

Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica

(Bentonite clay from Cubati, Paraíba, Brazil: Physical and mineralogical characterization)

R. R. Menezes^{1,2}, P. M. Souto¹, L. N. L. Santana¹, G. A. Neves¹, R. H. G. A. Kiminami², H. C. Ferreira¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande, PB, 58109-970

²Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235,

S. Carlos, SP 13565-905

romualdomenezes@dema.ufcg.edu.br, gelmires@dema.ufcg.edu.br

Resumo

O Estado da Paraíba possui jazidas de bentonitas utilizadas comercialmente em uma vasta gama de setores tecnológicos. No entanto, esses jazimentos estão se exaurindo após dezenas de anos de exploração. Assim, este trabalho tem por objetivo a caracterização físico-mineralógica de bentonitas recentemente descobertas no município de Cubati, PB. As amostras estudadas foram secas a 60 °C e caracterizadas por meio de fluorescência de raios X, picnometria de He, determinação da distribuição de tamanho de partículas, difração de raios X, análise térmica diferencial e gravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados evidenciaram que as amostras são bentonitas policatiônicas, apresentando teores de MgO, CaO e K₂O semelhantes aos de outras bentonitas sul-americanas e que são constituídas por argilomineral esmectítico e por quartzo e caulinita. As amostras apresentaram frações de partículas abaixo a 2 µm variando entre 31 e 41%, estando, no entanto, em elevado estado de aglomeração.

Palavras-chave: bentonita, caracterização mineralógica, argila, Paraíba.

Abstract

The bentonites of the State of Paraíba, Brazil, are commercially uses in numerous technological sectors. However, these bentonite deposits are becoming exhausted due to several years of exploitation. Thus, the aim of this work was to characterize bentonite clays recently discovered in the Cubaty town, Paraíba. The samples were dried at 60°C and characterized through X-ray fluorescence, He picnometry, determination of the particle size distribution, X-ray diffraction, thermal differential and gravimetric analyzes and scanning electronic microscopy. The results showed that the samples are polycationic bentonite clays containing amounts of MgO, CaO and K₂O similar to those of other South American bentonites and are composed of smectite, kaolinite and quartz. The samples had particle-accumulated fractions under 2 µm ranging from 31 to 41%, however, the particles were in a very agglomerated state.

Keywords: bentonite, mineralogical characterization, clay, Paraíba.

INTRODUÇÃO

As argilas esmectitas são materiais constituídos por um, ou mais, argilominerais esmectíticos e por alguns minerais acessórios (principalmente quartzo, cristobalita, micas e feldspatos) [1]. Os argilominerais esmectíticos caracterizam-se por apresentarem, dentro de sua estrutura cristalográfica, o alumínio ou magnésio substituído parcial ou totalmente por Mg²⁺, Fe³⁺ e outros cátions.

As substituições isomórficas nas posições tetraédricas e octaédricas, juntamente com as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H₃O⁺ com as cargas nestas ligações quebradas (dependendo do pH), origina um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, que são compensadas por cátions interlamelares [2]. Esses cátions de compensação, adsorvidos na superfície das

partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca catiônica.

De acordo com os cátions de compensação presentes na argila, tem-se que as argilas esmectíticas podem ser mono-catiônicas ou poli-catiônicas, com predominância de um cátion ou não. As esmectitas brasileiras são normalmente policatiônicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes. A única esmectita brasileira contendo grande quantidade de sódio como cátion trocável é a do município de Boa Vista, PB [1, 3].

Tecnologicamente as argilas esmectíticas são geralmente denominadas bentonitas. Geologicamente, bentonita é uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral esmectítico (montmorilonita), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, ácida

de preferência [1]. No entanto, tecnologicamente há um consenso [1, 4, 5] que se argilas esmectíticas apresentarem propriedades análogas às das bentonitas tradicionais e/ou se já forem utilizadas comercialmente para essa finalidade, podem ser denominadas bentonitas, independentemente de sua origem geológica.

