

Influência do processo de centrifugação para purificação de argilas bentoníticas do estado da Paraíba

(Influence of the centrifugation process for purification of bentonite clays of the Paraíba state)

V.C. Silva¹; I.D.S. Pereira¹, M.G.O. Maroja¹, M.E.B. Araújo¹, G.A. Neves¹, R.R. Menezes¹

¹Universidade Federal de Campina Grande

R. Aprígio Veloso, 882, Universitário, Campina Grande, PB, 58429-900

vanderlanecavalcanti@outlook.com

Resumo

As argilas bentoníticas são amplamente empregadas em diversos segmentos industriais em decorrência de suas propriedades peculiares, as quais lhes conferem uma gama de aplicações tecnológicas. Entretanto, essas argilas contêm impurezas minerais e orgânicas, que prejudicam suas propriedades e conseqüentemente afetam suas aplicações. Assim, este trabalho teve por objetivo o estudo da influência da purificação de argilas bentoníticas, visando a eliminação de tais impurezas. Inicialmente, as argilas foram purificadas por meio do processo de centrifugação, em seguida, tanto as argilas naturais quanto as purificadas, foram caracterizadas por: granulometria a laser, difração de raios-X, análise química por fluorescência de raios X, análise termogravimétrica e térmica diferencial. Os resultados evidenciaram que as argilas estudadas possuem características típicas de argilas bentoníticas. Observou-se que a purificação por centrifugação foi eficaz em eliminar as frações mais grosseiras relativa aos minerais acessórios, mantendo as frações finas e conduziu a uma diminuição do tamanho médio de partícula.

Palavras-chave: argila bentonítica, caracterização, purificação.

Abstract

Bentonite clays are widely used in various industrial segments because of their peculiar properties, which give them a range of technological applications. However, these clays contain mineral and organic impurities, which impairs their properties and consequently affect their applications. Thus, this work had as objective the study of the influence of the purification of bentonite clays, aiming at the elimination of such impurities. Initially, the clays were purified by the centrifugation process, then both natural and purified clays were characterized by: laser granulometry, X-ray diffraction, X-ray fluorescence chemical analysis, thermogravimetric and thermal analysis differential. The results showed that the clays studied have characteristics typical of bentonite clays. It was observed that purification by centrifugation was effective in eliminating the coarser fractions relative to the accessory minerals, keeping the fractions thin and leading to a decrease in the mean particle size.

Keywords: bentonite clay, characterization, purification.

INTRODUÇÃO

As argilas bentoníticas são resultantes da desvitrificação e subsequente alteração química de cinzas vulcânicas. São constituídas por um ou mais argilominerais esmectíticos, especialmente a montmorilonita e por alguns minerais acessórios, como quartzo, feldspato, mica, dolomita e outros minerais residuais [1-2].

Devido ao argilomineral montmorilonítico, as bentonitas possuem uma estrutura em camadas do tipo 2:1. Os espaçamentos entre essas camadas são ocupados por cátions trocáveis que podem ser Ca^{2+} , Na^+ ou Mg^{2+} . Sendo o Na^+ o cátion predominante, a argila é denominada bentonítica sódica, se for o Ca^{2+} recebe a denominação de bentonítica cálcica. E sendo Mg^{2+} é denominada bentonítica magnésiana. Além disso, de acordo com os cátions de compensação presentes, elas podem ser monocatiônicas ou policatiônicas. As bentonitas brasileiras são normalmente policatiônicas, possuindo geralmente o cálcio ou o magnésio como cátion predominante [3-5].

As argilas bentoníticas são extremamente versáteis e de perfil adequado para obtenção de diversos produtos, desse modo elas possuem uma vasta aplicação industrial, sendo incluídas na classe dos minerais de maior interesse industrial. Isso só é possível devido as suas propriedades: granulometrias muito finas, alta capacidade de troca de cátions (80 a 150meq/100g), elevada área específica (em torno de 800m²/g), inchamento quando em presença de água, resistência à temperatura e elevadas propriedades adsorptivas [1,5,6].

