

PURIFICAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍTIAS DO MUNICÍPIO DE CUBATI, PB, PARA USOS DIVERSOS

J. M. R. Costa⁽¹⁾; J. P. Araújo⁽¹⁾; I. A. Silva⁽¹⁾; M. A. Cardoso⁽¹⁾; C. D. Silva⁽¹⁾; G. A. Neves⁽¹⁾; H. C. Ferreira⁽¹⁾.

⁽¹⁾UFCEG/CCT/UAEMa – Aprígio Veloso, 882 – Universitário – Campina Grande – PB
jullymrc@gmail.com

RESUMO

O estado da Paraíba é responsável pela maior produção de bentonita bruta do país, oriunda de uma das maiores minas do Brasil, localizada no município de Boa Vista, PB. Recentemente, nas regiões de Cubati e Pedra Lavrada, PB, foram encontrados novos depósitos de bentonita que poderão ampliar as reservas do estado. Este trabalho tem por objetivo a caracterização e o desenvolvimento de argilas purificadas, utilizando as técnicas de peneiramento e hidrociclonagem, a partir das argilas bentoníticas recentemente descobertas no município de Cubati, PB, para usos diversos. A caracterização da amostra foi efetuada através das técnicas: análise granulométrica por difração de laser, difração de raios X, análise química por fluorescência de raios X, e análises termogravimétrica e térmica diferencial. Os resultados evidenciaram que as amostras são típicas de argilas bentoníticas, e que a purificação utilizando apenas o processo de hidrociclonagem apresenta melhores resultados.

Palavras-chave: argilas bentonitas, purificação, caracterização.

INTRODUÇÃO

Segundo Souza Santos ⁽¹⁾, as argilas esmectitas são materiais constituídos por um, ou mais, argilominerais esmectíticos e por alguns minerais acessórios, principalmente quartzo, cristobalita, micas e feldspatos, sendo geralmente denominadas bentonitas.

As argilas bentoníticas são constituídas por lamelas formadas por uma folha octaédrica de hidróxido de alumínio ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$) entre duas folhas tetraédricas de sílica (SiO_2), nas posições octaédricas os cátions podem ser Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , e na camada tetraédrica pode ocorrer substituições isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} . Quaisquer que sejam os cátions, as camadas estarão desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de aproximadamente 0,66 de carga positiva por célula unitária. Essa deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados fixados reversivelmente às camadas, podendo assim ser trocados por outros cátions ^(1,2).

As argilas bentoníticas são amplamente utilizadas em muitos setores industriais, sendo utilizadas para produção de argilas organofílicas visando sua incorporação em matrizes orgânicas para obtenção de nanocompósitos poliméricos, bem como em cargas de polímeros e elastômeros, tintas, vernizes, indústria farmacêutica, ligante de areias em moldes para fundição, no descoloramento de óleos, dessecantes, impermeabilizante de barragens, em fluidos ou lamas de perfuração ^(3,4).

Estudos realizados recentemente mostraram que é possível desenvolver uma sistemática laboratorial baseada no processo de purificação por hidrociclonagem em escala piloto para a obtenção de argilas organofílicas purificadas, visando uso em fluidos de perfuração base óleo com os dispersantes óleo diesel, éster e parafina, que satisfazem as especificações vigentes da Petrobras para fluidos de perfuração de poços de petróleo e principalmente como agente reforçador nanométrico em matrizes poliméricas ^(5, 6). Esta nova sistemática usa uma variante do tradicional inchamento de Foster ⁽⁷⁾ visando determinar a compatibilidade das argilas organofílicas com os meios dispersantes acoplados ao uso da difração de raios X para, através da expansão interplanar basal, maximizar a adição dos tensoativos, aprimorando assim o processo de organofilização.

A técnica de peneiramento, têm como objetivo, a separação de um material granular em duas ou mais diferentes classes de tamanho de partículas, mediante uma ou mais superfícies vazadas com aberturas de dimensões definidas. Os objetivos usuais do peneiramento são: evitar a entrada de partículas menores, ou subtamanho (undersize) no equipamento a jusante; evitar que o sobretamanho (oversize) passe para os estágios subseqüentes; bitolar adequadamente o material para aumento da eficiência das operações a jusante (formação de fluxo paucidisperso) ou para adequar um produto a especificações, e até mesmo para

purificação de argilas em escala industrial para evitar a passagem dos minerais acessórios ⁽⁸⁾.

