

CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS DE SANTA CATARINA.

A. J. Araujo; M. A. O. Ferreira; K. C. Machado; F. J. Mondelo; G. R. Martín-Cortés*;
F. R. Valenzuela-Díaz

Centro Universitário Estácio Radial de São Paulo – Engenharia de Petróleo e Gás. Unidade Vila dos Remédios. Av. dos Remédios, 810 Vila dos Remédios, São Paulo/SP CEP 05107-001

Ciudad Universitaria José Antonio Hechavarría, La Habana, República de Cuba

PMI-EPUSP - Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes 2373 Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo, SP

PMT-EPUSP - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes 2463 Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo, SP

* germac@usp.br

RESUMO

Argila e produto de alteração de minerais de rochas da crosta terrestre. Apresenta comportamento plástico em presença de água e pode ser de cores variadas, do branco até vermelho escuro dependendo da composição química dos minerais alterados. O tipo de argila, seja caulinita, esmectita ou outra depende também dos minerais originais que foram alterados. O termo argila também é usado na classificação granulométrica de partículas pois apresentam a granulometria mais fina entre os integrantes do reino mineral chegando até $< 0,5 \mu\text{m}$. A grande variedade de aplicações industriais das argilas indica a importância técnico – econômica das mesmas. O foco deste trabalho é a avaliação de amostras de argilas do Estado de Santa Catarina através de Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raios X, Fluorescência de Raios X, Análise Térmica, Capacidade de Troca de Cátions / Cátions Trocáveis, Ensaio de Inchamento de Foster. Finalmente as argilas também, foram modificadas por sais de sódio e por quaternário de amônio.

PALAVRAS - CHAVE: argilas do Estado de Santa Catarina, caracterização de argilas, usos e/ou aplicações das argilas estudadas.

INTRODUÇÃO

O Brasil é importante produtor de materiais cerâmicos e outros produtos não-metálicos que são produzidos utilizando argilas como matéria-prima fundamental e o País possui um considerável número de jazidas de argilas industriais dos tipos mais variados incluindo caulins, esmectitas e argilas para materiais de construção.

Os caulins da Amazônia e do Pará entre outros são famosos pela pureza, alvura e fina granulometria de suas partículas constituintes, propriedades que permitem sua aplicação industrial nas produções mais exigentes de bens cerâmicos, tintas e outros produtos.

As esmectitas da Paraíba, Bahia, São Paulo e outros estados brasileiros são amplamente reconhecidas também pela elevada pureza e qualidade dos seus principais parâmetros sendo aplicadas na produção de lamas de perfuração de poços de prospecção e exploração de petróleo e para minerais sólidos também, na pelotização de minério de ferro para fundição, em moldes de fundição metalúrgica, tintas, sabonetes especiais e cosméticos, e em muitos outros usos industriais econômicos da Federação Brasileira.

As argilas plásticas brasileiras com altos teores de Al produzem excelentes peças e produtos para a construção de prédios e residências com todos os padrões requisitados pelos engenheiros e empresas mais exigentes.

Ou seja, em geral a quantidade, qualidade e as propriedades das argilas do Brasil permitem confiar em que, para cada exigência de uso e qualidade, onde são aplicadas as mesmas pode ser encontrada uma solução baseada em argilas provenientes dos depósitos encontrados nos diferentes Estados produtores da União.

O presente trabalho realizou a avaliação em laboratório especializado do PMT-EPUSP - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo das características tecnológicas de manifestações minerais argilosas encontradas no Estado de Santa Catarina.

MATERIAL E MÉTODOS

Para efetuar os trabalhos de caracterização tecnológica dos materiais argilosos do Estado de Santa Catarina foram separados aproximadamente 200 g de amostra de um recipiente onde se conserva o material que forma parte das matérias-primas para estudo de Projeto de Inovação Tecnológica em andamento desde 2008. O mesmo foi recolhido pelos Professores em suas viagens às diferentes regiões do Estado (Figura 1).