Um dos principais problemas associados a argila bentonítica são as impurezas presentes, como matéria orgânica e minerais acessórios que influenciam nas suas propriedades tecnológicas. A purificação vem sendo empregada como método para a eliminação dessas impurezas, melhorando assim tais propriedades. O processo de purificação consiste na eliminação das frações não argilosas, geralmente minerais acessórios e partículas não dispersas, concentrando a fração argilosa que vai deixar as propriedades reológicas mais estáveis e controláveis [1,9]. Desse modo, a purificação vem sendo frequentemente empregada nas argilas bentoníticas como uma etapa essencial e de grande importância garantindo melhora nas propriedades e, assim poder ser usada com sucesso na preparação de diversos usos industriais [9].

O estudo da purificação é de fundamental importância para que se consiga melhorar as propriedades dessas argilas. Neste sentido este trabalho tem como objetivo analisar a influência do processo de purificação nas argilas bentoníticas do estado da Paraíba, Brasil.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas duas argilas bentoníticas policatiônicas, do tipo RF e Verde Inferior (V. Inferior), provenientes do município de Cubati, Paraíba e para o processo de purificação das argilas naturais foi usado o defloculante hidróxido de amônio (NH_4OH) (VETEC, P.A.).

PURIFICAÇÃO DAS ARGILAS NATURAIS

Para a realização da purificação das argilas, o método utilizado foi a centrifugação. Este processo consiste em separar, a fração argilosa, que permanece em suspensão, da fração não argilosa. Na primeira etapa da purificação, as argilas naturais foram dispersas em água deionizada tratadas com hidróxido de amônio (NH_4OH), e em seguida as dispersões foram agitadas em agitadores a uma velocidade de 17.000rpm por 20min, logo após as dispersões permaneceram em repouso por 7 dias. Após repouso, as dispersões foram agitadas novamente em agitadores a uma velocidade de 17.000rpm por 20min. Depois desse procedimento, as dispersões passaram pelo processo de centrifugação, onde foram coletados a fração argilosa, que permanece em suspensão, e em seguida o material coletado passou pelo processo secagem, beneficiamento e caracterização.

CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS NATURAIS E PURIFICADAS

A caracterização das amostras foi efetuada por meio das seguintes técnicas: análise granulométrica por difração de laser (AG), análise química por fluorescência de raios X (EDX), análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e difração de raios X (DRX).

A análise granulométrica por difração de laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptico através de difração de laser. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas. Para realização desta caracterização, a argila bentonítica foi passada em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) dispersa em 250mL de água destilada em um agitador Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000rpm por 10min, em seguida esta dispersão foi colocada em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingir a concentração ideal que é de 150 unidades de difração/área de incidência.

No EDX as amostras de argilas bentoníticas foram passadas em peneira ABNT nº200 (0,074mm), em que o espectrômetro de fluorescência de raios X determina semi quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra através da aplicação de

raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes emitidos em equipamento EDX 720 da Shimadzu.

As curvas de DTA e TG foram obtidas por meio de um sistema de análises térmicas simultâneo Shimadzu TA 60h, com razão de aquecimento 12,5°C/min. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000°C e o padrão utilizado na DTA foi óxido de alumínio (Al₂O₃) calcinado em atmosfera de ar comprimido.

As argilas bentoníticas foram passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e acondicionadas em porta amostra de Al para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi K α do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de 2°/min e passo de 0,02°.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela I estão apresentados os valores da composição granulométrica das amostras estudadas. Nota-se na Tabela I, que as argilas que apresentaram maiores percentuais de volume acumulado ($D < 2\mu\text{m}$) foram a RF purificada (100%) e a Verde Inferior purificada (100%), correspondendo ao diâmetro médio de partícula de 0,59 μm para RF Purificada e de 0,62 μm para Verde Inferior Purificada, onde é possível observar que o diâmetro médio das partículas e a quantidade de fração argila, para as amostras purificadas, variam significativamente, quando comparado com os valores apresentados pelas dispersões das amostras antes da purificação.

Tabela I - Composição granulométrica das argilas naturais e purificadas.

