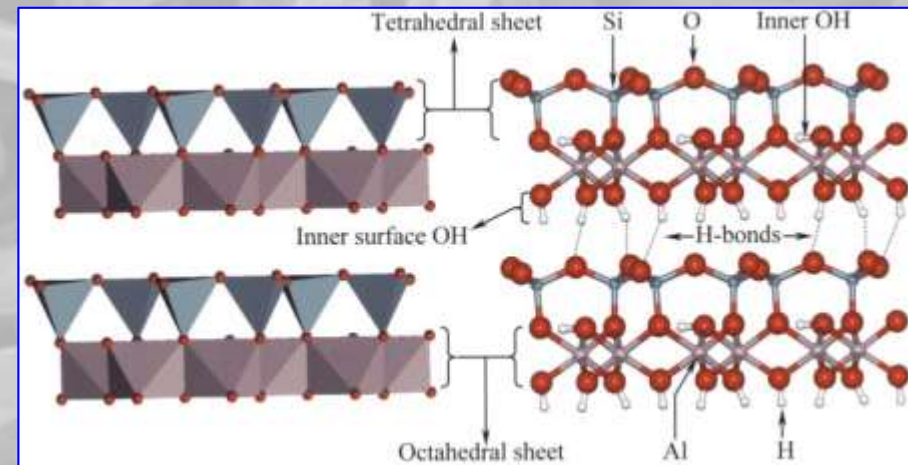


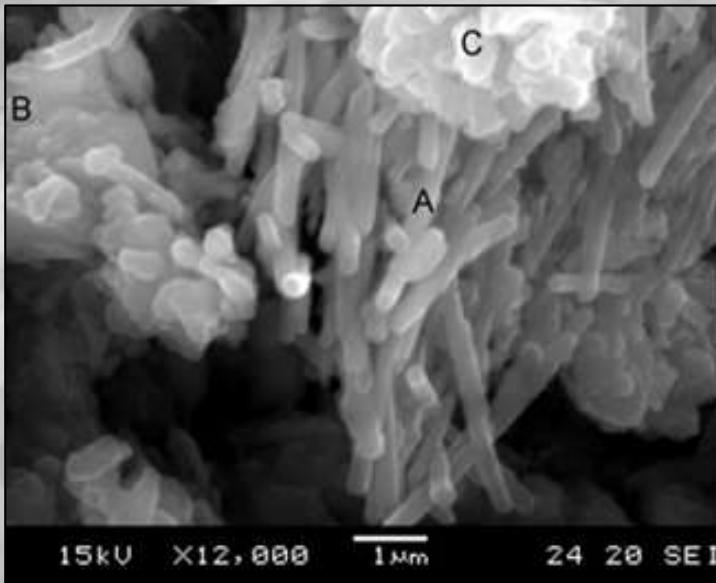
FIGURA 24.5 — Corte transversal esquemático de papel couchê ao nível da microscopia eletrônica (Souza Santos, Souza Santos e Ferreira, 1974)



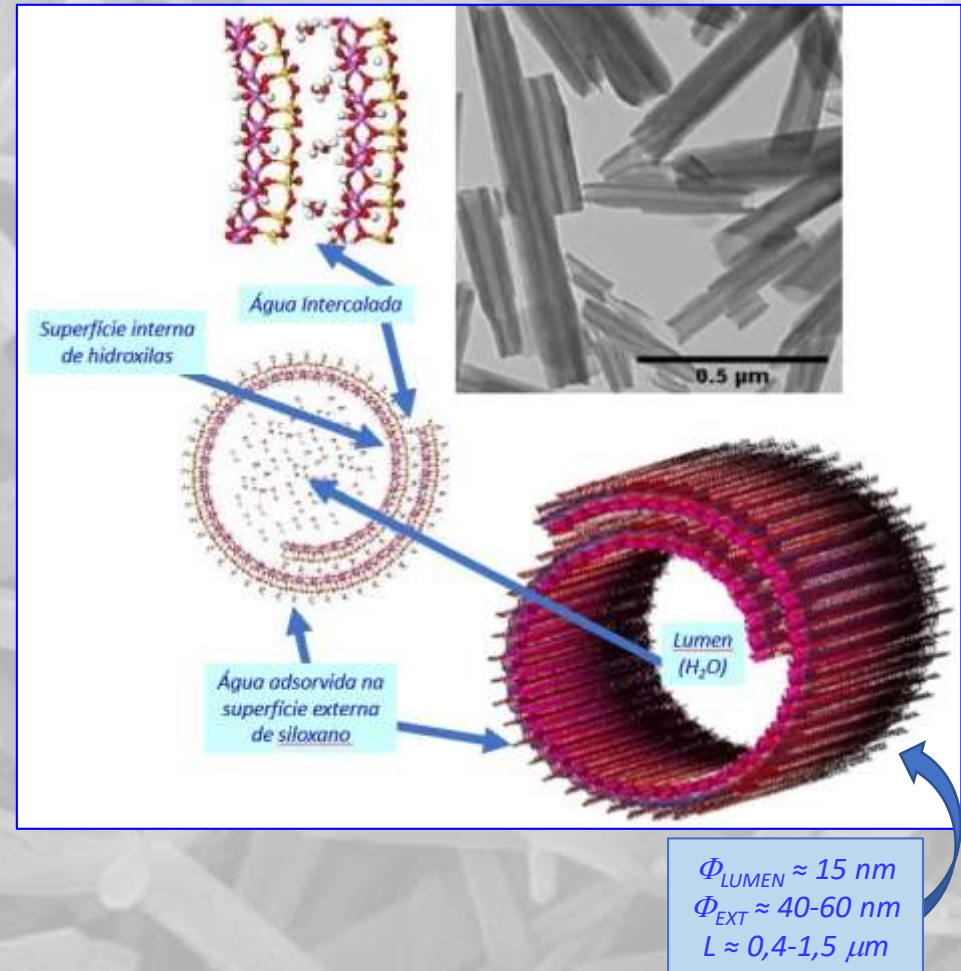
Deng et al., *J. Colloid Interface Sci.* **250**, 379–393 (2002).

