

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA, DO TEOR DE DEFLOCULANTE E DO TEMPO DE AGITAÇÃO SOBRE O PROCESSO DE DELAMINAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍICAS

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

⁽¹⁾Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Departamento de Engenharia de
Materiais - DEMa

Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande, PB 58109-970

* wherllyson@yahoo.com.br, lisiane@dema.ufcg.edu.br

RESUMO

Argilas bentonitas possuem elevada área superficial e alta capacidade de troca de cátions, características que proporcionam as mesmas grande variedade de aplicações. O objetivo desse trabalho é avaliar a influência da composição química, do teor de defloculante e do tempo de agitação sobre o processo de delaminação de argilas bentoníticas. Foram utilizadas três argilas, duas nacionais e uma importada, o poliacrilato de sódio foi o defloculante utilizado. As amostras foram inicialmente submetidas a um processo de beneficiamento. Em seguida foi realizada a etapa de delaminação, por meio dos processos de hidratação, congelamento, desaglomeração, variando-se o teor de defloculante e o tempo de agitação. Posteriormente foram submetidas a caracterização granulométrica e mineralógica. Os melhores resultados foram observados para a amostra que não apresentou óxido de sódio, com a adição de 0,5 % de defloculante, quando submetidas a 20 minutos de agitação.

Palavras-chave: argilas bentonitas, delaminação e defloculante.

INTRODUÇÃO

Bentonita é um filossilicato (tipo 2:1) que consiste essencialmente do argilomineral montmorilonita. A sua estrutura é formada por uma folha octaédrica de alumina situada entre duas folhas tetraédricas de sílica, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas. Apresenta elevada superfície específica e capacidade de troca catiônica (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2}), podem adsorver moléculas de água interlamelar, aumentando o espaçamento basal⁽¹⁾. A bentonita pode ser constituída de minerais acessórios como quartzo, micas, calcita, illita e feldspatos⁽²⁾, bem como de outros argilominerais como os do grupo da caulinita⁽³⁾.

As argilas bentonitas apresentam diversas aplicações em função da sua abundância, elevada capacidade de troca de cátions e variedade estrutural. Devido a alta capacidade de adsorção e à fracas ligações que as une, camadas de água ou de moléculas polares, de espessuras variáveis podem ser adsorvidas entre as camadas, chegando a separá-las totalmente⁽⁴⁾.

A delaminação da bentonita é um processo onde as lamelas são completamente separadas, assim como, pode também remover algumas impurezas indesejáveis. De acordo com Dennis et al.⁽⁵⁾ as argilas bentoníticas são agregadas como um baralho de cartas, cada lamela mede 1 nm, ao entrarem em contato com água, vão se separando à medida que a água penetra entre as camadas, este efeito é chamado de dispersão – a separação das lâminas aumenta a área superficial.

Um dos métodos para classificar as bentonitas é baseado na capacidade de expansão do mineral pela adsorção de água. Bentonitas sódicas expandem mais, enquanto que as bentonitas cálcicas expandem menos ou simplesmente não expandem⁽⁴⁾. A adsorção de água, provoca um esfoliamento ou delaminação individualizado das camadas 2:1 dos cristais até completa dispersão em água, proporcionando à bentonita sódica os seus usos tecnológicos exclusivos típicos e característicos⁽⁶⁾.

Segundo Silva e Ferreira⁽⁷⁾ essas argilas possuem partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a tamanhos bastante pequenos como 0,1 μm em diâmetro, com tamanho médio de 0,5 μm e formato de placas ou lâminas. As placas

apresentam perfil irregular, são muito finas, tem tendência a se agregarem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocada em contato com a água.

Os eletrólitos, defloculantes, ligantes, agentes tensoativos, etc, em um sistema argila-água interagem com as partículas de argila, modificam a superfície dos argilominerais e alteram as propriedades reológicas, otimizando e ampliando as aplicações das argilas⁽⁸⁾.

O comportamento reológico de um sistema argila-água é determinado pela interação entre as partículas e a estabilidade da suspensão depende das forças que atuam entre as partículas, que podem ser atrativas (tendência das partículas para se aglomerarem) ou repulsivas (as partículas são mantidas separadas e tendem a ficar dispersas). A estabilidade é atingida quando não se formam aglomerados ou quando estes são destruídos, o que pode ser alcançado pela adição de defloculantes e/ou ajustando o pH para longe do ponto isoelétrico⁽⁹⁾.