Pode se observar que o bloco de material argiloso da figura 1, encontra-se dividido praticamente ao médio, de maneira que apresenta duas partes bem

definidas pela coloração. A parte da esquerda de cor marrão clara como se fosse “achocolatado” em tanto que a parte da direita mostra bandas alaranjadas e bandas mais claras. As bandas alaranjadas aparentemente sofreram a influência da presença de óxidos e hidróxidos de ferro.



Figura 1. Foto de material argiloso tomada em afloramento a beira de estrada da região central do Estado de Santa Catarina.

O material assim obtido, foi enviado para o LMPSol - Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos do PMT-EPUSP - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

No laboratório o material argiloso foi inscrito em livro de registro, pesado e caracterizada sua umidade natural. Depois foi colocado em estufa a 40 °C por 7 dias para garantir a sua secagem sem endurecer as partículas constituintes.

Após secagem, o material foi separado em alíquotas e triturado manualmente em almofariz com pistilo até todo o material passar na peneira # 200 (0,074 mm). O material assim classificado foi então dividido em alíquotas para ser submetido aos diferentes ensaios.

Os ensaios de caracterização destes materiais argilosos se relacionam a continuação:

Umidade. A umidade foi determinada em três alíquotas de aproximadamente

1,00 g cada, secas a 110 °C por um mínimo de 24 horas. O valor apresentado corresponde à média aritmética de três valores obtidos.

Distribuição Granulométrica por Peneiras. Pesaram-se 100,00 g de amostra. Utilizaram-se as peneiras 100 malhas, 200 malhas, 270 malhas e 325 malhas nessa seqüência. Os ensaios foram feitos a seco. Utilizou-se agitador de peneiras por trinta minutos.

Capacidade de Troca de Cátions - CTC/CT. Utilizou-se o método de acetato de amônio indicado por Souza Santos (1992), aplicado em Aparelho de Kjeldahl do LMPSol como se mostra na Figura 2.



Figura 2. Determinação da capacidade de troca de cátions.

Difração de Raios X – DRX. Foi utilizado difratômetro da marca Philips modelo X'PERT MPD provido de eletrodo de cobre de radiação $K\alpha$ e efetua o varrido entre os ângulos $2 - 90^\circ$ (2θ).

Fluorescência de Raios – X. Foi utilizado um espectrômetro de Fluorescência de raios X marca Philips, modelo PW 2400. Este equipamento fez varredura da tabela periódica nas amostras selecionadas e determina os elementos solicitados.

Inchamento de Foster. A argila in natura e a modificada por sódio foi avaliadas em 100 mL de água destilada. A argila organofilizada foi ensaiada nos

solventes: água destilada, querosene, álcool etílico, álcool metílico, álcool isopropílico técnico, óleo de soja, acetona, tolueno e metacrilato de metila (MMA).

Prepararam-se nove alíquotas de 1,00 g da amostra. Tomaram-se nove provetas de 100 mL e colocados 100,0 mL de água destilada na primeira e 50,0 mL de cada solvente orgânico acima citado nas oito restantes. A argila das alíquotas foi adicionada aos poucos em cada uma das provetas até a total adição da alíquota na proveta correspondente. Registrou-se o inchamento inicial em mL/g. Finalmente às 24 horas foi feito novo registro.

Microscopia eletrônica de Varredura – MEV. O método foi aplicado à argila, in natura, modificada por sódio e organofilizada. Utilizou-se Microscópio Eletrônico de Varredura marca PHILLIPS, modelo XL30 EDAX. A amostra foi acoplada sobre suportes de alumínio e recobertas com ouro, em câmara de vácuo, utilizando o metalizador Marca Balzers Modelo SCD 050 BAL-TEC.

Análise Térmica – ATD/ATG. Utilizou-se o equipamento marca TA Instruments, modelo: SDT Q600. As condições aplicadas foram: Gás de purga: Nitrogênio, Vazão: 100mL/min, Razão de aquecimento: 10°C/min, e Temperatura final: 1000°C. O ensaio foi efetuado à argila in natura, sodificada e organofilizada.

Espectrometria na Região do Infravermelho – IV. As análises de espectroscopia de absorção no infravermelho foram realizadas no espectrômetro da marca Magma FTIR modelo 560 ESPS Nicolet, acoplado a um microcomputador com registros da faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , fazendo 64 varreduras, purga com ar comprimido, com acessório de transmissão. As amostras foram preparadas em pó e colocadas no porta-amostras e analisadas pelo método da reflectância difusa. O ensaio foi efetuado à argila in natura e modificada por sódio.