Haloisita

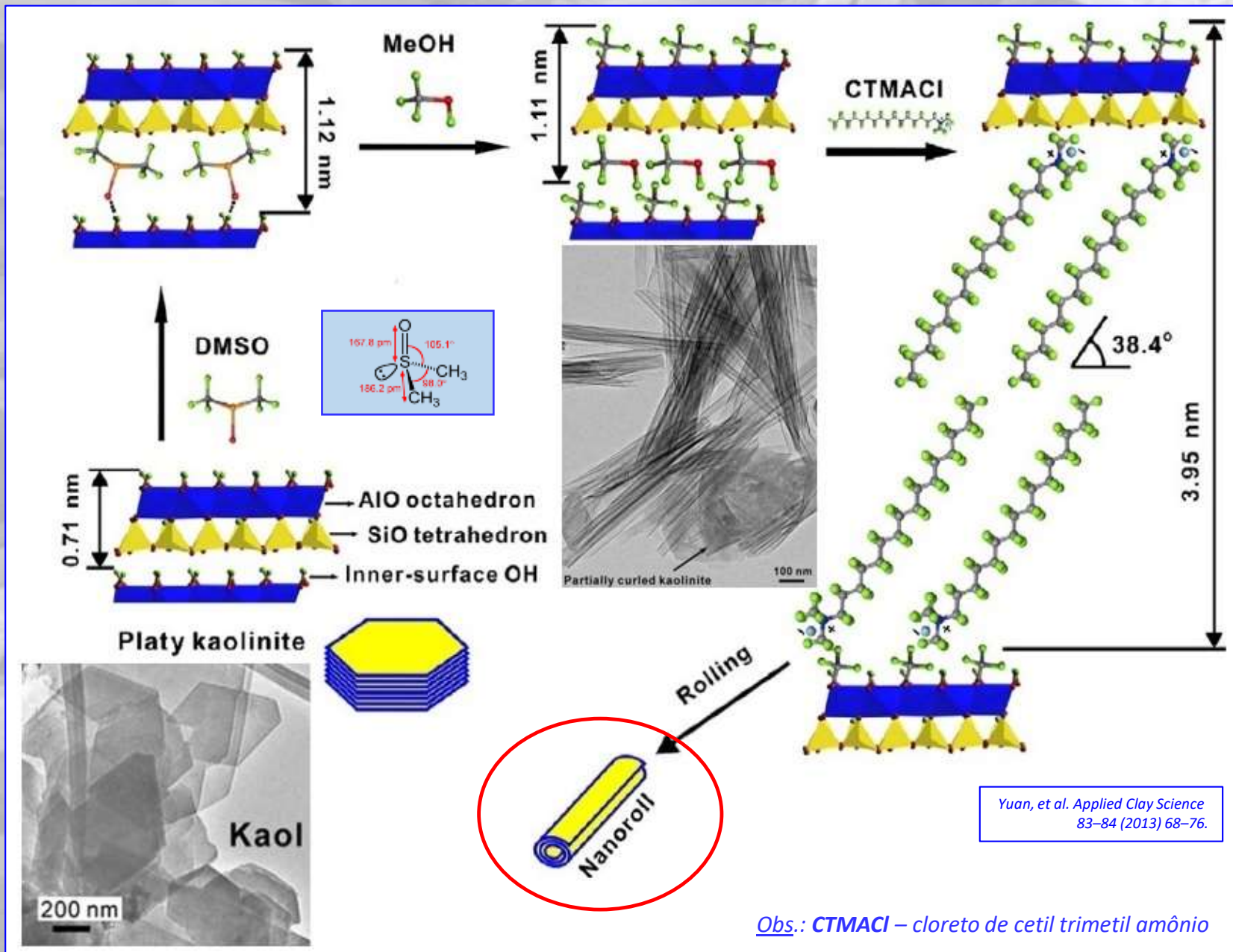
- A **haloisita** → mineral do grupo da caulinita que pode ter uma morfologia tubular.
- Aplicações potenciais variadas, pela **morfologia**, pela natureza das **superfícies** e pela **microporosidade** acessível:
 - *Pigmentos*;
 - *Revestimentos Anticorrosivos*;
 - *Fármacos* → “Drug Delivery” .
- Haloisita → mais rara que a caulinita.



Caulim Haloisítico
Poços de Caldas, Brasil



> Johnston, C.T., *Developments in Clay Science* 9, 89-124 (2018)
> Lisuzzo et al., *Ceram. Int.* 45 (2, Part B), 2858-2865 (2019)



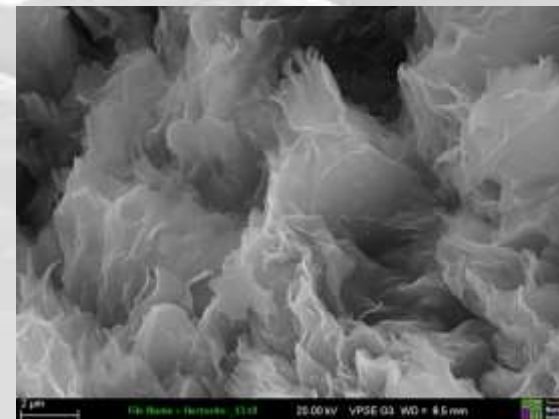
- *Contextualizando...*

- Estrutura Cristalina dos Argilominerais
 - *Folhas e Camadas*

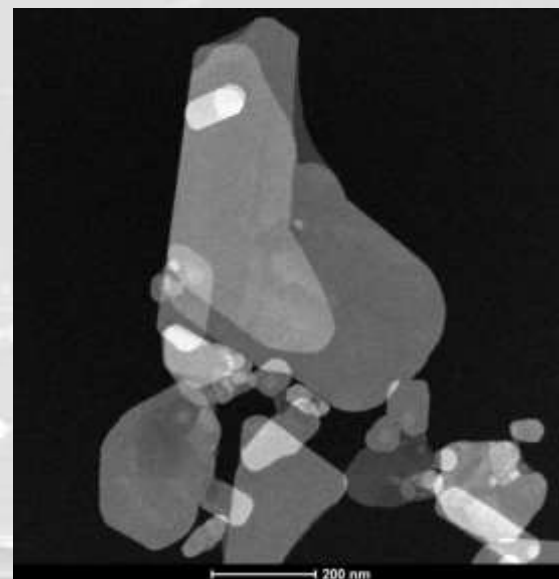
- Superfícies
 - *“Neutra” ; de Carga “Não-Permanente”*