As bentonitas apresentam amplo uso industrial, sendo utilizadas, como ligante de areias em moldes para fundição, na descoloração de óleos, na pelotização de minérios de ferro e manganês, dessecantes, na indústria farmacêutica e de cosméticos, em tortas e adesivos, como impermeabilizante de barragens, em fluidos ou lamas de perfuração, etc. [6-9]. No Brasil, as argilas bentoníticas podem ser encontradas em várias ocorrências [10], sendo a mais estudada e conhecida a localizada na Região Nordeste, estado da Paraíba, no município de Boa Vista. Estas argilas foram descobertas no início da década de 60, sendo desenvolvidos vários estudos de caracterização [3, 11-16] que permitiram sua utilização em uma vasta gama de aplicações tecnológicas. A grande utilização e o elevado volume de extração de forma desordenada das argilas esmectíticas de Boa Vista fizeram com que a maioria das variedades mineralógicas se exauriram. As variedades comercializadas atualmente apresentam um elevado grau de contaminação por minerais acessórios, o que, por vezes, compromete suas aplicações tecnológicas. Por outro lado, recentemente foram descobertos novos jazimentos de argilas esmectíticas no município de Cubati, Paraíba, que podem representar uma interessante alternativa tecnológica à futura escassez das argilas bentoníticas de Boa Vista. No entanto, esses jazimentos ainda não foram estudados e caracterizados. Para a utilização das argilas em processos industriais é importante e indispensável uma identificação completa do tipo de argila e de suas propriedades, para estabelecer qual as combinações de matérias-primas e requisitos de beneficiamento mais adequados para se obter produtos com as propriedades finais desejadas.

Em geral, as argilas são materiais muito heterogêneos, cujas características dependem da sua formação geológica e da localização da extração, observando-se grande complexidade e variabilidade composicional em argilas extraídas de jazimentos muito próximos, em virtude de suas características e particularidades geológicas. O que evidencia a necessidade de estudos de caracterização de modo a se ter o adequado conhecimento das características dos jazimentos, a fim de se poder extrair o seu real potencial tecnológico, poupando esforços e economizando recursos.

Nesse sentido, observa-se que pesquisadores [17-21] vêm se preocupando com o estudo e caracterização de jazimentos de bentonitas a fim de desenvolver e otimizar sua utilização nos mais diversos setores industriais. Assim, este trabalho tem por objetivo a caracterização físico-mineralógica de bentonitas recentemente descobertas no município de Cubati, PB.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudadas argilas provenientes da Fazenda Campos Novos, município de Cubati, PB. As amostras foram identificadas por meio de numeração, sendo apresentada na

Tabela I - Numeração e designação usada no município de Cubati.

[Table I - Adopted numeration and designation used in Cubati.]

Numeração utilizada	Denominação Local
Amostra 1	Abaixo da Cinza 2
Amostra 2	Aluísio
Amostra 3	Poço 02
Amostra 4	Cinza ou PO 2 Cinza
Amostra 5	Abaixo da Cinza 1 ou Amarela
Amostra 6	PO 1
Amostra 8	P2 CL

Tabela I a relação entre a numeração utilizada e a designação usada para identificar as argilas na região de extração.

As amostras coletadas foram secas a 60 °C, passadas em peneira ABNT 200 (0,074 mm) e submetidas à caracterização física e mineralógica por meio dos seguintes ensaios: fluorescência de raios X (Shimadzu EDX 720) para determinação da composição química semi-quantitativa; picnometria a hélio (Micromeritics Accupyc 1330) para determinação da massa específica do pó; determinação da distribuição do tamanho de partículas por difração de laser (Cilas 1064 LD). Para realização do ensaio as amostras foram dispersas utilizando a metodologia para análise granulométrica de solos [22] usando agitador de alta rotação e hexametáfosfato de sódio como agente dispersante; difração de raios X (Shimadzu XRD 6000), com radiação CuK_α com varredura de 2θ de 5 a 60° e com varreduras de 2 a 12° com e sem saturação com etileno glicol (para a varredura de 5 a 60° foram utilizadas fendas grandes de dispersão e espalhamento e para a varredura de 2 a 12° foram utilizadas fendas pequenas); análise térmica diferencial e gravimétrica com taxa de aquecimento 5°C/min até 1000 °C (BP Engenharia RB 3000); microscopia eletrônica de varredura (Philips FEG XL30).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela II apresenta a composição química semi-quantitativa das amostras estudadas. As amostras apresentaram perda de massa 8,46 a 12,04%, que está relacionada provavelmente a perdas de água coordenadas e adsorvidas, hidroxilas dos argilominerais e queima da matéria orgânica. Observa-se que o teor de Fe_2O_3 nas amostras variou de 4,26 a 11,12%, exceptuando a amostra 8 dentro da faixa observada na literatura para argilas bentoníticas sul-americanas [17, 21]. Todas as amostras apresentaram traços de MgO e/ou CaO, bem como de K_2O , com a amostra 4 apresentando o maior teor de MgO+CaO e a amostra 8 o maior teor de K_2O . Os teores de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos são semelhantes aos observados em bentonitas sul-americanas [17, 21]. As massas específicas das amostras analisadas estão apresentadas na Tabela III. Os valores variaram de 2,47 a 2,68 g/cm³, sendo superiores ao observados na literatura [21].

Tabela II - Composição química das amostras analisadas.
 [Table II - Chemical composition of the analyzed samples.]

