

EFEITO DO TEMPO DE AGITAÇÃO E DO TEOR DE DEFLOCULANTE EMPREGADO NA DELAMINAÇÃO DE BENTONITAS

J. Gomes, ^(1*); V. J. Silva ⁽¹⁾; W. P. Gonçalves ⁽¹⁾; L. N. L. Santana ⁽¹⁾; G. A. Neves ⁽¹⁾; R. R. Menezes ⁽⁴⁾.

¹ Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/DEMa
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande- UFCG
Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande, PB 58109-970
josileido@yahoo.com.br, lisiane@dema.ufcg.edu.br

RESUMO

As argilas bentonitas, materiais de baixo custo e abundante, são materiais nanoparticulados, que podem ser delaminados aumentando a área específica e sua pureza. Em virtude das áreas específicas e energias superficiais elevadas após delaminação, quando em meio líquido, pode ocorrer à formação de aglomerados, favorecendo a desestabilização das suspensões. Os defloculantes são substâncias que buscam neutralizar essa reatividade entre as partículas evitando aglomeração. Esse trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do tempo de agitação e o percentual de defloculante, na delaminação e estabilização da bentonita, visando obter pós com distribuição granulométrica estreita. As amostras, inicialmente, foram beneficiadas, em seguida hidratadas, congeladas e desaglomeradas em agitador de alta rotação, com tempos variando de 10 - 40 minutos e teores de defloculante variando de 0,4 - 0,6%. Os resultados mostraram que o tempo de agitação favoreceu a delaminação e o percentual de defloculante empregado foi fundamental na estabilização das suspensões, favorecendo a obtenção de pós com distribuição granulométrica estreita.

Palavras chaves: bentonita, delaminação, alta rotação, defloculantes.

INTRODUÇÃO

A bentonita tem como argilomineral predominante a montmorilonita que, por sua vez, pertence ao grupo das esmectitas dioctaédricas e tem uma estrutura em camadas 2:1. Os espaçamentos entre as camadas são ocupados por cátions trocáveis, tipicamente Na⁺ e/ou Ca²⁺ ⁽¹⁾.

Essas argilas vêm sendo muito estudadas e amplamente utilizadas em algumas aplicações industriais em virtude da alta razão de aspecto, morfologia, capacidade de troca de cátions e abundância na natureza. Nesta última década

elas têm sido empregadas com sucesso em aplicações técnicas onde a pureza e a granulometria fina faz-se extremamente necessárias. Entretanto, as argilas bentoníticas comerciais apresentam larga distribuição granulométrica e significativa presença de impurezas ⁽²⁾.

De acordo com Gonzaga e Gridi-Bennadji ^(2,3) a presença de impurezas é um dos maiores problemas associada ao seu uso. É comum a coexistência com outros materiais constituintes, tais como argilominerais de outros grupos, como a illita, caulinita e clorita; minerais não-argilosos, como quartzo, feldspato, carbonatos e óxidos; além de matéria orgânica e outras impurezas como os óxidos de ferro cristalinos ou amorfos, (hematita, goetita e lepidocrocita). Essas impurezas interferem em suas propriedades causando efeitos muito adversos sobre a qualidade da argila ⁽⁴⁾.

Varias pesquisas, atualmente, buscam melhorar o processo de purificação de bentonitas. Estudos feitos por Gomes et al., ^(5,6) mostraram que algumas variáveis, quando empregadas, podem favorecer o processo de purificação por meio da delaminação das argilas. A delaminação é um processo onde as lamelas de bentonitas são separadas. De acordo com Dennis et al., ⁽⁷⁾ nas argilas bentoníticas as lamelas estão agregadas em pacotes laminares como um baralho de cartas. Essas lamelas podem ser separadas quando submetidas a algumas variáveis como, a hidratação associada ao congelamento e desaglomeração por meios mecânicos (moinhos de bolas ou agitadores), favorecem o esfoliamento da bentonita aumentando sua pureza, redução de sua granulometria aumentando a área específica ⁽⁵⁾.