Já os hidrociclones são equipamentos que promovem a separação do tipo sólido-líquido e podem representar uma ferramenta bastante eficiente e de custo acessível para a purificação de argilas naturais em escala industrial, separando-se as frações mais grosseiras, relativas à presença principalmente de minerais acessórios, das frações mais finas, constituídas do argilomineral. O hidrociclone consiste de uma parte cônica ligada a uma parte cilíndrica, na qual existe uma entrada tangencial para a suspensão de alimentação. A parte superior do hidrociclone apresenta um tubo para a saída da suspensão diluída (overflow) e na parte inferior há um orifício de saída da suspensão concentrada (underflow). O princípio de separação dos hidrociclones é proporcionado pela sedimentação centrífuga, por meio da qual, as partículas em suspensão são submetidas a um campo centrífugo que provoca sua separação do fluido ⁽⁹⁾.

As principais jazidas de bentonita em operação no Brasil, comumente utilizadas na preparação de fluidos de perfuração, estão localizadas no Município de Boa Vista, estado da Paraíba. A exploração desordenada dos jazimentos de Boa Vista por vários anos está ocasionando o esgotamento destas argilas, o que acarretará um problema muito grave para a indústria nacional de petróleo ^(10, 11, 12).

O objetivo deste trabalho é a caracterização e o desenvolvimento de argilas purificadas do Município de Cubati, PB, utilizando as técnicas de peneiramento e hidrociclonagem, a partir das argilas bentoníticas recentemente descobertas no município de Cubati, PB, para usos industriais diversos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foi utilizada uma argila bentonítica policatiônica do tipo Cinza Superior, proveniente das minas, Fazenda Campos Novos, Município de Cubati, PB.

Métodos

A metodologia utilizada consistiu fundamentalmente na definição do procedimento mais eficiente para purificação da argila (em peneiras, por

hidrociclonagem ou ambos), que pôde ser avaliado por meio da caracterização das amostras.

Purificação por peneiras

Coletou-se uma amostra representativa de argila (200g) e foi colocada em estufa numa temperatura de $60 \pm 5^\circ\text{C}$, por 48h. Pesou-se 100g de argila seca e foi adicionada 1000ml de água destilada. A mistura da amostra de argila com a água foi realizada com o auxílio de um agitador Hamilton Beach sob baixa rotação (1800 rpm) durante um período de 7 dias, onde em cada dia a suspensão foi agitada por 6h. Após este período, com a amostra já hidratada, agitou-se levemente o material e o transferiu sequencialmente para um conjunto de peneiras ABNT n° 35 (0,500 mm), n° 100 (0,149 mm), n° 200 (0,074 mm) e n° 325 (0,044 mm). Assim, o material passante em cada peneira, de maior abertura, foi transferido para a seguinte, de menor abertura, sendo reservado apenas o material passante em peneira ABNT n° 325 (0,044 mm).

Purificação por hidrociclonagem

A amostra de argila seca foi dispersa numa concentração de 4% em massa, num volume de 30L mantida sob agitação por um período de 24h em temperatura ambiente. Após esse período, a dispersão foi bombeada com o auxílio de uma bomba centrífuga para o hidrociclone, com uma pressão de 3 a 3,5 bar, onde ocorreu o processo de separação do fluxo em “overflow” e “underflow”. O “underflow” é colhido na parte inferior, ápex, (rejeito), e o overflow na parte superior, vórtex, (purificado). Os orifícios utilizados, o vórtex e o ápex, podem ser variados, essa variação resulta na modificação da concentração e da vazão. As combinações das dimensões dos diâmetros internos dos vórtex e dos ápex utilizados dão origem a 6 configurações distintas (A1, A2, A3, B1, B2, B3). Para definir qual configuração tem maior eficiência na purificação, este processo foi desenvolvido nas seis combinações e a análise dessa eficiência feita com o auxílio de técnicas de caracterização.