Amostras	(%) ($D < 2\mu\text{m}$)	(%) ($2\mu\text{m} < D < 20\mu\text{m}$)	(%) ($D > 20\mu\text{m}$)	Diâmetro médio (μm)
RF	19,91	78,18	1,92	5,91
RF Puri	100,0	0,0	0,0	0,59
V. Inferior	21,27	73,75	4,98	6,59
V. Inferior Puri	100,0	0,0	0,0	0,62

Ao comparar os resultados de distribuição de tamanho de partículas das argilas sem purificação com as argilas bentoníticas de Pedra Lavrada, PB e Sossego, PB [10,11] verifica-se que os resultados apresentados são similares, evidenciando assim que, estas amostras possuem características físicas semelhantes às bentonitas desses municípios. Observou-se também, através da análise granulométrica, que o tratamento de purificação conduziu a uma redução do

tamanho médio equivalente das partículas e um aumento da fração de finos, o que comprova que o método utilizado para obtenção de amostras purificadas foi eficaz [12].

A Tabela II apresenta as composições químicas das argilas naturais e purificadas. Analisando os resultados da Tabela II, observa-se que as amostras em estudo possuem composição química típica das argilas bentoníticas [2,14,15].

Fazendo uma análise conjunta dos resultados obtidos das amostras de argilas naturais e purificadas, observam-se as seguintes variações da composição química após o processo de purificação: redução nos teores de SiO₂, que possivelmente está relacionado com a eliminação da sílica livre na forma de quartzo. Aumento nos teores de Al₂O₃ devido a uma maior concentração da fração argila. Diminuição do teor de Fe₂O₃, provavelmente devido à eliminação, através da purificação, de pequenas quantidades de minerais de ferro possivelmente na forma de goetita e hematita. A redução de CaO e MgO, que possivelmente ocorre devido a sedimentação das partículas após o processo de purificação [14-15]. Os demais teores apresentam-se similares.

Tabela II - Composições químicas (%) das argilas estudadas.

Argilas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Outros óxidos	PF
RF	45,2	20,8	2,3	6,4	2,9	1,5	20,9
RF Puri	43,9	22,7	0,9	6,0	2,8	1,2	22,5
V. Inferior	45,9	21,0	1,4	6,3	3,1	1,4	20,9
V. Inferior Puri	44,5	25,6	0,6	5,9	2,3	2,5	18,6

PF-Perda ao Fogo

Nas Figuras 1 e 2 estão representadas as curvas das análises termodiferencial e termogravimétrica das argilas naturais e após o processo de purificação.

Analisando as curvas de DTA das argilas em estudo (Figuras 1a e 2a), observou-se que as amostras apresentaram comportamento térmico similar antes e após a purificação. Nas argilas naturais foram notadas as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico com máximo em 100°C, caracterizando a presença de água livre e adsorvida; pico exotérmico entre 150°C e 450°C, equivalente à combustão de matéria orgânica; pico endotérmico em torno de 510°C caracterizando a presença de hidroxilas da folha octaédrica da esmectita e pico exotérmico com máximo em 920°C característica da nucleação de mulita. Comparando o resultado do termograma com os valores encontrados de estudos anteriores [10,15], observa-se que as argilas estudadas apresentam termogramas bastante similares e típicos de argilas bentoníticas. Em relação às curvas de TG das amostras em estudo (Figura 1b e 2b), observa-se

que a perda total de massa variou entre 18,6-22,5%, correspondente às perdas de água, de matéria orgânica, hidroxilas e carbonatos.

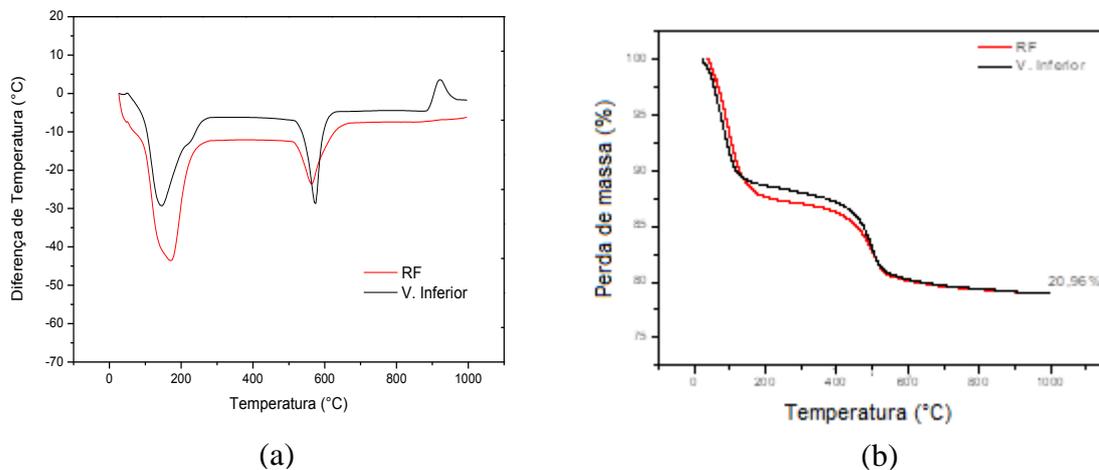


Figura 1 - Curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial das argilas naturais.