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da composição química, do teor de defloculante e do tempo de agitação sobre o processo de delaminação de argilas bentoníticas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas três amostras de bentonitas, sendo duas naturais e uma industrializada. As argilas naturais foram denominadas de Branca e Cinza, procedentes de Campos Novos Cubati - Paraíba. Essas serão chamadas no trabalho de A e B, respectivamente. A terceira amostra, Closite Na⁺, proveniente da empresa Southern Clay localizada em Gonzáles-TX nos Estados Unidos, será denominada amostra C. O defloculante utilizado foi o LIOSPERSE 511, da marca Miracema-Nuodex Indústria Química, é um defloculante à base de Poliacrilato de Amônio, de médio peso molecular.

As amostras naturais foram secas em estufas a 60 °C, em seguida foram submetidas ao beneficiamento, desagregadas em moinho tipo galga por 4 horas e peneirada em peneira vibratória ABNT n° 200 (0,074 mm). Posteriormente foram submetidas ao processo de delaminação, esse foi dividido nas seguintes etapas: hidratação (água e defloculante) por 24 horas e posterior congelamento, também durante 24 horas. Após descongelamento a amostra foi colocada no agitador por 10

minutos e retirou-se 50 ml para diluição em 1 litro de água destilada. Repetiu-se o processo com a amostra para 20, 30 e 40 minutos de agitação. Em seguida as amostras naturais foram centrifugadas por 6 minutos a 1500 rpm e a industrializada por 4 minutos à 1500 rpm, procedimentos adotados de acordo com Gomes (2011)⁽¹⁰⁾.

Após a centrifugação as amostras foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: análise granulométrica, química e mineralógica. Para a análise granulométrica foi utilizado um Granulômetro CILAS modelo 1064 LD, a composição química foi determinada por meio de fluorescência de raios X (EDX), modelo EDX-720, da marca SHIMADZU. Na análise mineralógica foi utilizado o difratômetro XRD-6000 da Shimadzu, com radiação Cu K α (40KV/40 mA), tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, passo de 0,02° com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a composição química semiquantitativa das amostras A, B e C.

Tabela 1 - Composição química das amostras estudadas após beneficiamento.

Amostras	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Outros Óxidos
A	12,04	51,27	27,94	4,13	2,49	0,00	0,73	0,55	0,99	0,65
B	10,52	54,24	25,51	3,50	3,48	0,76	0,62	0,60	0,81	0,34
C	6,82	60,14	24,14	4,10	2,04	2,37	0,03	0,40	0,00	0,71

PF – perda ao fogo após secagem à 110 °C.

As amostras apresentaram perda de massa entre 6,82 e 12,04 %, estando essa relacionada à perda de águas coordenadas e adsorvidas, hidroxilas dos argilominerais e queima de matéria orgânica. O elevado teor de óxido de silício esta relacionado aos silicatos e a sílica livre, o óxido de alumínio normalmente se encontra combinado, é pertinente aos argilominerais e feldspatos. O teor de Fe₂O₃ nas amostras variou entre 3,50 e 4,13 %. Observa-se que o teor de óxido de magnésio é alto nas amostras analisadas, onde variou entre 2,04 e 3,48 %. As bentonitas brasileiras são normalmente policatiônicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes. Quanto ao teor de óxido de sódio, pode-se

observar que a industrializada apresentou maior percentual, no entanto, todas são policatiônicas.

A Tabela 2 apresenta a relação do tempo de agitação e fração <0,2 µm obtida após processo de centrifugação das amostras A, B e C com teor de defloculante 0,4 %.

Tabela 2 – Relação percentual de partículas <0,2 µm das amostras A, B e C com teor de defloculante 0,4 %.

Amostra	Teor de Defloculante	Tempo de Agitação (min)	Tempo de Centrifugação (min)	Velocidade de Centrifugação (rpm)	Percentual de Partículas <0,2µm
A	0,4 %	10	6	1500	62,21
		20	6	1500	56,64
		30	6	1500	65,00
		40	6	1500	86,54
B	0,4 %	10	6	1500	29,47
		20	6	1500	20,36
		30	6	1500	30,37
		40	6	1500	7,68
C	0,4 %	10	4	1500	46,34
		20	4	1500	3,27
		30	4	1500	1,73
		40	4	1500	0,00

Observa-se um comportamento muito diferenciado para as três amostras. A amostra A que não possui óxido de sódio, apresentou maior percentual de fração <0,2 µm e a tendência foi aumentar a concentração de partículas finas com o tempo de agitação. Esse comportamento pode estar relacionado com a quebra de aglomerados, ocasionada pelo efeito do defloculante e do tempo de agitação. Para a amostra B o maior percentual de fração <0,2 µm foi observado para 30 minutos de agitação, sendo o seu valor de 30,37 %. A amostra C apresentou comportamento diferenciado, uma vez que foi observada uma redução na quantidade de finos (partículas nanométricas) com o tempo, provavelmente houve a formação de aglomerados.