- Argilominerais 1:1 → CAULINS
 - *Estabilidade de Suspensões*
 - *Haloisita*

- Argilominerais 2:1 → ESMECTITAS
 - *Superfícies Carregadas*
 - *Troca de Cátions e Inchamento em Água*
 - *Adsorção de Contaminantes Neutros*



*Hectorita natural,
Hector, USA*



Saponita sintética, China

Acc.V Spot Det WD | 50 μm
20.0 kV 4.0 SE 13.2 Nacrite

Carga Permanente nas Camadas 2:1



SUPERFÍCIES CARREGADAS

Carga **PERMANENTE** na camada 2:1



SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA de cátions M^{n+} por $M^{(n-1)+}$



carga **NEGATIVA**

DEFEITOS PONTUAIS

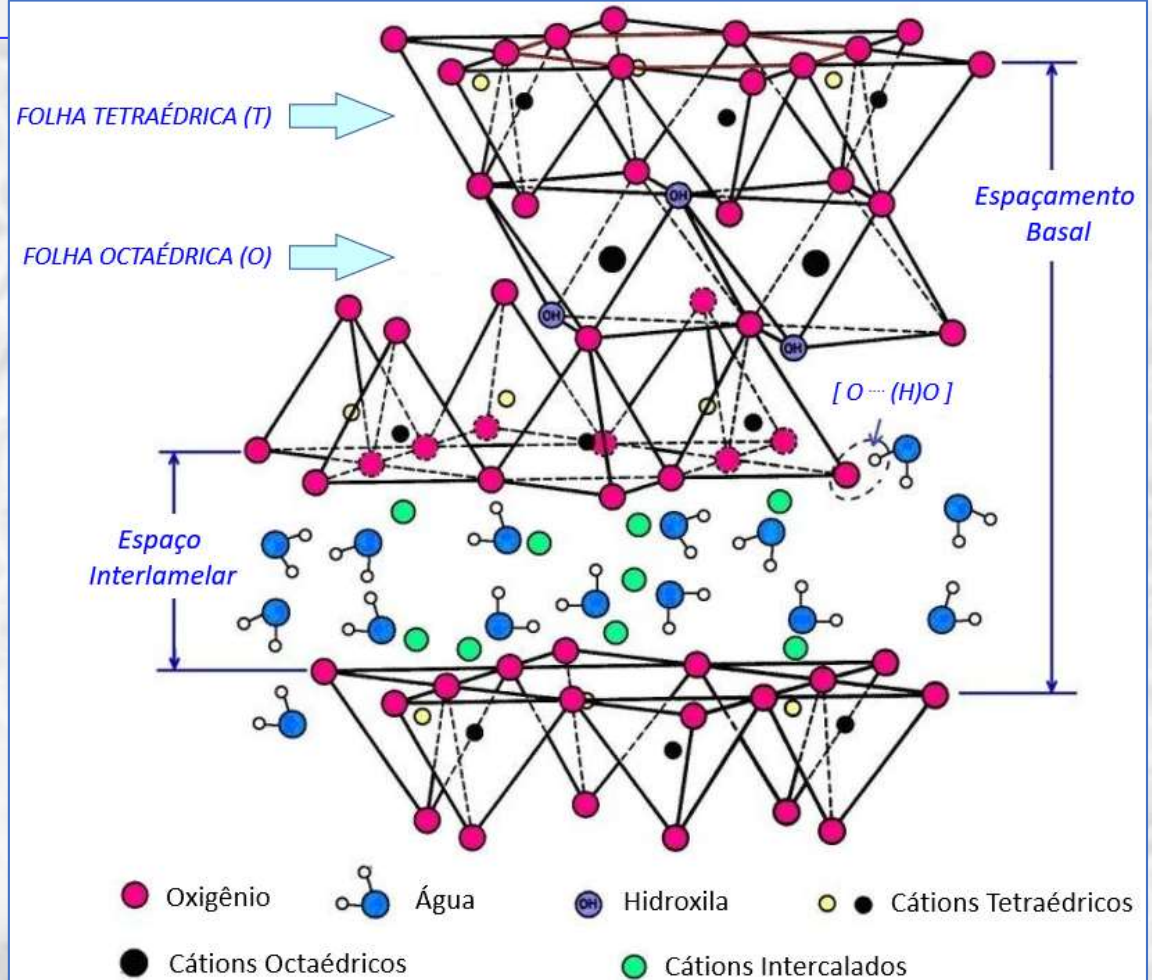
***AS ESMECTITAS PODEM APRESENTAR
GRANDE DIVERSIDADE DE
PROPRIEDADES !!***

Carga e Cátions Intercalados

- **Substituições Isomórficas** (OCTA ou TETRA) → *carga negativa permanente nas camadas* → *cátions intercalados + água* (considerados parte da estrutura nos argilominerais 2:1)