Viscosidades Brookfield e Fann: Pesou-se 24,0 g da amostra; num béquer de 2,0 L. adicionaram-se 376 g de água destilada, adicionou-se a argila aos poucos, com agitação mecânica concomitante. Resultou uma lama a 6,0% em peso de argila similar às ensaiadas em perfuração de poços. Continuou-se a agitação por mais 20 minutos. Após repouso de 24 horas, à temperatura ambiente do laboratório, agita-se a dispersão por 5 minutos (mesmas condições descritas anteriormente) e medem-se as viscosidades Brookfield e Fann.

Viscosidade Aparente (VA) Fann (viscosidade que a dispersão apresentaria à velocidade de rotação utilizada, se tivesse comportamento newtoniano), em cP

(mPa.s), é fornecida pela leitura do aparelho a 600 rpm, dividida por 2 ($VA=L_{600}/2$). A VA mínima geralmente aceitável para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo é de 15 cP (para dispersões aquosas a 6,0% em peso de argila).

A Viscosidade Plástica (VP) Fann (inclinação da reta tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento; que indica a tixotropia da dispersão, isto é, a capacidade de transformação sol - gel isotérmica e reversível) é fornecida (em cP) pela diferença do valor da leitura de aparelho a 600 rpm com o valor da leitura a 300 rpm ($VP=L_{600} - L_{300}$). Argilas com bom inchamento em água apresentam geralmente, valores de VP Fann superiores a 8,0 cP (Souza Santos, 1992).

As Viscosidades Brookfield e Fann foram tomadas à amostra de Santa Catarina, naturais e sodificadas. A viscosidade Brookfield foi medida em viscosímetro Brookfield modelo DV-II+, haste # 4 e velocidades de rotação: 0,5; 1,0; 2,0; 2,5; 4,0; 5,0; 10,0; 20,0; 50,0 e 100,0 rpm. As temperaturas de realização dos ensaios se mostram junto aos resultados. A Viscosidade Fann foi avaliada em Viscosímetro Fann modelo 35A.

RESULTADOS

UMIDADE: As argilas do Estado de Santa Catarina não ultrapassaram 0,30% H₂O (Martín-Cortés, 2008).

GRANULOMETRIA: Os resultados da classificação granulométrica da argila de Santa Catarina se mostram a seguir na tabela 1.

Tabela 1 Ensaio de granulometria da Argila de Santa Catarina (Martín-Cortés, 2008)

| Peneira | Argila Santa Catarina | | |
|----------------|-----------------------|--------------|-------------|
| | m = 100,03 g | | |
| | Peso (g) | % Retida | % Acumulado |
| +200# | 69,94 | 69,62 | 69,62 |
| -200+270# | 05,07 | 05,07 | 74,69 |
| -270+325# | 14,15 | 14,15 | 88,84 |
| -325# | 10,56 | 10,56 | 99,40 |
| Abaixo de 200# | | 29,78 | |

Nota: m = massa inicial média das três alíquotas

A massa retida acima da peneira malha 200 embora significativa não deve preocupar pois a amostra após seca não foi triturada. O peneiramento foi executado à amostra in natura. Mesmo assim, o tamanho de partícula é tão pequeno que foram

descartadas as peneiras acima de malha 200 (0,074 mm).

Mas, chama atenção que 30% do total da amostra passa-se abaixo de 200 malhas e desses, 11 % abaixo de malha 325 (0,044 mm).

Capacidade de Troca de Cátions / Cátions Trocáveis – CTC/CT. A capacidade de troca de cátions - CTC média das argilas de Santa Catarina resultou 83 meq/100 g argila O que é um valor elevado correspondente com as esmectitas. Na tabela 2 se mostram os resultados do ensaio de Cátions trocáveis das argilas selecionadas para o trabalho.