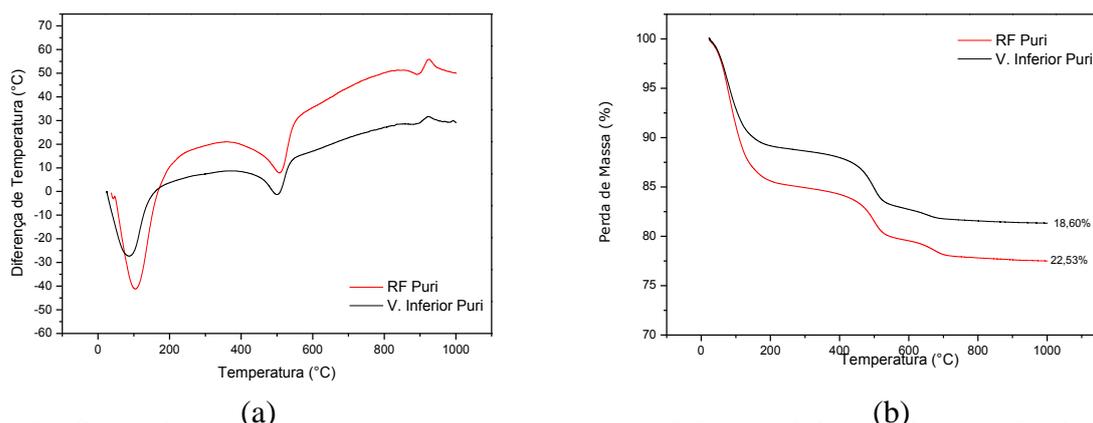


Figura 2 - Curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial das argilas purificadas.

Analisando as curvas de DTA das argilas em estudo (Figuras 1a e 2a), observou-se que as amostras apresentaram comportamento térmico similar antes e após a purificação. Nas argilas naturais foram notadas as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico com máximo em 100°C, caracterizando a presença de água livre e adsorvida; pico exotérmico entre 150°C e 450°C, equivalente à combustão de matéria orgânica; pico endotérmico em torno de 510°C caracterizando a presença de hidroxilas da folha octaédrica da esmectita e pico exotérmico com máximo em 920°C característica da nucleação de mulita. Comparando o resultado do termograma com os valores encontrados de estudos anteriores [10,15], observa-se que as argilas estudadas apresentam termogramas bastante similares e típicos de argilas bentoníticas. Em relação às curvas de TG das amostras em estudo (Figura 1b e 2b), observa-se

que a perda total de massa variou entre 18,6-22,5%, correspondente às perdas de água, de matéria orgânica, hidroxilas e carbonatos.

Na Figura 3, estão apresentados os difratogramas de raios X das argilas naturais e purificadas.