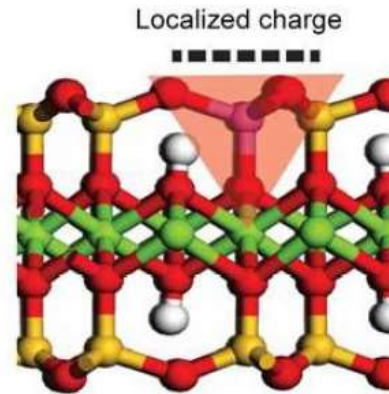
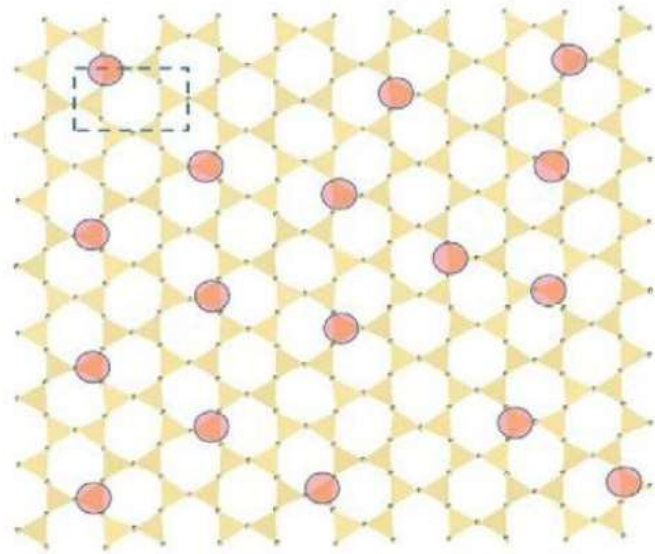
Carga χ (por FU = $\frac{1}{2}$ CU)

- $\chi \approx 0$ → caulinita, talco e pirofilita (*sem cátions intercalados*)
- **$0,2 < \chi < 0,6$ → esmectitas (cátions trocáveis)**
- $0,6 < \chi < 0,9$ → vermiculitas (*cátions trocáveis*)
- $0,6 < \chi < 0,9$ → ilitas (*cátions fixos*)
- $0,6 < \chi < 1,0$ → micas (*cátions fixos*)
- $1,8 < \chi < 2,0$ → “brittle micas” (*cátions fixos*)
- χ variável → cloritas (*brucita intercalada*)



- ***Cada esmectita (natural ou sintética) é única***, dependendo de sua gênese ou proveniência.
- As *propriedades* de uma esmectita dependem de sua *estrutura*, que pode ser descrita por meio :
 - da sua *composição química*, dando-se especial atenção aos elementos diferentes de Si, Al e Mg ;
 - da sua *carga* de camada ;
 - da *distribuição da carga* entre folhas *tetraédrica* e *octaédrica* ;
 - do tipo de *cátion intercalado* e da sua *hidratação* ;
 - do caráter da sua *folha octaédrica* → *di-* ou *trioctaédrica* ;
 - no caso de esmectitas dioctaédricas, a descrição também inclui a distribuição de lacunas entre *posições cis-* e *trans-octaédricas*, (posições definidas em função das hidroxilas estruturais).

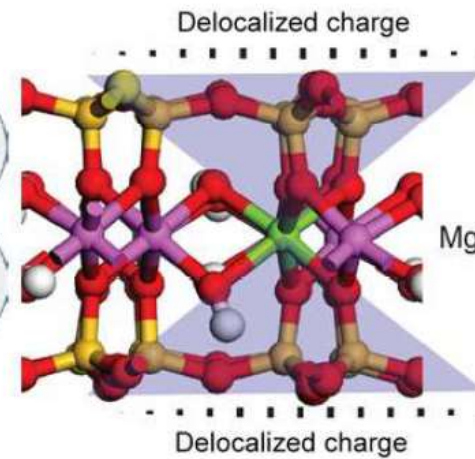
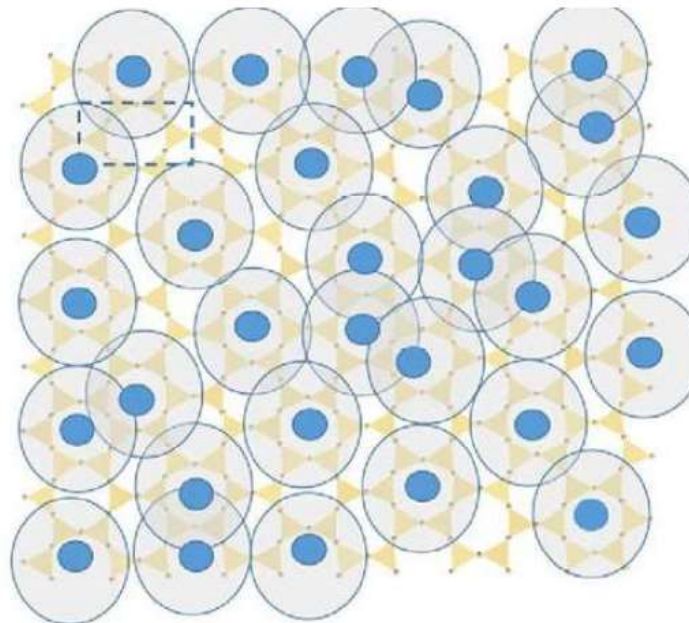
Carga Permanente **NEGATIVA**



$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$

Substituição
Isomórfica
TETRAÉDRICA

LOCALIZADA
uma face



$\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$

Substituição
Isomórfica
OCTAÉDRICA

DISPERSA
duas faces

Troca de Cátions

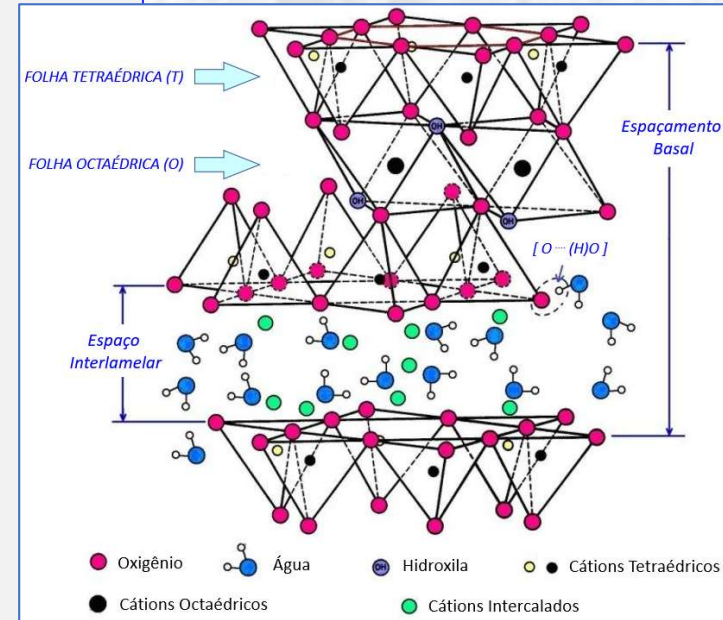
- A *troca* dos *cátions intercalados* por *cátions* presentes *no meio*:

- é *reversível*;
- é *estequiométrica*;
- pode apresentar *seletividade*.
- *Depende da magnitude e da localização da carga* da camada.