Em virtude das elevadas áreas e energias superficiais, as bentonitas delaminadas, quando em meio líquido, tendem a formar aglomerados, favorecendo a desestabilização das suspensões. Sendo as forças de Van der Waals às principais causas da atração entre as partículas e, se essas predominam, ocorre à formação de aglomerados e floculação. Para neutralizar esse processo são usados defloculantes que são, em geral, moléculas poliméricas adicionadas à dispersão para modificar as características superficiais do sólido, adsorvendo-se a ela, a fim de gerar impedimento estérico, e repulsão eletrostática, tornando o sistema defloculado ^(8,9,10).

Portanto, o objetivo desse trabalho é estudar o efeito do tempo de agitação sob alta rotação e dos teores de defloculantes empregados no processo de delaminação das argilas bentoníticas.

MATERIAIS E METODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas duas amostras de bentonitas naturais de coloração verde e cinza, provenientes do município de Pedra Lavrada - PB. Essas amostras serão denominadas de amostra V e amostra Z, respectivamente.

O trabalho experimental foi dividido em três etapas: na primeira etapa foi realizado o beneficiamento e caracterização química, física e mineralógica das amostras.

As amostras (V e Z) foram secas em estufas a 60 °C, submetidas ao beneficiamento em moinho tipo galga por 4 horas e peneirada em peneira vibratória ABNT nº200 (0,074 mm). Em seguida foram realizadas as caracterizações química, física e mineralógica, por meio de fluorescência de raios X (modelo EDX-720, da marca SHIMADZU), análise granulométrica por tamanho de partículas a laser (Granulômetro CILAS modelo 1064 LD), difração de raios X (DRX), difratômetro XRD-6000 da Shimadzu, com radiação Cu K (40KV/40 mA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), modelo SSX-550 da Shimadzu.

Na segunda etapa as amostras foram submetidas a peneiramento a úmido e a delaminação. O peneiramento a úmido foi feito em uma série de peneiras ABNT nº 80, 100 e 200, após hidratação por 24 horas. Após o peneiramento a úmido as amostras foram secas em estufas a 60 °C formando um estrato seco. As amostras foram denominadas V1 e Z1. Na etapa de delaminação, foram usados 87g das amostras (V1 e Z1) para 315 mL de água deionizada, com percentual de defloculante, poliacrilato de amônio, variando de 0,4 a 0,6%. As amostras foram hidratadas e congeladas por 24 horas e agitada por 23.000 rpm com tempos variando de 10 a 40 minutos. Em seguida foi feita a centrifugação a 1500 rpm, com tempos variando de 4 a 6 minutos de acordo com ⁽⁵⁾.

Em cada etapa de agitação foi feita análise granulométrica, analisando a fração acumulada abaixo de 0,20 µm que corresponde a 200 nm, dimensões das lamelas de bentonitas quando separadas (delaminadas).

Na terceira etapa foi realizado o processo de caracterização química e mineralógica das amostras que apresentaram os melhores resultados do processo de delaminação. Após essa etapa as amostras foram denominadas de (V2 e Z2).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a composição química quantitativa das amostras (V e Z) estudadas após beneficiamento (moagem e peneiramento a seco).

Tabela 1 - Composição química das amostras estudadas.

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Outros óxidos	Total (%)
V	54,59	23,00	14,68	2,05	0,00	2,76	0,20	0,92	1,80	100
Z	55,92	34,76	5,69	0,00	0,00	0,42	0,47	1,06	1,68	100

Observa-se que os óxidos SiO₂ e Al₂O₃ são os componentes principais, sendo que a amostra Z apresenta o maior teor de Al₂O₃, e SiO₂. A amostra V possui alto teor de Fe₂O₃, uma característica das argilas esmectíticas brasileiras. A amostra Z apresenta teores mais baixos de Fe₂O₃ e K₂O e maiores de CaO e TiO₂, em relação a amostra V. Pode-se observar que ambas as amostras não apresentaram Na₂O nas suas composições.