Técnicas de caracterização

A caracterização da amostra da argila estudada foi efetuada por meio das seguintes técnicas: análise granulométrica por difração de laser (AG), análise química por fluorescência de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA), segundo indicações de Ferreira ⁽¹³⁾. As amostras beneficiadas por hidrociclonagem foram caracterizadas por AG e DRX.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise granulométrica por difração de laser

A Tabela 1 apresenta o resultado da análise granulométrica, em relação às frações de argila, silte e areia da argila estudada, após terem sido passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e dispersas em água. Verifica-se que a argila apresentou uma curva de distribuição de partículas larga e monomodal com tendência a bimodal, na qual é possível observar uma concentração de partículas entre 4 e 9µm, sendo obtido um diâmetro médio de partículas de 9,19µm. Também foi possível observar um percentual de volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0µm equivalente a 11,96% que correspondente a fração argila. Para o volume acumulado de silte (diâmetro de partículas superior a 2µm e menor do que 20µm) foi de 76,53%. Comparando o resultado de distribuição de tamanho de partículas determinado por FERREIRA ⁽¹⁴⁾ para as argilas bentoníticas Chocolate de Boa Vista, PB, com a argila Cinza Superior, verifica-se que os resultados apresentados são similares, evidenciando assim que, provavelmente esta amostra terá características físicas semelhantes às esmectíticas de Boa Vista, PB.

Tabela 1 - Distribuição granulométrica por tamanho de partículas das argilas Cubati, PB

Amostra	Argila (%) ($x < 2\mu\text{m}$)	Silte (%) ($2\mu\text{m} < x < 20\mu\text{m}$)	Areia (%) ($x > 20\mu\text{m}$)	Diâmetro médio (µm)
Cinza Superior	11,96	76,53	11,51	9,19

Composição química por fluorescência de raios X

Na Tabela 2 apresenta a composição química da amostra Cinza Superior de argilominerais provenientes de Cubati, PB. Analisando os resultados da Tabela 2

observa-se que a argila possui composição química típica das argilas bentoníticas (1, 10,14, 15).

Tabela 2 - Composição química das argilas de Cubati, PB.

Óxidos Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	Outros Óxidos (%)	PR (%)
Cinza Superior	55,0	30,0	3,2	0,5	2,2	0,5	1,0	1,257	7,3

PR – Perda ao Rubro.

Difração de raios X

A partir do difratograma da argila Cinza Superior, foi observada a presença das seguintes fases mineralógicas: esmectita, caracterizado por 15,77Å e 2,55Å; caulinita, caracterizada pelas distâncias interplanares de 7,14Å, 4,45Å e 3,57Å e quartzo, caracterizado por 3,32Å, 3,15Å e 1,67Å. Verificou que a argila possui difratograma típico de argila bentonítica (1,10,14,15). A presença do pico das esmectitas foi confirmada pelo uso de etileno glicol com expansão da distancia interplanar basal para 17,0 Å (1).

Análise térmica diferencial e termogravimétrica

A partir das curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais da argila bentonítica. Cinza Superior foi observado às seguintes transformações térmicas: pico endotérmico em torno de 138°C, caracterizando a presença de água livre e adsorvida; pico endotérmico em torno de 588°C correspondente a presença de hidroxilas da folha octaédrica; e pico exotérmico em torno de 932°C, caracterizando a nucleação da mulita pelo elevado teor de caulinita, como será visto nos ensaios de DRX. A partir das curvas de TGA, foi observado que a perda total de massa foi de 17,2%, correspondente às perdas de água, de matéria orgânica e de hidroxila. Comparando o resultado do termograma com os valores encontrados de estudos anteriores (1,10,13,14), observa-se que a argila estudada apresenta comportamento térmico similares às análises de argilas bentoníticas.

Caracterização das amostras purificadas

Análise granulométrica por difração de laser

A Tabela 3 apresenta os resultados das análises granulométricas da argila purificada (overflow) com o uso de peneiras (CS-325) e purificada com o uso de peneiras e em seguida com o uso do hidrociclone em uma determinada configuração (CS-325-A1). Analisando a Tabela 4, verifica-se que a argila após o processo de purificação por peneiras, apresentou uma concentração de partículas entre 3 e 9 μ m, sendo obtido um diâmetro médio de partículas menor de 4,75 μ m para a Argila Cinza Superior feita a purificação por peneiras e em seguida por hidrociclonagem (CS-325-A1-OF), e maior de 7,41 μ m para a Cinza Superior purificada apenas por peneiras (CS-325). Também foi possível observar um elevado percentual de volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0 μ m equivalente a 22,34% para a amostra CS-325-A1-OF, que correspondente a fração argila, e de 17,88% para a CS-325.