• **Carga ↑ ; carga_{TETRA} ↑ → TROCA DE CÁTIONS ↓**

- **TAMBÉM PODEM INTERCALAR:**

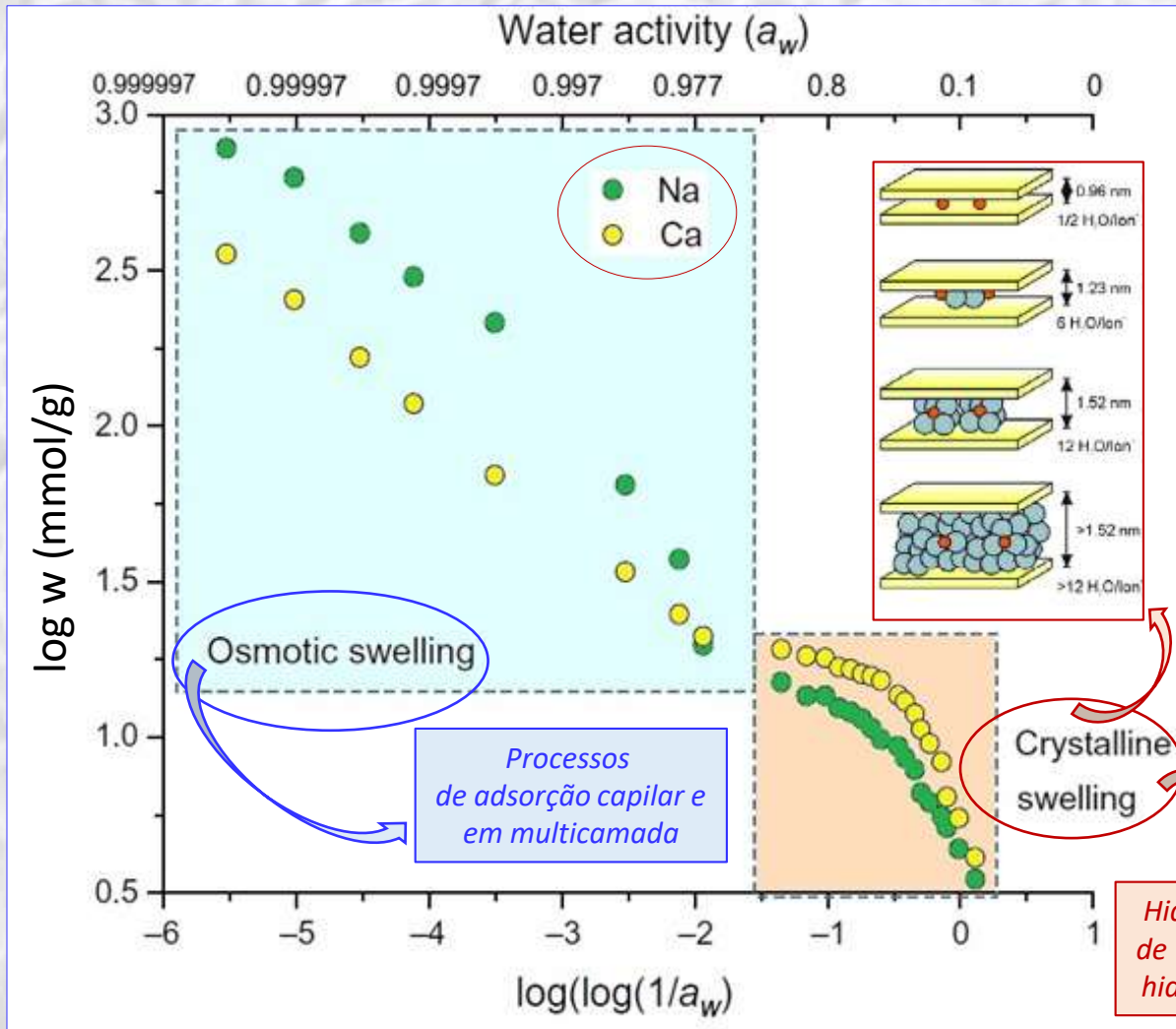
- *espécies inorgânicas* policatiônicas de Al, Fe, Cr, Ti e Zr (*puras ou mistas*) ;
- *espécies orgânicas catiônicas* (p.ex: íons quaternários de amônio e de fosfônio; íons piridínio; ácidos carboxílicos; corantes catiônicos como azul de metileno; ...) → *argilas organofílicas*;
- *espécies orgânicas não iônicas* (...as superfícies neutras de siloxano tem afinidade por espécies não iônicas...).



Argilas Pilarizadas

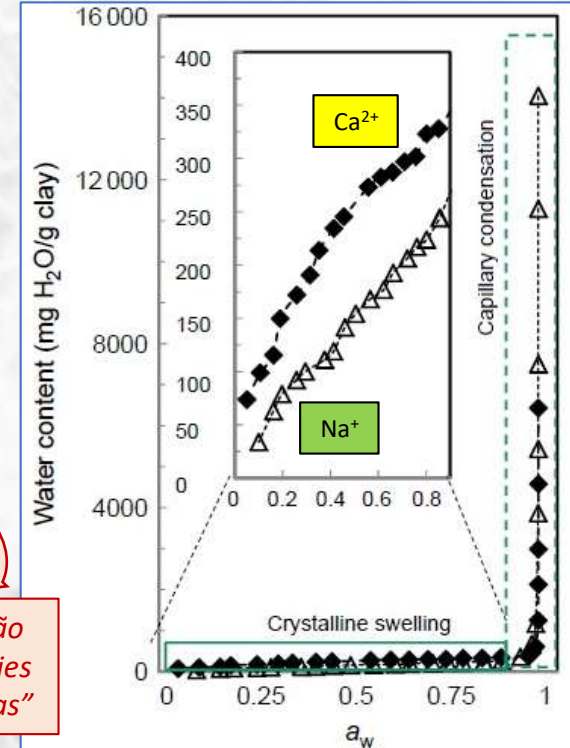
Nanocompósitos de matriz polimérica; Lamas de perfuração