De modo geral, as composições químicas das argilas costumam variar, devido às inúmeras substituições isomórficas e por conta das impurezas associadas (minerais acessórios presentes). Sendo assim, uma melhor interpretação química pode ser feita em conjunto com os resultados mineralógicos.

A Figura 1 mostra os difratogramas das amostras de bentonitas estudadas após moagem e peneiramento a seco.

Analisando os difratogramas da Figura 1, observou-se semelhanças entre os difratogramas das amostras principalmente com respeito aos planos principais da esmectita. As principais distâncias basais para a amostra V foram 15,21 e 4,48 Å e 14,74; 4,50 e 3,55 Å para a amostra Z.

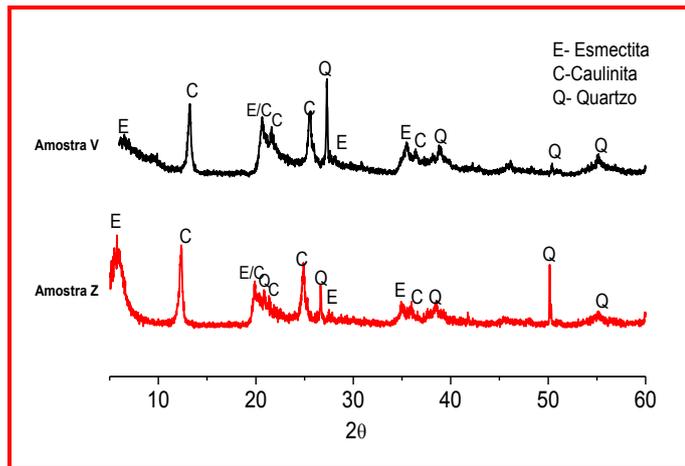


Figura 1 – Difratomogramas das amostras V e Z .

A caulinita aparece nas amostras com distancias basais de 7,34 e 4,46 para a amostra V e 7,14 e 4,44 Å para a amostra Z. A presença do quartzo foi identificada nas amostras, com distâncias basais de 4,26; 3,56; 1,98 e 1,66 Å para a amostra V e para a amostra Z de 4,26; 3,50; 1,86; 1,66 Å.

A Tabela 3 contém os dados da análise granulométrica com relação à fração acumuladas abaixo de 0,20 µm das argilas após peneiramento a úmido (V1 e Z1), hidratação, congelamento e agitação sob alta rotação, usando 0,4% de defloculante.

Tabela 3 - Fração acumulada < 0,20 µm (% em vol.) das amostras V1 e Z1, após hidratação, congelamento, agitação e centrifugação.

Tempo de agitação e percentual de defloculante 0,4%

Amostras/T. Agitação	Fração nanométrica < 0,20 µm (beneficiada)	10 min.	20 min.	30 min.	40 min.
V1	4,57	41,99	59,97	86,53	86,52
Z1	2,02	3,93	61,69	62,25	60,54

*Beneficiada: amostras V, Z após beneficiamento e peneiramento a seco.

Analisando os resultados contidos na Tabela 3, pode-se observar que, após agitação sob alta rotação, as duas amostras apresentaram aumentos consideráveis nas frações acumuladas abaixo de 0,20µm, para todos os tempos de agitação. Maiores percentuais foram apresentados para a amostra V1, que passou de 4,57% para 86,53% quando agitada por 30 minutos. A amostra Z1 também apresentou maior fração acumulada para 30 minutos de agitação 62,25%.

De acordo com Gomide et al.,⁽⁹⁾ a atuação dos defloculantes por efeitos eletrostático, ocorre por meio de moléculas ou íons capazes de adsorver-se à superfície das partículas e elevar o potencial elétrico da superfície, estendendo sua camada difusa. Quanto maior a espessura dessa camada, maior será a interação entre elas e, em consequência, maior a repulsão. Nesse caso, para um percentual de defloculante de 0,4%, não foi suficiente para isolar as cargas eletrostáticas das partículas favorecendo a floculação.

A Tabela 4 contém os dados da análise granulométrica das amostras (V1 e Z1) submetidas às mesmas condições anteriores variando apenas o percentual de defloculante 0,5%.