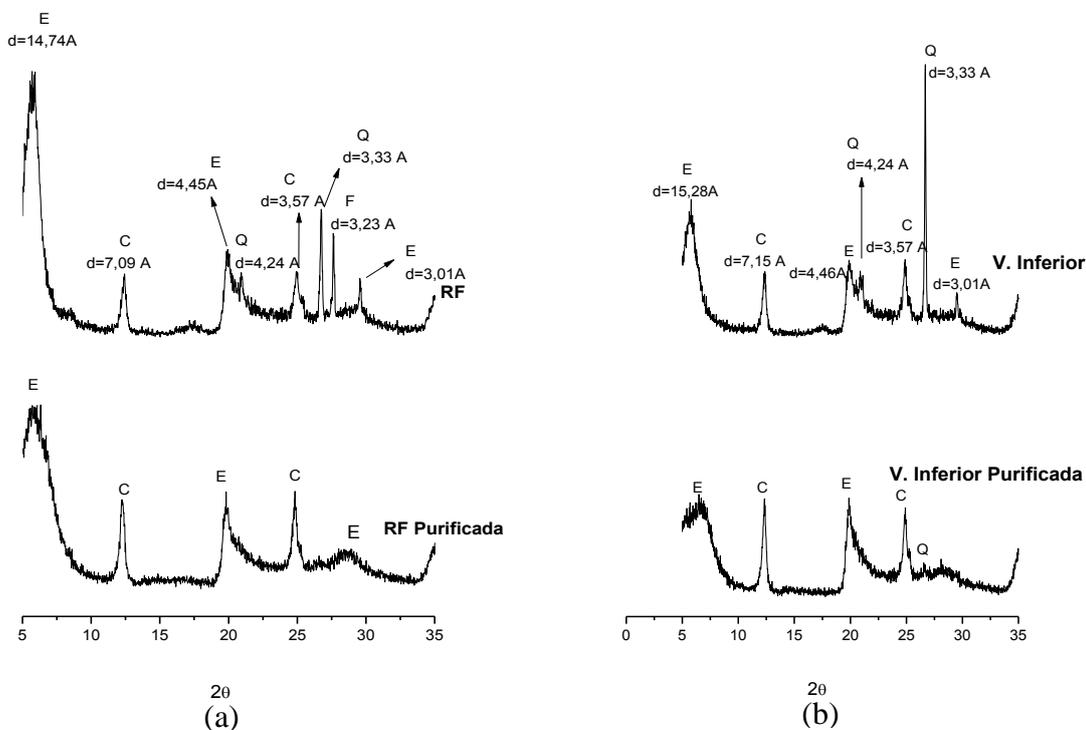


Figura 3 - Difratogramas das amostras estudadas: (a) RF e RF Purificada; (b) Verde Inferior e Verde Inferior Purificada. (E - Esmectita; Q - Quartzo; F- Feldspato; C – Caulinita).

Observar-se no difratograma da argila RF a presença de esmectita caracterizada pelas distâncias interplanares de 14,74, 4,45 e 3,01Å; de quartzo caracterizado pelas distâncias interplanares de 4,24 e 3,33Å; caulinita caracterizada pelas distâncias interplanares de 7,09 e 3,57Å; e feldspato caracterizado pela distância interplanar de 3,23Å. Quanto à argila Verde Inferior, observa-se no difratograma a presença de esmectita caracterizada pelas distâncias interplanares de 15,28, 4,46 e 3,01Å; de quartzo caracterizado pelas distâncias interplanares de 4,24 e 3,33Å; e caulinita caracterizada pelas distâncias interplanares de 7,15 e 3,57Å. No geral, os espectros da difração de raios X confirmaram, qualitativamente, que as argilas apresentaram difratogramas típicos das argilas bentoníticas, compostas predominantemente por argilominerais esmectíticos [10,15,18].

Comparando os difratogramas das argilas naturais com os difratogramas das argilas purificadas, verificou-se que ocorreu um aumento da intensidade dos picos correspondentes ao argilomineral esmectítico nas argilas purificadas, indicando que se teve aumento do teor do

argilomineral. Além disso, houve uma redução da intensidade dos picos do quartzo, mostrando que ocorreu diminuição das concentrações das frações de quartzo para as amostras após purificação, resultado que confirma os dados das análises granulométricas apresentadas anteriormente e mostram que o procedimento realizado de purificação foi eficaz.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, observou-se que os ensaios de caracterização física e mineralógica evidenciaram que as amostras das argilas estudadas possuem características típicas de argilas bentoníticas. Viu-se que o processo de purificação por centrifugação mostrou-se eficaz para retirada das frações grosseiras relativa aos minerais acessórios, onde o tratamento de purificação conduziu a um aumento da fração de finos e uma diminuição do tamanho médio de partículas, o que comprova que o método utilizado para obtenção de amostras purificadas foi eficaz. Sendo assim, com o aumento da fração argila, provavelmente haverá uma melhora nas propriedades das argilas estudadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro para esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] 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. Campina Grande, v.3, n.2, p.26-35, 2008.
- [2] NASCIMENTO, N.F.C.; FERREIRA, H.C.; NEVES, G.A. Reologia de argilas bentoníticas do estado da Paraíba aditivadas com MgO - Resultados preliminares. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. Campina Grande, v.10, n.3, p.144-151, 2015.
- [3] AMORIM, L.V.; VIANA, J.D.; FARIAS, K.V.; BARBOSA, M.I.R.; FERREIRA, H.C. Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. Revista Matéria, v.11, n.1, p.30-40, 2006.
- [4] 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, v.54, p.303-308, 2008.