Inchamento em Água



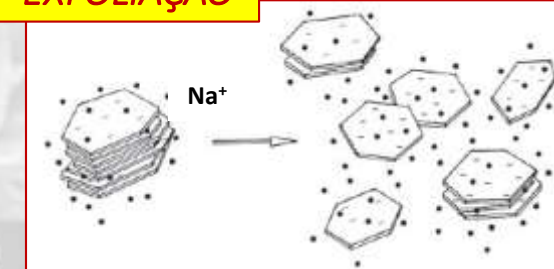
Ion	$-\Delta_h H_I^\infty$	kJ/mol
Na ⁺	416	
Ca ²⁺	1602	

Data from Marcus, Y., 2015. Ions and their properties. In: Ions in Solution and Their Solvation.



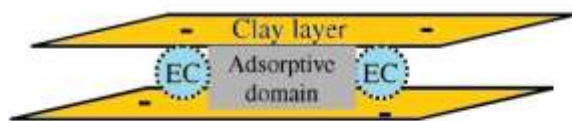
- Na → *naturais são raras* → "nanoclays"; "organoclays"; lamas de perfuração; estabilizadores de dispersões (tintas; cosméticos; asfaltos...); papel; fármacos; fertilizantes; tratamento de água; barreiras em aterros; ...
- Ca → "argilas ácidas"; agentes dessecantes e desodorizantes; ...
- Na/Ca/policatiônica → ligante para pelletização de minérios e areias de fundição; "cat liter"; adsorventes; ração animal; ...

EXFOLIAÇÃO

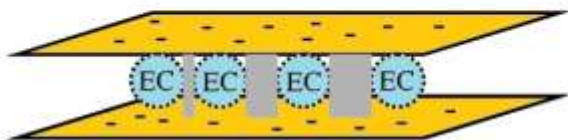


Adsorção de Contaminantes

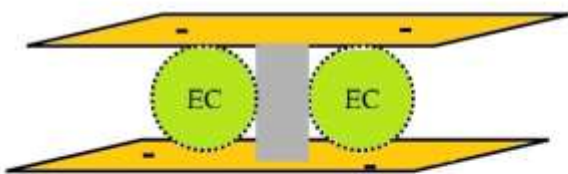
“NOCs - Neutral Organic Contaminants”



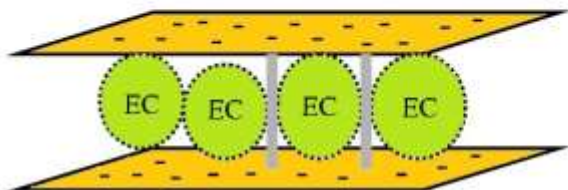
- Low hydration exchangeable cation
- Low charged clay
- Highest NOC adsorption



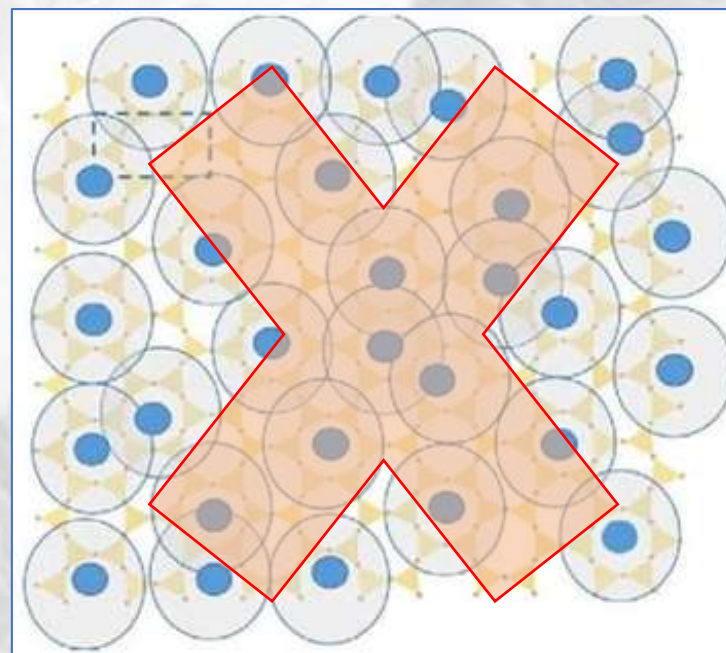
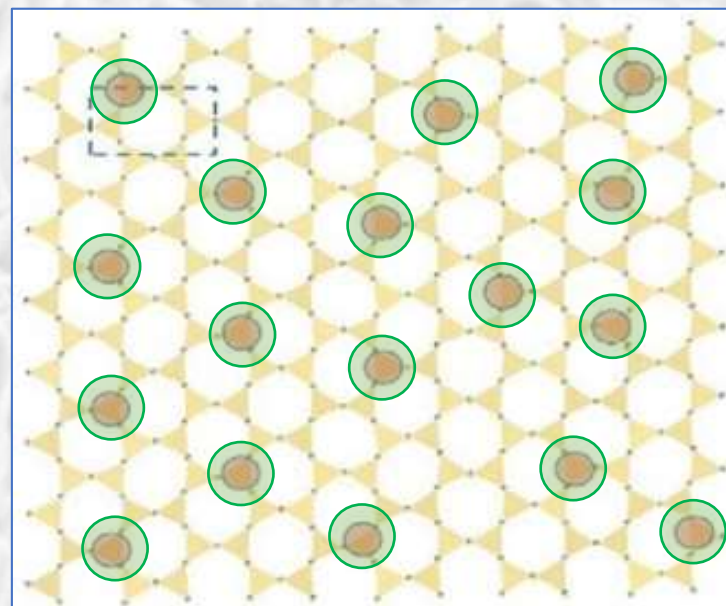
- Low hydration exchangeable cation
- High charged clay
- Intermediate NOC adsorption