Tabela 4 - Fração acumulada < 0,20 µm (% em vol.) das amostras V1 e Z1 após hidratação, congelamento, agitação e centrifugação.

Amostras/T. Agitação	Fração nanométrica < 0,20 µm (beneficiada)	Tempo de agitação e percentual de defloculante 0,5%			
		10 min.	20 min.	30 min.	40 min.
V1	4,57	85,46	86,55	86,65	86,64
Z1	2,02	52,62	80,06	69,14	41,41

* Beneficiada: amostras V, Z após beneficiamento e peneiramento a seco.

Analisando os resultados apresentados para a fração acumulada abaixo de 0,20 µm, observou-se que a amostra V1 apresentou valores praticamente constantes para todos os tempos de agitação, sendo o melhor resultado 86,65% após 30 minutos de agitação. Para a amostra Z1 esses valores oscilaram à medida que aumenta o tempo de agitação, sendo a 20 minutos o melhor resultado encontrado 80,06%. Alguns fatores podem ter contribuído para a amostra V1 apresentar melhores resultados quando comparados com Z1. A granulometria inicial da amostra após beneficiamento, o óxido de cálcio pode ter contribuído no processo de defloculação, esse óxido se encontra em menores percentuais na amostra V1, o Ca⁺² possui grande poder floculante e o pH, que na amostra V1 foi de 9,10 enquanto na amostra Z1 esse valor chegou a 8,00. Sendo valores ótimos para uma boa floculação entre 10 e 11.

Na Tabela 5 estão presentes os dados da análise granulométrica das amostras (V1 e Z1) para um percentual de defloculante de 0,6%.

Tabela 5 - Fração acumulada < 0,20 µm (% em vol.) das amostras V1 e Z1, após hidratação, congelamento, agitação e centrifugação.

Tempo de agitação e percentual de defloculante 0,6%					
Amostras/T. Agitação	Fração nanométrica < 0,20 µm (beneficiada)	10 min.	20 min.	30 min.	40 min.
		V1	4,57	38,56	58,00
Z1	2,02	50,23	52,22	62,87	44,00

*Beneficiada: amostras V e Z após beneficiamento e peneiramento a seco.

Para as duas amostras V1 e Z1, pode-se observar um aumento crescente dos valores da fração acumulada abaixo de 0,20 µm, com relação ao tempo de agitação, no entanto pode-se observar valores bem inferiores quando comparados com os obtidos nas Tabelas 3 e 4. Tem-se a idéia generalizada de que a adição de defloculante sempre aumenta a estabilidade de uma suspensão. Esta não é, entretanto, uma regra geral. O percentual de defloculante utilizado também pode influenciar, pois valores acima do ideal provocam o processo de aglomerações⁽¹²⁾.

Segundo Sousa Santos⁽¹¹⁾, à medida que se adiciona defloculante estabelece um potencial zeta acima do crítico, às interações são destruídas e a viscosidade diminui até um mínimo. Com adição de mais defloculante atinge-se um potencial zeta abaixo do crítico desestabilizando o sistema favorecendo a floculação.

Fazendo uma avaliação das análises granulométrica fração acumulada abaixo de 0,20 µm das duas amostras, pode-se observar que a hidratação, o congelamento, o tempo de agitação favoreceram o esfoliamento das lamelas de bentonitas. A centrifugação a 1500 rpm favoreceu a separação das partículas mais finas das de maior densidade ou grosseiras, impurezas como: caulinita, minerais não-argilosos, como quartzo, além de matéria orgânica e outras impurezas.

O percentual de defloculante também contribuiu para estabilizar a suspensão das amostras de bentonitas. Sendo que, os melhores resultados foram obtidos para tempos de agitação de 20 e 30 minutos e percentual de defloculante de 0,5%. Outros fatores contribuíram para um melhor resultado apresentado pela amostra V1, como: baixo teor de óxido de cálcio, granulometria inicial mais fina e PH.