Para os resultados das análises granulométricas da argila purificada (overflow) por hidrociclonagem nas seis configurações, verifica-se que a purificação com o uso do hidrociclone, apresentou uma concentração de partículas entre 3 e 7 μ m, sendo obtido um diâmetro médio de partículas menor de 4,58 μ m para a amostra CS-A3-OF, e maior de 5,09 μ m para a amostra CS-B3-OF. Também foi possível observar que o maior percentual de volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0 μ m equivalente a 24,53% é encontrado na amostra purificada com o hidrociclone na configuração A3 (CS-A3-OF), que correspondente a fração argila, e de 21,07% para a CS-B3-OF. Para o volume acumulado de silte, diâmetro de partículas superior a 2 μ m e menor do que 20 μ m, todas as amostras de argilas purificadas foram superiores a 70,0%.

Fazendo uma análise conjunta desses resultados, observa-se que dentre as amostras de argila purificada a que apresentou uma maior concentração de fração argila ($x < 2\mu$ m) foi a configuração A3. Verifica-se, também, que a amostra submetida a purificação por peneiras e em seguida a purificação por hidrociclonagem (CS-325-A1-OF) apresentou percentual inferior de fração argila em relação a amostra de argila purificada apenas por hidrociclonagem realizada com a mesma configuração (CS-A1-OF).

A partir desses resultados, observa-se claramente a redução do tamanho médio equivalente das partículas após o processo de hidrociclonagem, um aumento no teor da fração argila e uma diminuição no teor de areia, sendo características favoráveis para o processo de organofilização.

Tabela 3 - Distribuição granulométrica por peneiramento e por hidrociclonagem das argilas Cubati, PB.

<i>Amostra</i>	<i>Argila (%)</i> <i>($x < 2\mu\text{m}$)</i>	<i>Silte (%)</i> <i>($2\mu\text{m} < x < 20\mu\text{m}$)</i>	<i>Areia (%)</i> <i>($x > 20\mu\text{m}$)</i>	<i>Diâmetro médio</i> <i>(μm)</i>
Cinza Superior	11,96	76,53	11,51	9,19
CS-A1-OF	23,21	76,79	0	4,63
CS-A2-OF	23,35	76,65	0	4,71
CS-A3-OF	24,53	75,47	0	4,58
CS-B1-OF	21,76	78,24	0	4,84
CS-B2-OF	22,29	77,71	0	4,88
CS-B3-OF	21,07	78,81	0,12	5,09
CS-325	17,88	75,06	7,06	7,41
CS-325-A1-OF	22,34	77,66	0	4,75

CS - Cinza Superior; OF – *overflow* (suspensão diluída); 325 – passante em peneira ABNT n° 325.

Difração de raios X

A seguir são apresentados os resultados das difrações de raios X da argila de Cubati, PB, purificada (*overflow*): (1) com o uso de peneiras, na qual foi observado pelo difratograma da argila bentonítica Cinza Superior a presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pelas distâncias interplanares em torno de 15-16Å e 2,52-2,56Å; caulinita, caracterizada pelas distâncias interplanares em torno de 7,1Å, 4,4Å, 3,5Å, e quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares em torno de 3,33Å, 2,33Å e 1,67Å. (2) por hidrociclonagem nas seis configurações, sendo observada a presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pelas distâncias interplanares em torno de 15Å e 2,52-2,56Å; caulinita, caracterizada pelas distâncias interplanares em torno de 7,1-7,3Å, 4,4Å, 3,5Å, e quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares em torno de 3,2-3,5Å, 2,33-2,35Å e 1,67Å.

Uma análise conjunta dos resultados mostra que a eficiência do processo de purificação pode ser facilmente observada por análise granulométrica e difração de raios X, sendo perceptível que ocorre maior redução na intensidade do pico de quartzo nas amostras.