- High hydration exchangeable cation
- Low charged clay
- Intermediate NOC adsorption



- High hydration exchangeable cation
- High charged clay
- Lowest NOC adsorption



**SUPERFÍCIES
NEUTRAS**



SILOXANO

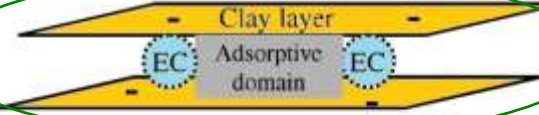
Altas adsorções estão geralmente relacionadas :

- **Baixa carga de camada**
- **Carga na folha tetraédrica**
- **Cátion → baixa energia de hidratação**

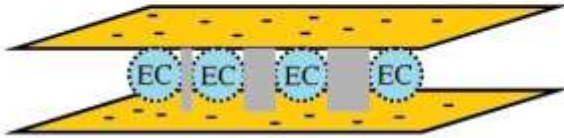
Adsorção de Contaminantes

NOCs - "Neutral Organic Contaminants"

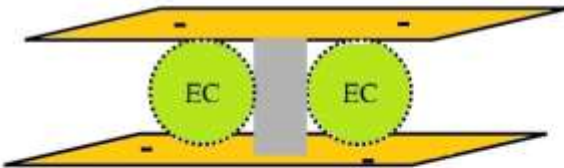
DIOXINAS



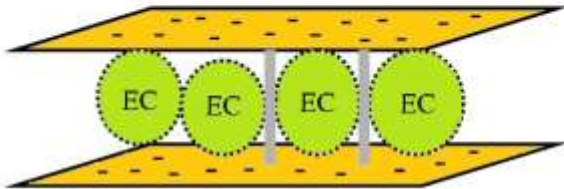
- Low hydration exchangeable cation
- Low charged clay
- Highest NOC adsorption



- Low hydration exchangeable cation
- High charged clay
- Intermediate NOC adsorption



- High hydration exchangeable cation
- Low charged clay
- Intermediate NOC adsorption



- High hydration exchangeable cation
- High charged clay
- Lowest NOC adsorption

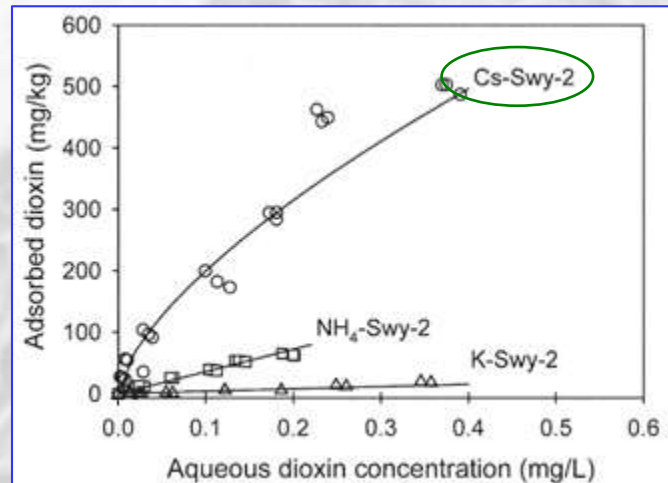
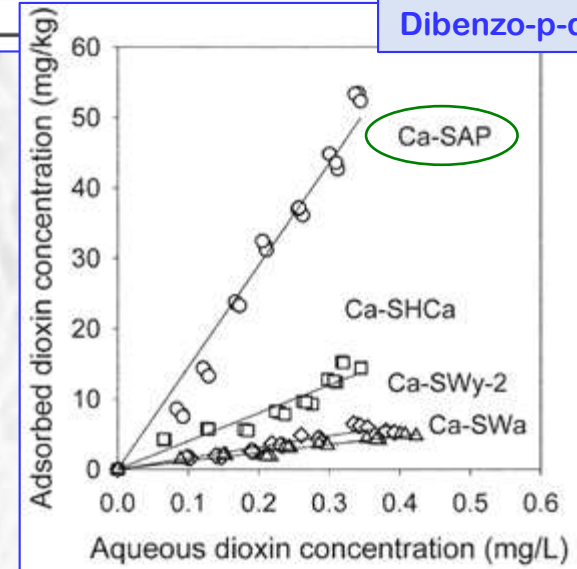
Altas adsorções estão geralmente relacionadas :

- **Baixa carga de camada**
- **Carga na folha tetraédrica**
- **Cátion → baixa energia de hidratação**

Ion	$-\Delta_h H_i^{oo}$	kJ/mol	
Li ⁺	531	Mg ²⁺	1949
Na ⁺	416	Ca ²⁺	1602
K ⁺	334	Sr ²⁺	1470
Rb ⁺	308	Ba ²⁺	1332
Cs ⁺	283		
Cr ³⁺	1933	Al ³⁺	4715
Mn ²⁺	1874	Fe ³⁺	4462

Data from Marcus, Y., 2015. Ions and their properties. In: Ions in Solution and Their Solvation.

Sample	Tetrahedral charge	Surface charge density
	%	$\mu\text{mol/m}^2$
SWy-2	3.6	1.09
SapCa-2	102	1.04
SHCa-1	14	1.16
SWa-1	73	1.48
SAz-1	12	1.69



finalizando...