A Tabela 3 apresenta a relação do tempo de agitação e fração <0,2 µm obtida após processo de centrifugação das amostras A, B e C com teor de defloculante 0,5 %.

Tabela 3 – Relação percentual de partículas <0,2 µm das amostras A, B e C com teor de defloculante 0,5 %.

Amostra	Teor de Defloculante	Tempo de Agitação (min)	Tempo de Centrifugação (min)	Velocidade de Centrifugação (rpm)	Percentual de Partículas <0,2µm
A	0,5 %	10	6	1500	52,43
		20	6	1500	86,71
		30	6	1500	86,65
		40	6	1500	61,15
B	0,5 %	10	6	1500	18,63
		20	6	1500	29,56
		30	6	1500	36,76
		40	6	1500	36,57
C	0,5 %	10	4	1500	8,07
		20	4	1500	4,45
		30	4	1500	0,73
		40	4	1500	0,99

Observou-se que, o aumento do teor de defloculante não proporcionou um aumento significativo na quantidade de finos da amostra A, provavelmente não influenciou sobre a estabilidade da suspensão. Para a amostra B a concentração de partículas finas aumentou e para a amostra C a tendência foi reduzir a percentagem de finos, ou seja, houve a formação de aglomerados. Provavelmente, a amostra C por ser industrializada tem uma maior quantidade de finos, o teor de defloculante utilizado é baixo, não envolve todas as partículas e estas tende a se aglomerar. Dando ênfase ao tempo, para a amostra A foi observado maior concentração de finos para o tempo de 20 minutos, enquanto para amostra B foi de 30 minutos.

A Tabela 4 apresenta a relação do tempo de agitação e fração <0,2 µm obtida após processo de centrifugação das amostras A, B e C com teor de defloculante 0,6 %.

Para 0,6 % de defloculante a única amostra que apresentou um aumento significativo na quantidade de finos foi a amostra B. Analisando as Tabelas 2, 3 e 4 observou-se que as amostras naturais A e B obtiveram os melhores resultados, maior quantidade de partículas nanométricas (<0,2 µm), provavelmente devido a composição inicial e também ao tamanho de partícula. Comparando as amostras A e B, observou-se melhor comportamento para a amostra A, provavelmente devido aos menores teores dos óxidos de cálcio e magnésio.

Tabela 4 – Relação percentual de partículas <0,2 µm das amostras A, B e C com teor de defloculante 0,6 %.

Amostra	Teor de Defloculante	Tempo de Agitação (min)	Tempo de Centrifugação (min)	Velocidade de Centrifugação (rpm)	Percentual de Partículas <0,2µm
A	0,6 %	10	6	1500	50,66
		20	6	1500	61,17
		30	6	1500	63,37
		40	6	1500	86,62
B	0,6 %	10	6	1500	23,43
		20	6	1500	41,73
		30	6	1500	47,73
		40	6	1500	27,44
C	0,6 %	10	4	1500	2,19
		20	4	1500	7,21
		30	4	1500	10,77
		40	4	1500	5,97

A Figura 1 apresenta o gráfico da relação do teor de defloculante, tempo de agitação e fração <0,2 µm obtida da amostra A.