Através dos resultados das caracterizações das amostras purificadas, verifica-se que a purificação utilizando apenas o processo por hidrociclonagem apresenta

melhores resultados, visto que apresentou uma maior concentração de fração argila abaixo de 2 μ m.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que:

- os ensaios de caracterização por difração a laser, EDX, DRX, DTA e TGA evidenciaram que a amostra constituída por argilomineral do grupo da esmectita, caulinita e o mineral acessório, quartzo, podendo ser denominada de bentonita;
- os ensaios de caracterização demonstraram que a purificação utilizando apenas o processo por hidrociclonagem apresenta melhores resultados;
- além disso, verifica-se que com a utilização do vórtex de menor diâmetro interno (de 5mm), conseguiu-se uma diminuição do diâmetro de corte, logo, as melhores configurações para o hidrociclone são A1, A2 e A3, com superioridade da configuração A3.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, OXITENO e FINEP pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. SOUZA SANTOS, P., Tecnologia de argilas, Ed. Edgard Blücher, Vol. 1 e Vol. 3, São Paulo, 1992.
2. GRIMSHAW, R.W., The chemistry and physics of clays, 4 Ed, TechBooks, 1971.
3. SILVA, A.R.V; FERREIRA, H.C. Esmectitas organofílicas, conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais, produtores /fornecedores nacionais. REMAP 3(3), p.1-11, 2008.
4. GOMES, C. F., Argilas: o que são e para que servem, 1 Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 160, 1988.
5. MATHUR, S; MONDGIL, B.M. Adsorption mechanism of poly (Ethylene Oxide) on oxides surfaces. Journal of Colloid and Interface Science, 196, pp.9298, 1997.
6. Viscosificante para fluidos usados na exploração e produção de poços de petróleo e gás. Norma EP-1EP-00011-A, 2011.
7. FOSTER, M. D., Geochemical studies of clay minerals. (II) Relation between ionic

substitution and swelling in montmorillonite. *Amer. Miner.* 38, 994, 1953.

8. LUZ, J. A. M.; CARVALHO, S. C. Modelamento matemático de peneiramento vibratório (Parte 1): dimensionamento clássico. *Rem: Rev. Esc. Minas [online]*. vol.58, n.1, pp. 57-60, 2005.

9. SVAROVSKY, L. *Solid – liquid separation*, London: Butterworths, 2 ed., p. 568, 2000.

10. CAMPOS, L. F. A., Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo, Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Engenharia de Processos/CCT/UFCG, 2007.

11. MENEZES, R. R., MELO, L. R. L., FONSECA, F. A. S., FERREIRA, H. S., MARTINS, A. B., NEVES, G. A., Caracterização de argilas bentoníticas do Município de Sussego, Paraíba, Brasil. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3.2, 36-43, 2008.

12. MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G.N & FERRIRA, H.C., Estudo do comportamento Reológico das Argilas Bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil. In: *Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste*, Campina Grande, Pb, v.1, p. 59 – 68, 2010.

13. FERREIRA, H. S., Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo. Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Novembro de 2005.

14. FERREIRA, H. S., Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos. Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. Novembro de 2009.

15. AMORIM, Luciana V., Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo, Tese de Doutorado apresentada no Curso de Engenharia de Processos/CCT/UFCG, Dezembro de 2003.

PURIFICATION OF BENTONITE CLAYS FROM THE DISTRICT OF CUBATI, PB,
FOR OTHER USES

ABSTRACT

The state of Paraíba is responsible for the increased production of crude bentonite in the country, coming from one of the largest mines of Brazil, located in Boa Vista, PB. Recently, in the regions of Cubati and Pedra Lavrada, PB, found new deposits of bentonite that could expand the state reserves. The paper aims at the characterization and development of clay purified using the techniques of screening and hydrocyclonagem, from bentonite clay recently discovered in the city of Cubati, PB, for various uses. The sample characterization was performed through techniques: granulometric analysis by laser diffraction, X-ray diffraction and chemical analysis by X-ray fluorescence and thermogravimetric and differential thermogravimetric analysis. The results showed that the samples are typical of bentonite clay, and that the purification process using only the hydrocyclonagem shows better results.

Key-words: bentonite clays, purification, characterization.