Amostra	PF ^a	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O	CaO	BaO	MnO	Cr ₂ O ₃	Total
1	11,29	52,78	27,39	6,35	0,00	0,79	0,56	0,46	0,25	0,05	0,04	99,97
2	12,04	52,64	28,38	4,26	0,00	0,95	0,76	0,49	0,36	0,02	0,04	99,92
3	11,67	52,27	26,40	5,09	1,96	0,91	0,70	0,62	0,25	0,03	0,03	99,93
4	11,15	54,31	25,23	4,17	2,82	0,79	0,58	0,53	0,29	0,01	0,04	99,92
5	10,57	53,15	26,39	7,42	0,00	0,81	0,87	0,44	0,23	0,03	0,03	99,93
6	8,46	65,82	14,84	6,28	2,05	0,52	0,81	0,92	0,23	0,02	0,00	99,95
8	10,52	51,61	23,27	11,12	0,00	0,76	1,55	0,65	0,38	0,05	0,03	99,93

^a PF= Perda ao fogo determinada com a queima a 1000 °C, após secagem a 110 °C.

Tabela III - Massa específica do pó das amostras.
 [Table III - Specific mass of the analyzed samples.]

Amostras	1	2	3	4	5	6	8
Densidade do pó ^a (g/cm ³)	2,57	2,61	2,52	2,59	2,64	2,47	2,68

^a Após secagem a 110 °C.

Na Fig. 1 estão apresentadas curvas de distribuição granulométrica das amostras analisadas. Com base na Fig. 1 pode-se observar que todas as amostras, com exceção da 6, apresentaram distribuição multimodal, seja de forma mais acentuada (amostras 2, 3 e 4), seja de forma mais suave (amostras 1, 5 e 8). As amostras apresentaram concentração de partículas em torno de 3 a 4 µm e em torno de 15 µm e 25 a 30 µm, sendo obtidos tamanhos médios de partículas variando de 3,8 a 8,1 µm. A fração volumétrica abaixo de 2 µm das amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 8 foi de 41,36, 38,49, 32,23, 34,53, 37,56, 20,41 e 31,60%, respectivamente.

A argila bentonítica, denominada Chocolate, oriunda da cidade de Boa Vista, PB, é utilizada em uma série de aplicações comerciais, sendo referência como agente viscosificante em fluidos de perfuração. Assim, comparativamente à argila Chocolate, que apresenta um diâmetro médio de 2,6 µm e uma fração volumétrica média inferior a 2 µm de 46% (determinados utilizando-se a mesma metodologia utilizada nesse trabalho [22]), observa-se que as argilas analisadas apresentam tamanhos médios de partículas superiores e frações abaixo de 2 µm inferiores ao da argila Chocolate.

Os difratogramas de raios X das amostras estudadas estão na Fig. 2. Qualitativamente todas as amostras apresentam elevados teores de argilomineral esmectítico. No entanto, verifica-se também que a presença de caulinita e quartzo em todas as amostras. Nas amostras 1 e 8 verifica-se, qualitativamente, uma elevada quantidade de quartzo e na amostra 2 observa-se um elevado teor de caulinita.

Nos difratogramas de raios X pode-se verificar que o Fe₂O₃ presente nas amostras está provavelmente relacionado ao ferro presente na estrutura cristalina do argilomineral do

grupo da esmectita [1], já que não foram observadas goetita, ilita ou outras fases, que poderiam ser fontes de óxidos e hidróxidos de ferro. Nesse sentido, estudos [17] observaram que o ferro nas bentonitas paraibanas de Boa Vista (Chocolate, Verde-Lodo e Bofe) está associado a ilita e ao argilomineral esmectítico. Assim, com base no teor de ferro nas argilas [17] e nos difratogramas, acredita-se que o argilomineral esmectítico nas amostras seja da série beidelita-nontronita. Também com base nos difratogramas pode-se interpretar que as concentrações de partículas, em torno de 3-4 µm, 15 µm e 25 µm, tal como observado na Fig. 1, estão possivelmente associadas ao silte (partículas finas de quartzo) e a partículas de caulinita e/ou aglomerados de partículas de esmectitas.

Na Fig. 3 estão apresentadas as curvas das análises térmicas diferenciais e gravimétricas das amostras analisadas. Pode-se observar que todas as amostras apresentaram picos endotérmicos duplos entre 100 e 220 °C, com máximos por volta de 110 °C e 180 °C, relacionados à perda de água livre e adsorvida. Sódio, potássio e célio dão um pico único de perda de água adsorvida, enquanto o cálcio e magnésio dão picos duplos ou triplos [1], assim, os resultados obtidos estão em acordo com a análise química obtida e ratificam a presença de cálcio e/ou magnésio nas amostras estudadas. A amostra 2 aparentemente apresenta apenas um pico relacionado à liberação da água adsorvida, no entanto, analisado com mais detalhe observa-se a presença de uma leve banda endotérmica com máximo por volta de 200 °C. A dificuldade na observação da presença desse pico duplo pode estar associada à presença de elevada quantidade de caulinita nessa amostra (Fig. 2), o que poderia mascarar a presença de múltiplos picos de liberação de água adsorvida em virtude do pico único relacionado à água adsorvida na caulinita.