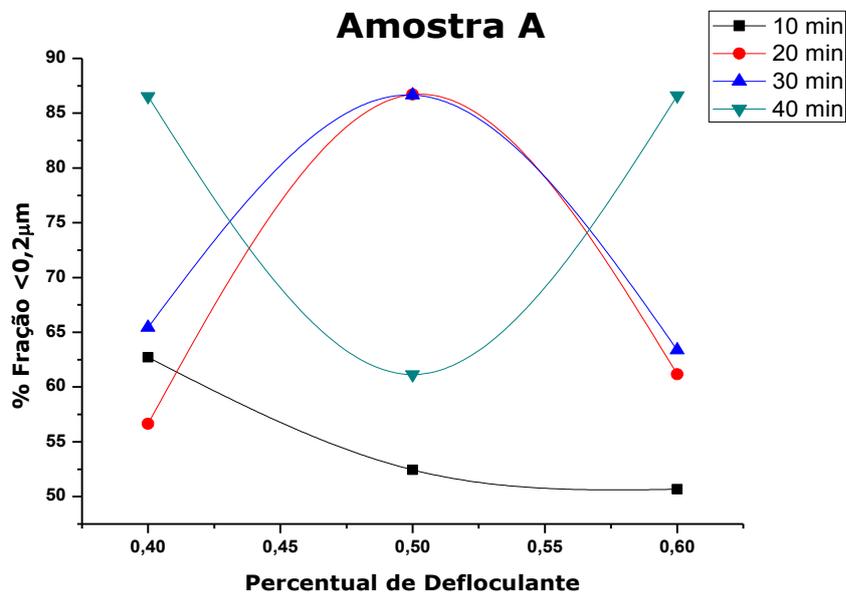


Figura 1 – Relação do percentual de defloculante e fração <0,2 µm obtido na amostra A.

Observa-se que para o tempo de 10 minutos a tendência é a fração abaixo de 0,2 µm diminuir com o aumento do teor de defloculante, para 20 e 30 minutos

observou-se um aumento até o teor de 0,5 % de defloculante, sendo alcançado 86,71 e 86,65 % de fração <0,2 μm , respectivamente. Este comportamento pode estar relacionado as forças de ligação, sendo necessário um tempo maior para quebrar os aglomerados e favorecer a obtenção de uma quantidade maior de finos. Ao se adicionar mais defloculante a quantidade de finos fica bem próxima da inicial, provavelmente este já começa a atuar como um floculante. Portanto, para a amostra A, a quantidade adequada de defloculante é 0,5 % e o tempo de agitação de 20 minutos.

A Figura 2 apresenta o gráfico da relação do teor de defloculante, tempo de agitação e fração <0,2 μm obtida da amostra B.

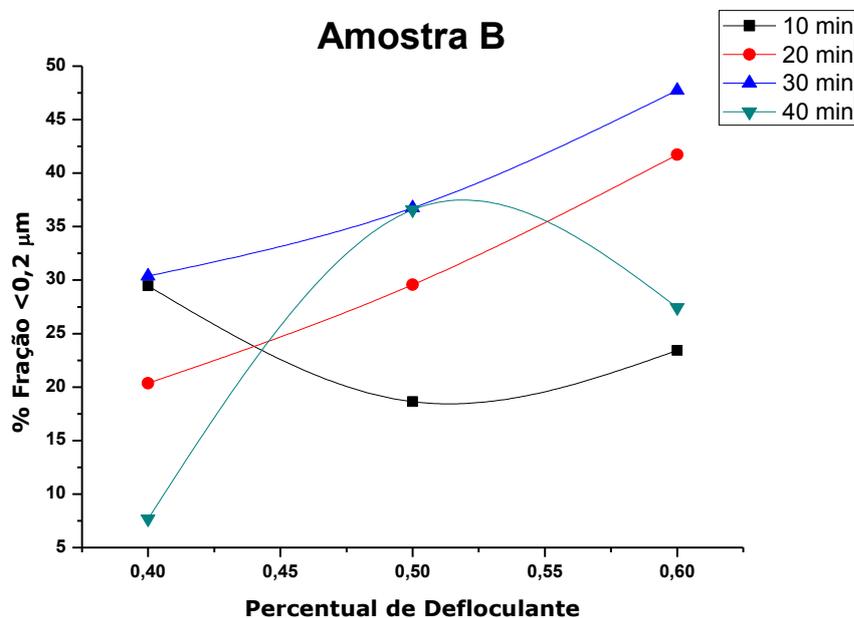


Figura 2 – Gráfico da relação do percentual de defloculante e fração <0,2 μm obtido na amostra B.

Observa-se que os melhores resultados foram obtidos com o percentual de 0,6 % de defloculante, para 20 e 30 minutos de agitação, sendo respectivamente 41,73 e 47,73 % de fração <0,2 μm . Pode-se observar que com o aumento de 10 minutos no tempo de agitação houve uma melhoria no processo de delaminação, aumento na fração de finos, o que pode ser correlacionado com as forças de ligação. Comparando os percentuais com a amostra A, pode verificar que a amostra B apresentou um percentual de finos bem inferior, apesar de se adicionar mais defloculante. Esse comportamento pode estar associado a concentração de íons

sódio na superfície de argila, que pode estar influenciando no desenvolvimento da estrutura de castelo de cartas ⁽³⁾, formando aglomerados.