- [5] 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 Sossego, Paraíba, Brasil. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. Campina Grande, v.3, n.2, p.36-43, 2008.
- [6] SANTOS, S. S.; LEMOS, V. P.; VILAÇA, A. L. C.; TAVARES, L.; QUEIRÓZ, L. S. Adsorption of phenol and benzene in montmorillonite modified with hexadecyltrimethylammonium bromide. *Cerâmica*, v.60, p.575-579, 2014.
- [7] SILVA, V.R.; VASQUEZ, E.C.; ANDRADE, E.F.; MANTOVANI, D.; MAFRA, L.I. Avaliação do processo de adsorção e processo oxidativo fenton para a remoção de corante de efluente da indústria têxtil. *Revista Tecnológica*. Maringá, v.20, p.55-62, 2011.
- [8] NETO, J.F.D.; CARTAXO, J.M.; NEVES, G.A.; MENEZES, R.R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. Campina Grande, v.9, n.1, p.51-59, 2014.
- [9] LEITE, I. F; MALTA, O. L.; RAPOSO, C. M. O.; CANEDO, L. E.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. Efeito de diferentes tipos de argilas e modificadores orgânicos na morfologia e propriedades térmicas dos nanocompósitos de PET. *Polímeros*, v.21, n.3, p.195-203, 2011.
- [10] PEREIRA, I.D.S.; SILVA, I.A.; CARTAXO, J.M.; MENEZES, R.R.; SANTANA, L.N.L.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. Estudos de caracterização dos novos depósitos de argilas esmectíticas do município de Sossego, PB. *Cerâmica*. v.60, p.223-230, 2014.
- [11] SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H.C. Estudos de novas ocorrências de argilas bentoníticas do Estado da Paraíba para uso em fluidos de perfuração base água. *REM: Revista Escola de Minas*. Ouro Preto, v.66, n.4, p.485-491, 2013.
- [12] GONG, Z.; LIAO, L.; LV, G.; WANG, X., A simple method for physical purification of bentonite. *Applied Clay Science*. v.119, p.294-300, 2016.
- [13] JAREK, F.; REIS, D.M.; MAULER, R.S.; BARBOSA, R.V.; KLOSS, J.R. Caracterização de argilas naturais e quimicamente modificadas para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. *Anais 10º Congresso Brasileiro de Polímeros*. Foz do Iguaçu, 2009.
- [14] GAMA, A.J.A.; MENEZES, R.R.; NEVES, G.A.; BRITO, A.L.F. Avaliação da caracterização mineralógica de diversos depósitos de argilas esmectíticas do estado da Paraíba utilizando análise estatística de variância. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. Campina Grande, v.10, n.1, p.45-49, 2015.
- [15] SILVA, I.A.; SOUSA, F.K.A.; FERREIRA, H.S.; FERREIRA, H.S.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. Efeito do armazenamento de argilas esmectíticas nas suas propriedades reológicas. *Cerâmica*. São Paulo, v.63, n.365, 2017.

- [16] BOYLU, F.; ÇINKU, K; ESENLİ, F; ÇELİK, M. S. The separation efficiency of Na-bentonite by hydrocyclone and characterization of hydrocyclone products. *International Journal of Mineral Processing*, v.94, p.196-202, 2010.
- [17] BARUAH, B.; MISHRA, M.; BHATTACHARJEE, C.R.; NIHALANI, M.C.; MISHRA, S.K.; BARUAH, S.D.; PHUKAN, P.; GOSWAMEE, R.L. *Applied Clay Science*, v.80, p.169-175, 2013.
- [18] MENEZES, R.R; SOUTO, P.M.; SANTANA, L.N.L.; NEVES, G.A.; KIMINAMI, R.H.G.A.; FERREIRA, H.C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. *Cerâmica*, v.55, p.163-169, 2009.