Portanto, os melhores resultados foram, para amostra V1 tempo de agitação de 30, teor de defloculante 0,5%, com fração acumulada de 86,65%. Para amostra Z1, tempo de agitação de 20 minutos, teores de defloculante de 0,5%, valores acumulados 80,06%. Para as caracterizações seguintes essas amostras serão denominadas de V2 e Z2.

A Tabela 7 apresenta a composição química quantitativa das amostras após o processo de delaminação.

Para as amostras delaminadas V2 e Z2 observou-se uma discreta redução do percentual de SiO_2 , provavelmente devido ao processo de peneiramento a úmido e a centrifugação ter favorecido a eliminação sílica livre na forma de grãos de quartzo.

Tabela 7 - Composição química das amostras estudadas após delaminação (V2 e Z2).

Amostras	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	CaO	TiO_2	Outros óxidos	Total (%)
V2	54,01	24,38	13,76	2,96	0,00	2,10	0,45	0,86	1,48	100
Z2	56,22	35,18	5,25	0,00	0,00	0,33	0,47	1,16	1,39	100

Com relação ao percentual de alumina, as duas amostras delaminadas apresentaram um maior percentual, quando comparado com os valores das mesmas amostras apenas beneficiadas, como mostra a Tabela 1. Isso pode ter ocorrido devido à redução das impurezas e maior concentração do argilomineral esmectítico na amostra. Com o óxido de ferro Fe_2O_3 ocorreu uma redução de 14,68% para 13,76%, amostra V2 e 5,69% para 5,25% amostra Z2. Isso deve ter ocorrido devido à eliminação, através da purificação, de pequenas quantidades de frações grosseiras de argilominerais esmectíticos, o mesmo pode estar associado à estrutura cristalina da esmectita, pois não foi observada a presença da goetita, illita ou outras fases que poderiam dar fonte desse óxido, como mostra a Figura 1.

A Figura 2 apresenta os DRX das amostras V2 e Z2. Comparando os mesmos com os das amostras delaminadas e beneficiadas, Figuras 1 e 2, pode-se observar as presenças de picos características da esmectita, caulinita e quartzo. O que mostra que o processo de centrifugação não removeu todas as impurezas presentes nas amostras. Como a análise foi apenas qualitativa não foi

possível confirmar se houve variações nas quantidades dos minerais presentes nas amostras.

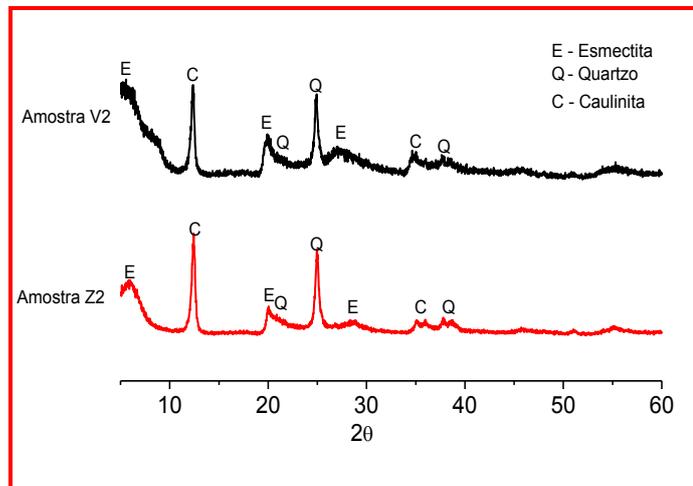


Figura 2 – Difratogramas das amostras delaminadas (V2 e Z2)

A Figura 3 mostra as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) para todas as amostras após beneficiamento e delaminação.

Para a amostra V, Figura 3(a) pode-se observar a presença de aglomerados de partículas após o beneficiamento, observa-se também a presença de partículas de quartzo. Para a amostra submetida à delaminação Figura 4(b) pode-se observar a presença de aglomerados de menores dimensões, comprovando que houve delaminação. Analisando as duas micrografias, observou-se que o processo de hidratação, desaglomeração e sedimentação centrifugação, proporcionaram a separação das lamelas e destruição dos aglomerados.