A Figura 3 apresenta o gráfico da relação do teor de defloculante, tempo de agitação e fração <0,2 µm obtida da amostra C. Observou-se que o melhor resultado foi obtido para o percentual de 0,4 % de defloculante e 10 minutos de agitação, sendo 46,34 % da fração <0,2 µm.

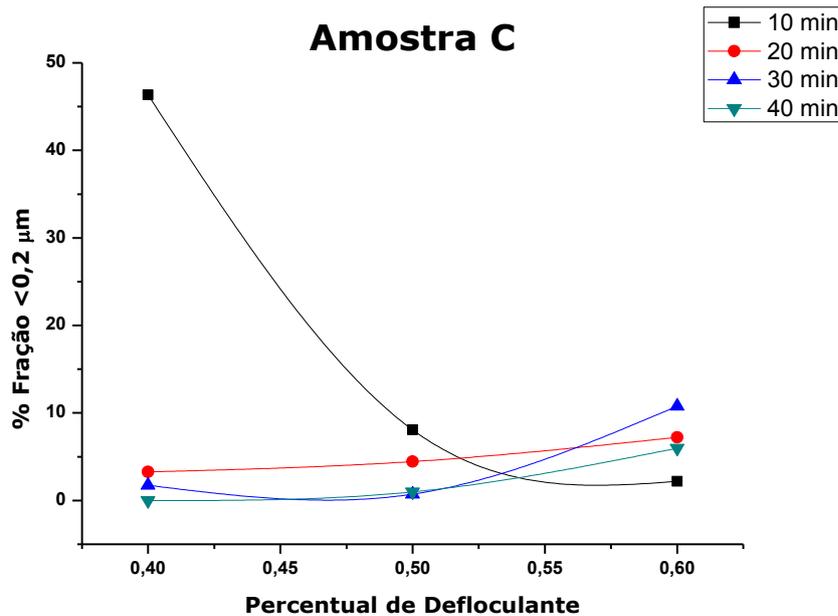


Figura 3 – Gráfico da relação do percentual de defloculante e fração <0,2 µm obtido na amostra C.

Após a análise granulométrica, para cada uma das amostras, foi selecionada uma porção do material que apresentou maior a quantidade de finos (fração <0,2 µm) para ser submetido a caracterização mineralógica. A Figura 4 apresenta os difratogramas das amostras após o processo de delaminação.

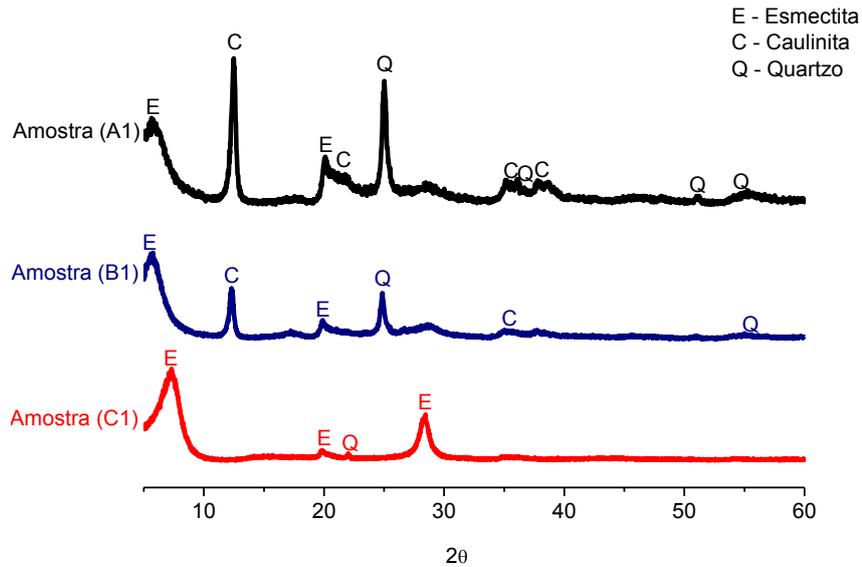


Figura 4- Difratomogramas das amostras delaminadas.