ARGILOMINERAIS

Diversidade de superfícies



Diversidade de propriedades



Diversidade de aplicações



H. Chen, et al. Applied Clay Science 174 (2019) 38–46

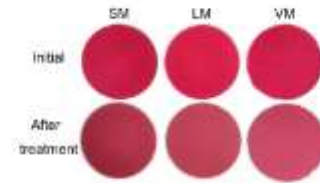
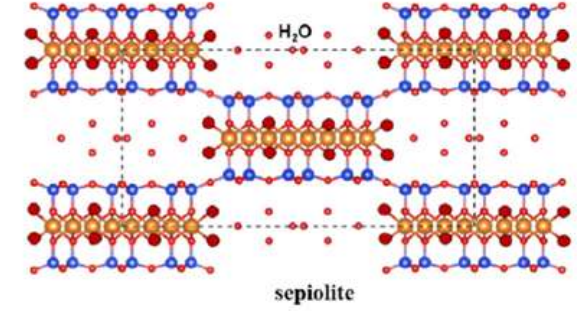
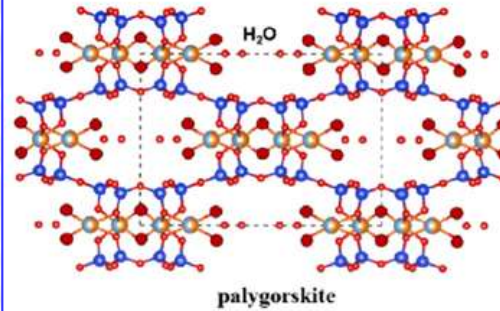
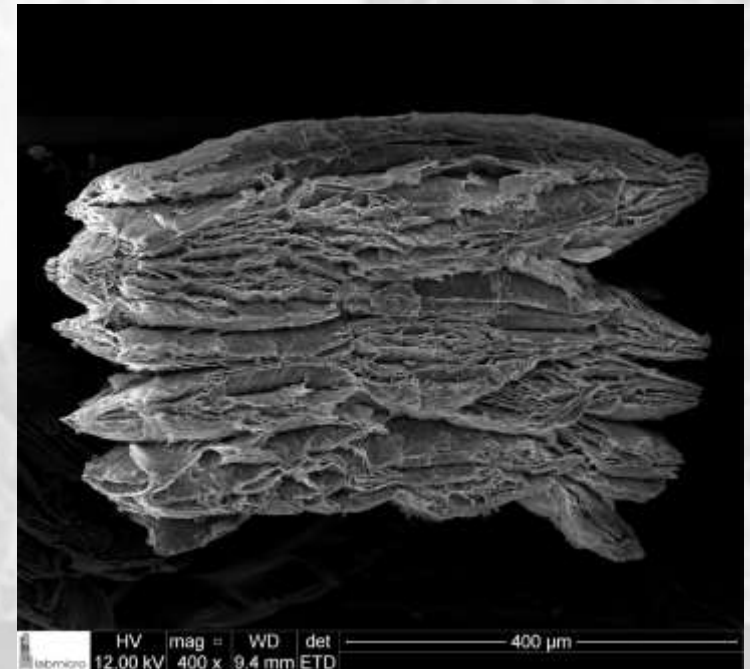
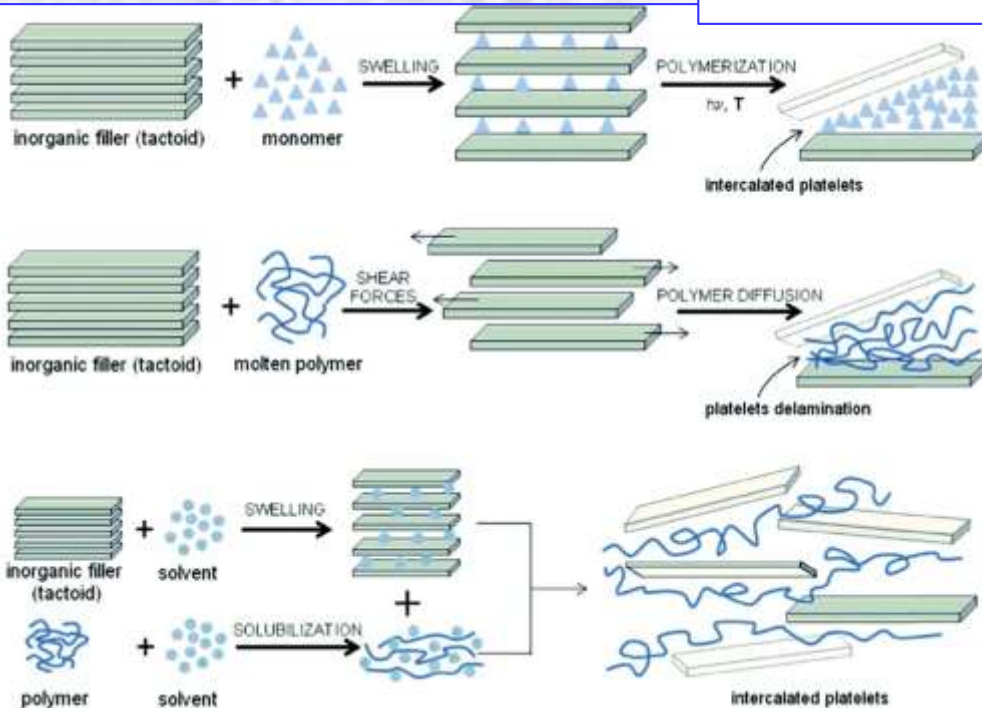


Fig. 10. Digital photos of the initial pellets and pellets treated with UV light and high temperature.



● Si ● Al ● Mg ● Al or Mg ● O ○ H ● OH



Referências

- Johnston, C.T. – Clay mineral-water interactions, in Schoonheydt, R.; Johnston, C.T.; Bergaya, F. (eds.) – Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals. Elsevier. Amsterdam. Developments in Clay Science vol. 9. Cap. 4, pgs. 89-124. 2018.
- Boyd et al. - Comprehensive study of organic contaminant adsorption by clays: methodologies, mechanisms, and environmental implications, in Xing, B. et al. (eds.) Biophysico-Chemical Process of Anthropogenic Organic Compounds in Environmental Systems. Wiley. Cap. 2, pgs. 51-71. 2011.
- Tombácz, E.; Szekeres, M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. Applied Clay Science **34**, 105-124 (2006).
- Tombácz, E.; Szekeres, M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. Applied Clay Science **27**, 75-94 (2004).