Tabela 2 Cátions trocáveis individuais (meq/100g de argila) (Martín-Cortés, 2008)

| Amostra | Ca ⁺⁺ | Mg ⁺⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Al ⁺⁺⁺ | Soma |
|----------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|-------------------|------|
| Santa Catarina | 0,3 | 3,1 | 4,4 | 7,9 | 60,1 | 78,5 |

Os resultados de CTC – capacidade de troca de cátions foram utilizados nos cálculos das quantidades de sal quaternário de amônio a ser adicionadas nos processos de organofilização das argilas.

Os resultados de CT – cátions trocáveis da amostra de Santa Catarina apresentam o alumínio como cátion predominante mas o Na é alto e maior que o Ca.

DIFRAÇÃO DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ. Os resultados de difração de raios X das argilas de Santa Catarina são mostrados na Figura 1.

Segundo a quantidade de picos, pode-se dizer que as argilas esmectitas predominam entre as fases minerais presentes nas amostras argilosas de Santa Catarina.

Mas também há presença de Nacrita, filossilicato, espécie de argila do grupo do caulim, zeolita, mica (que por alteração hidrotermal e por intemperismo posterior justificaria a proveniência de rochas ígneas). Vermiculita proveniente da alteração dos basaltos de igual forma que as esmectitas, e Lizardita um silicato hidroxidado de ferro e magnésio que pode ser considerado impureza.

A composição das fases mineralógicas presentes, induzem a pensar que as rochas ígneas originais que se alteraram às presentes massas argilosas do Estado de Santa Catarina foram rochas básicas predominantemente mas com presença de rochas ígneas de composição intermédia devido a presença da nacrita e da vermiculita.

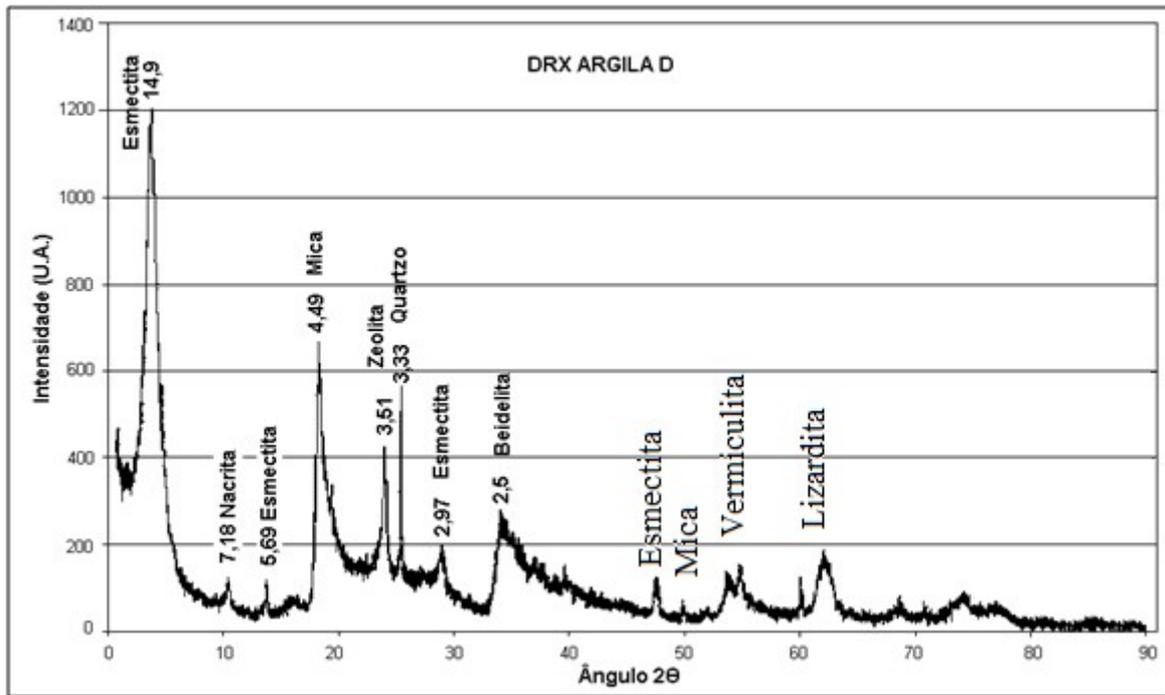


Figura 1, Curva de DRX da argilas de Santa Catarina (Martín-Cortés, 2008)

Fluorescência de Raios – X. Os resultados de análise química por Fluorescência de Raios X das argilas estudadas se mostram na Tabela 3.