Foram observados picos característicos da esmectita com distância basal de 15,69 Å, 4,55 Å e 3,28 Å; picos de caulinita com distância basal 7,26 , 4,24 , 2,69 e 2,53 Å para as amostras A1 e B1. Também foram detectados picos característicos do quartzo com distâncias de 3,69 Å, 2,50 Å, 2,00 Å. Observa-se que a amostra C praticamente só apresentou picos característicos da argila esmectita, provavelmente esta foi submetida a um processo de purificação para retirada dos minerais acessórios. Fazendo uma correlação com os dados apresentados anteriormente, provavelmente a quantidade de partículas finas nessa amostra era superior ao das amostras naturais, a quantidade de defloculante adicionada não foi suficiente para envolver todas as partículas e a tendência foi formar aglomerados.

CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da composição química, do teor de defloculante e do tempo de agitação sobre o processo de delaminação de argilas bentoníticas. Pode-se observar que a composição química das argilas teve influência no processo de delaminação, o melhor resultado foi apresentado pela amostra que apresentou menor relação sílica/alumina e não apresentou óxido de sódio na composição. Quanto ao teor de defloculante e tempo de agitação, esses

parâmetros interferiram de forma diferenciada para cada argila, portanto, dependem de outros parâmetros, tais como: área superficial e forças de ligação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq (306554/2010-0) pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ANDREOLA, F., SILIGARDI, C., MANFREDINI, T., CARBONCHI, C. Rheological behaviour and mechanical properties of porcelain stoneware bodies containing Italian clay added with bentonites. *Ceramics International*, v. 35, p. 1159–1164, 2009.
- (2) BOYLU, F., ÇINKU, K., ESENLİ, F., SABRI ÇELİK, M. The separation efficiency of Na-bentonite by hydrocyclone and characterization of hydrocyclone products. *International Journal of Mineral Processing*, v. 94, p. 196–202, 2010.
- (3) PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; NEUMANN, R.; COSTA, G. M. Ocorrência de uma nova bentonita brasileira nos basaltos intemperizados da formação Mosquito, bacia do Parnaíba, sul do Maranhão. *Cerâmica* 57. p. 444-452. 2011.
- (4) SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2ª edição revisada e ampliada. v. 1. Editora Edgard Blucher LTDA. São Paulo: 1989.
- (5) 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.
- (6) MORGADO, A. F., *Caracterização e Propriedades Tecnológicas de uma Argila Esmeclítica de Santa Catarina*, Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 1998 (Orientadores: Prof. Dr. Buchler, P. M.; Prof. Dr. Coelho, A. C.)
- (7) SILVA, A. R. V., FERREIRA, H. C., *Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais*, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3.2, pp. 26-35, 2008.
- (8) GÜNİSTER, E., İŞÇİ, S., ÖZTEKİN, N., BEDIA ERİM, F., İSİK ECE, Ö.,

GÜNGÖR, N. Effect of cationic surfactant adsorption on the rheological and surface properties of bentonite dispersions, *Journal of Colloid and Interface Science* v. 303, p. 137–141, 2006.

(9) TOMAS, M.; AMAVEDA, H.; ANGUREL, L. A.; MORA, M. Effect of sílica sol on the dispersion-gelation process of concentrated sílica suspensions for fibre-reinforced ceramic composites. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 33, p. 727-736. 2013.

(10) Gomes, J. Obtenção de mulita nanométrica a partir de bentonitas delaminadas. 2011, 102p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/PB, Campina Grande.

STUDY OF THE INFLUENCE OF CHEMICAL COMPOSITION, DEFLOCCULANT PERCENTAGE AND AGITATION TIME ON THE PROCESS OF DELAMINATION BENTONITE CLAY

ABSTRACT

Bentonite clays have high surface area and high capacity for cation exchange, features that provide the same variety of applications. The aim of this study is to evaluate the influence of the chemical composition, percentage of dispersant and stirring time on the process of delamination of bentonite clays. In this research were used three clays, two national and one imported, the dispersant used was sodium polyacrylate. The samples were initially submitted beneficiation process and subsequently delaminated by hydration, freezing, deagglomeration processes, varying the content of deflocculant and the stirring time. The best results were observed for the sample which showed no sodium oxide, when was added 0.5% deflocculant and subjected to 20 minutes of agitation.

Key-words: bentonite clays, delamination and dispersant.