As micrografias da amostra Z são apresentadas na Figura 4(c), observa-se a morfologia típica de esmectita: grandes ondulações que indicam o empilhamento das folhas muito extensas. Assim como para a amostra V, pode-se observar redução no tamanho dos aglomerados após as etapas estabelecidas para o processo de delaminação, Figura 4(d).

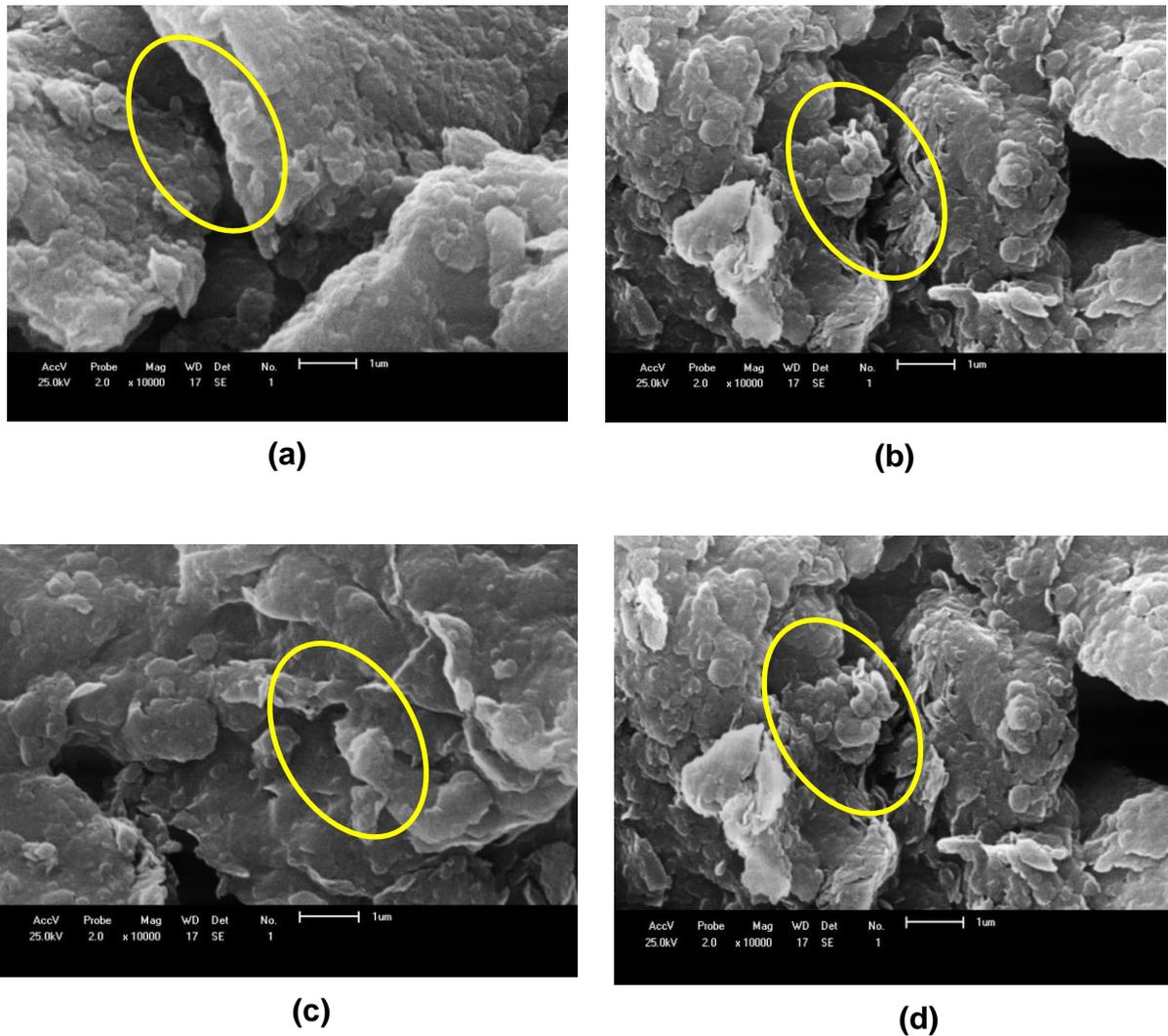


Figura 4 - Micrografia da amostra V(a) e V2(b) Z(c) e Z2(d) após beneficiamento e delaminação