Tabela 3 Composição química das argilas estudadas (Martín-Cortés, 2008)

| Argila | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | PF |
|----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----|
| Santa Catarina | 54,21 | 23,65 | 7,76 | 0,01 | 1,76 | 0,04 | 0,22 | 0,12 | 3,79 | 0,92 | 7,5 |

O teor de Al de novo se destaca como na tabela de cátions trocáveis. Obviamente, esse índice de alumínio se corresponde melhor com um caulim do que com uma argila esmectítica.

Análise Térmica – ATD/ATG. A argila de Santa Catarina in Natura, (Fig. 2) mostra perda de massa aproximada de 10,0%. A organofilizada (Fig. 3) a perda de massa é 27,8%, indicando forte retenção dos cátions orgânicos maior a 70%. A perda de umidade inicia a ±200 °C, até ± 500°C. A perda de matéria orgânica (eventos exotérmicos nas curvas de ATD), entre 200°C e 400°C, apresenta um pico, indicando que possivelmente o quaternário de amônio se posicionou em uma posição preferencial em relação à superfície dos argilominerais (Martín-Cortés, 2008).

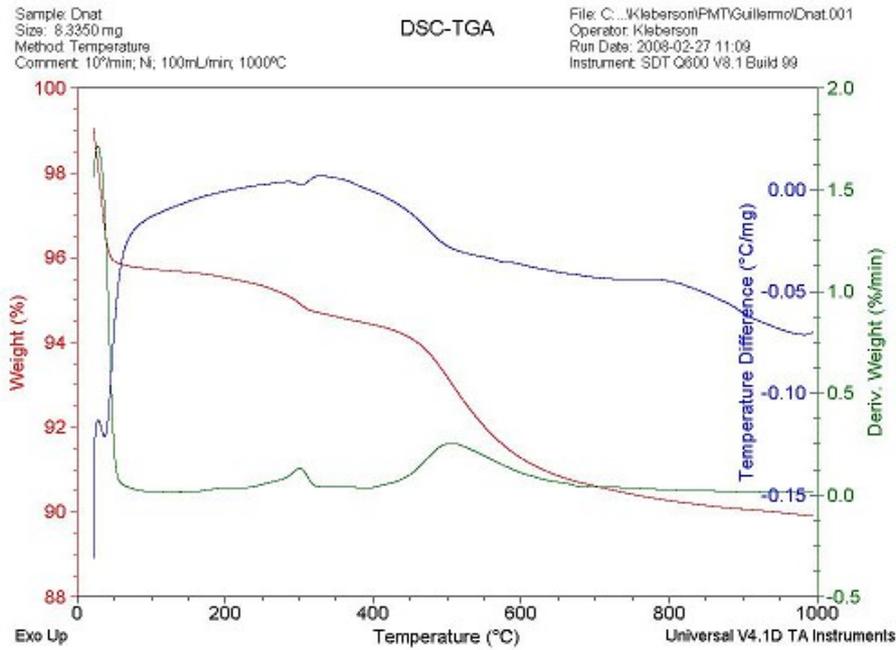


Figura 2 Argila Santa Catarina In-Natura

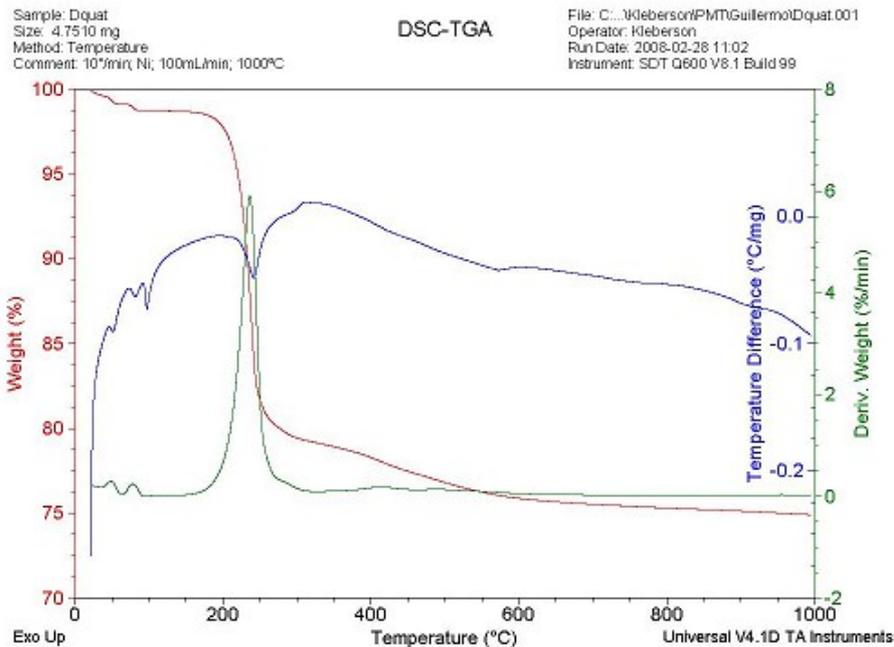


Figura 3 Argila Santa Catarina Organofilizada

Inchamento de Foster. A argila Santa Catarina in natura inchou apenas 3,5 mL/g em H₂O. Também, foram feitos ensaios com a argila in natura em querosene, álcool metílico, álcool etílico, álcool isopropílico, acetona, óleo de soja, tolueno e metacrilato de metila (MMA). Os resultados não ultrapassaram os 3 mL/g. A argila Santa Catarina modificada por sódio testada em água destilado (Figura 3) mostra coluna maior de 90 mL/g em suspensão e sedimentos precipitados menos de 1 mL/g

o que significa duas coisas: 1) grande quantidade de partículas de pequena dimensão e, 2) o possível método de purificação da argila pela via da agitação - decantação. (Martín-Cortés, 2008)

Figura 3

As argilas de Santa Catarina depois de organofilizadas, apresentaram 6 e 7 mL/g de inchamento em Tolueno e MMA respectivamente. Esses valores de inchamento evidenciaram a efetiva organofilização das argilas.

Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura

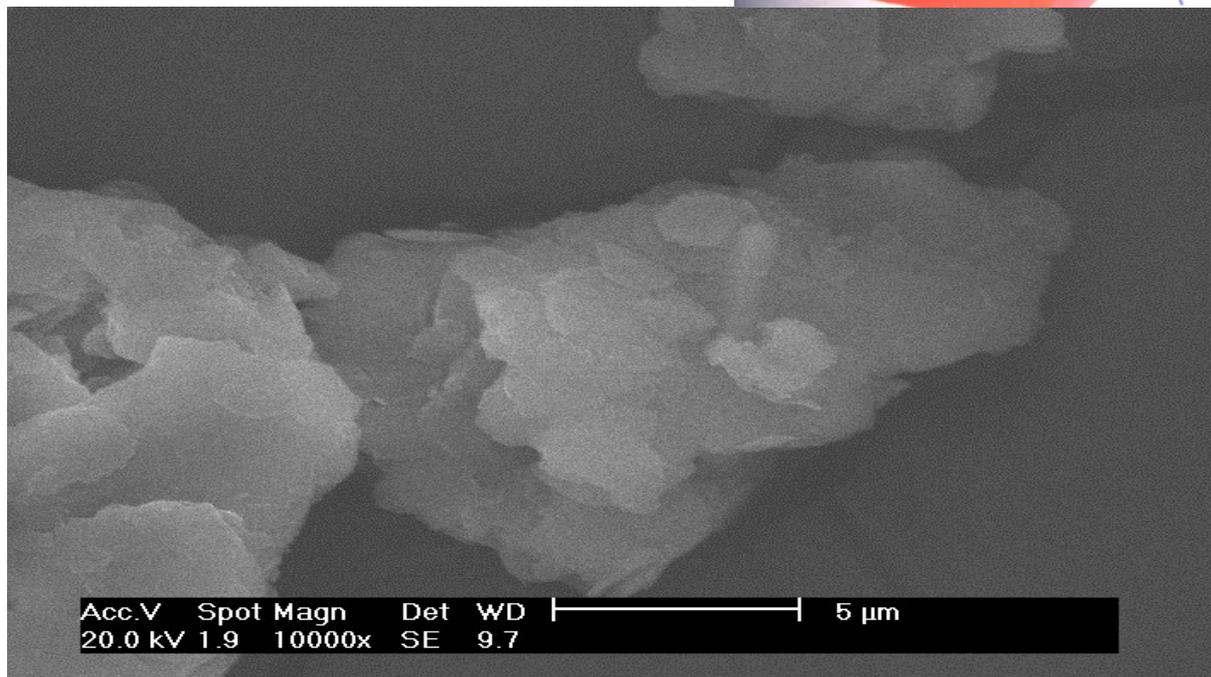


Figura 4 Micrografia da Argila de Santa Catarina. (Martín-Cortés, 2008)

Considerando a escala da barra da micrografia podemos observar que as lamelas da amostra possuem um diâmetro médio de 2 μm . O empacotamento das lamelas é bem definido e típico dos filossilicatos. O formato e o empacotamento sugere a possibilidade do material ser aplicado, com leves modificações, em cargas de reforço de polímeros e elastômeros. Chama a atenção, a feição das lamelas parecer mais com minerais do grupo da caulinita do que com as lamelas de outros tipos de argilas.

Viscosidade. Os resultados dos ensaios de viscosidade Brookfield e Fan são mostrados nas tabelas 4 e 5 abaixo.

Tabela 4 Viscosidade Brookfield (Unidade: cP) (Martín-Cortés, 2008)

| Rotação | D | D _{Na} |
|---------|------|-----------------|
| 0,5 | 1600 | 1600 |
| 1 | 800 | 800 |
| 2 | 400 | 500 |
| 2,5 | 320 | 400 |
| 4 | 250 | 250 |
| 5 | 200 | 240 |
| 10 | 80 | 100 |
| 20 | 50 | 50 |
| 50 | 20 | 24 |
| 100 | 16 | 18 |

| | | |
|--------|------|------|
| T (°C) | 26,5 | 26,9 |
|--------|------|------|

D_{Na} = Argila Santa Catarina sodificada, D= argila Santa CatarinaD natural

A viscosidade Brookfield das argilas estudadas de Santa Catarina se manifesta praticamente igual para as argilas in natura e para as argilas sodificadas. A medida que aumenta a quantidade de revoluções por minuto (rpm) ou seja a velocidade de giro a viscosidade da lama preparada para o estudo diminui.

Tabela 5 Viscosidade Fann das argilas selecionadas (cP) (Martín-Cortés, 2008)

| Viscosidade Fann | D | D _{Na} |
|------------------|---|-----------------|
| VA | 3 | 7 |
| VP | 2 | 6 |

VA = Viscosidade Aparente Fann, VP = Viscosidade Plástica Fann

Como é possível conferir a viscosidade das argilas estudadas de Santa Catarina não satisfazem as exigências da Petrobras para os parâmetros de Viscosidade Aparente e Viscosidade Plástica.

CONCLUSÃO

Foram avaliadas e caracterizadas as argilas amostradas do Estado de Santa Catarina por grande quantidade de métodos modernos e avançados. Como resultado principal temos que há presença de duas fases minerais de argilas nos afloramentos amostrados: esmectitas e caulinitas. Também se confere que no estado atual dessas argilas as mesmas não atingem os valores exigidos para serem utilizadas em lamas de perfuração de poços de petróleo. Os aspetos mineralógicos inerentes à estrutura lamelar indicam a possibilidade de sua aplicação em outros usos como cargas de reforço em polímeros e elastômeros após algumas

modificações químicas conhecidas.

BIBLIOGRAFIA

Pérsio de Souza e Santos. Tecnologia das Argilas. Segunda Edição. Editora Edgar Blücher. São Paulo. 1992

G. R. Martín-Cortés. Relatório 1 Projeto PIPE – NAOB Nanocompósitos Argila Organofílica Borracha. Financiamento FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. 2008.