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que: as amostras em estudos são constituídas de argilominerais esmectíticos, caulinita e quartzo. A agitação sob alta rotação favoreceu o processo de delaminação das argilas bentoníticas, assim como, o tempo de agitação e os teores de defloculante. As micrografias das amostras beneficiadas e delaminadas mostraram a presença de lamelas de esmectitas aglomeradas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES (bolsas de mestrado e pós-doutorado) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O; SILVA, S. M. L., Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. *Cerâmica* 54, 2008.
- (2) GONZAGA, A. C.; SOUSA, B. V.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; RODRIGUES, M. G. F. "study of different methods in the preparation of organoclays from the bentonite with application in the petroleum industry". *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. v. 1, n. 1, p. 16-25, 2007.
- (3) GRIDI-BENNADJI, F., LECOMTE-NANA, G. L., BONNET, J. P., ROSSIGNOL, S., Rheological properties of montmorillonitic clay suspensions: Effect of firing and interlayer cations, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, p. 2809–2817, 2012
- (4) ERDOĞAN, B.; DEMIRCI, S.; Activation of some Turkish bentonites to improve their drilling fluid properties. *Applied Clay Science*, Vol. 10, p. 401 - 410, 1996.
- (5) GOMES, J., Obtenção de mulita nanométrica a partir de bentonitas delaminadas, Tese apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.
- (6) GOMES, J; CARTAXO, J. M.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. BRASILEIRO, M. I.; SANTANA, L. N. L.; Synthesis of mulita nanometric from delaminated bentonite -study of the percentage of stages and size of crystal. *Materials Science Forum*, p.727-728, 2012.
- (7) DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J.L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R.; Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, v. 42, p. 9513-9522, 2001.
- (8) ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V.C.; RODRIGUES, J.A.; SEPULVEDA. P. A., Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizadas com dispersantes poliacrílicos. *Cerâmica Industrial*, São Paulo v.11, n.3, p. 36-40, 1997.
- (9) GOMIDE, V. S., FAGURY-NETO, E., MENEZEZ, R.R., ZAVAGLIA, C.A.C. Estudo da Utilização do Dispersante Darvan C no Processamento da α -Alumina e

do Compósito Biocerâmico Hidroxiapatita-Zircônia, Revista Matéria, v. 10, n. 1, pp. 37 – 42, Março de 2005

(10) WENG, L. Y., Adição de amido em massa comercial para produção de louça de mesa por colagem sob pressão, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM, 2009.

(11) SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia das Argilas. 2ª edição revisada e ampliada. v. 1, São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1992.

(12) DELAVI, D.G.G., Defloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com caracterizações químicas e de superfície, Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2011.

ABSTRACT

Bentonite clays, low cost materials and abundant materials are nanoparticulate which can be delaminated area and increasing its purity. By virtue of the specific areas and delamination after high surface energies when in liquid medium, can occur to the formation of agglomerates, thus favoring the destabilization of suspensions. The deflocculants are substances that neutralize the reactivity seek between preventing particle agglomeration. This study aims to evaluate the effect of stirring time and the percentage of dispersant in delamination and stabilization of bentonite in order to obtain powders with narrow particle size distribution. The samples were initially benefitted then hydrated, frozen and deagglomerated in a high-speed agitator, with times ranging from 10 - 40 minutes, and the dispersant concentration ranging from 0.4 - 0.6%. The results showed that the stirring time encouraged delamination and percentage of dispersant used was critical in stabilizing the suspension, favoring obtain powders having narrow particle size distribution.

Keywords: bentonite, delamination, high speed, deflocculants.