As amostras apresentaram picos endotérmicos entre 535 e 565 °C, provavelmente associados a desidroxilação dos argilominerais presentes nas amostras. Verifica-se também em todas as amostras, de forma mais ou menos intensa, picos exotérmicos por volta de 900 °C, possivelmente relacionados a nucleação de mulita. Todas as amostras apresentam caulinita em sua constituição, o que justifica os picos observados de nucleação de mulita. De forma geral, verifica-se que as análises térmicas diferenciais das amostras

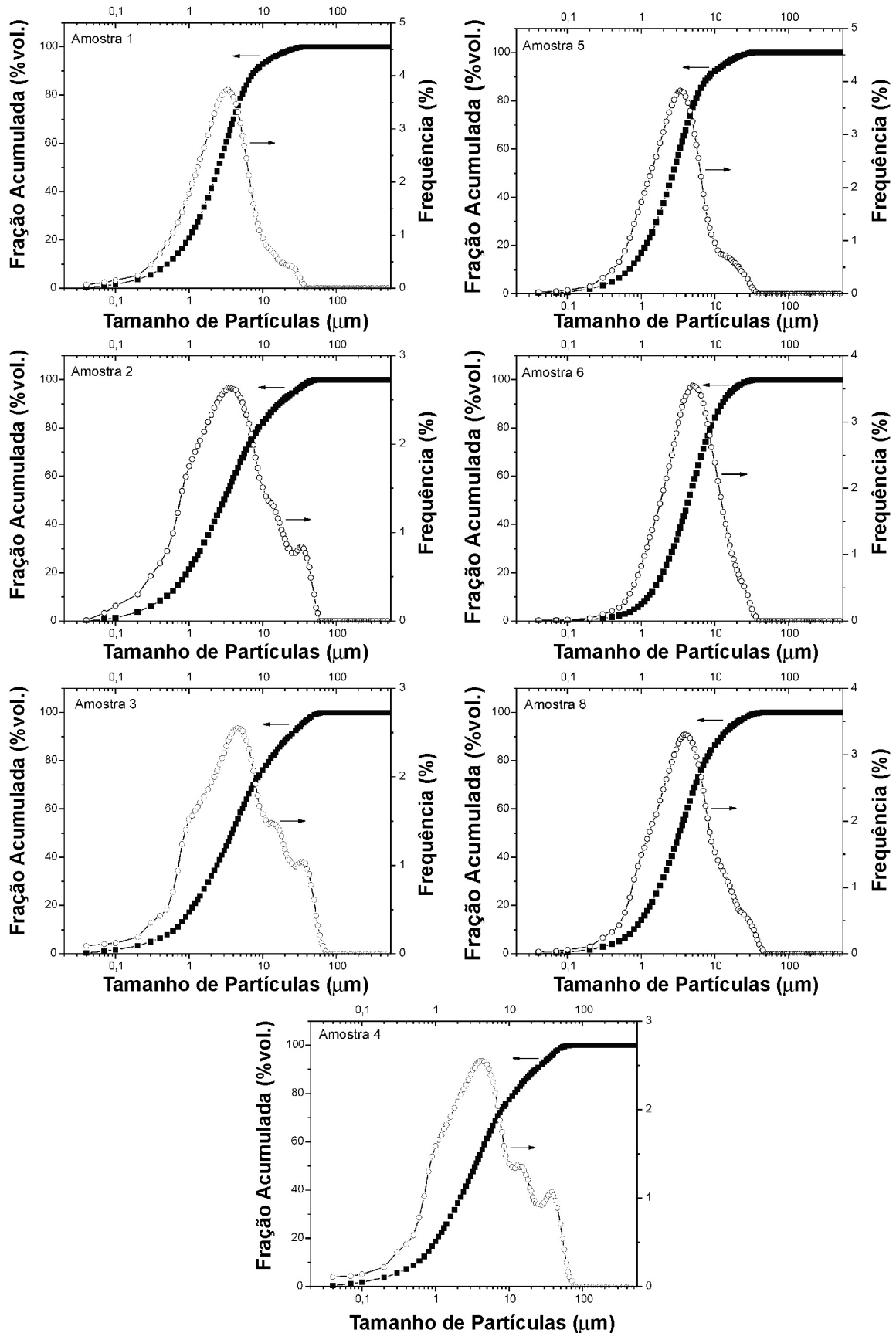


Figura 1: Distribuição do tamanho de partículas das amostras.
 [Figure 1: Particle size distribution of the samples.]

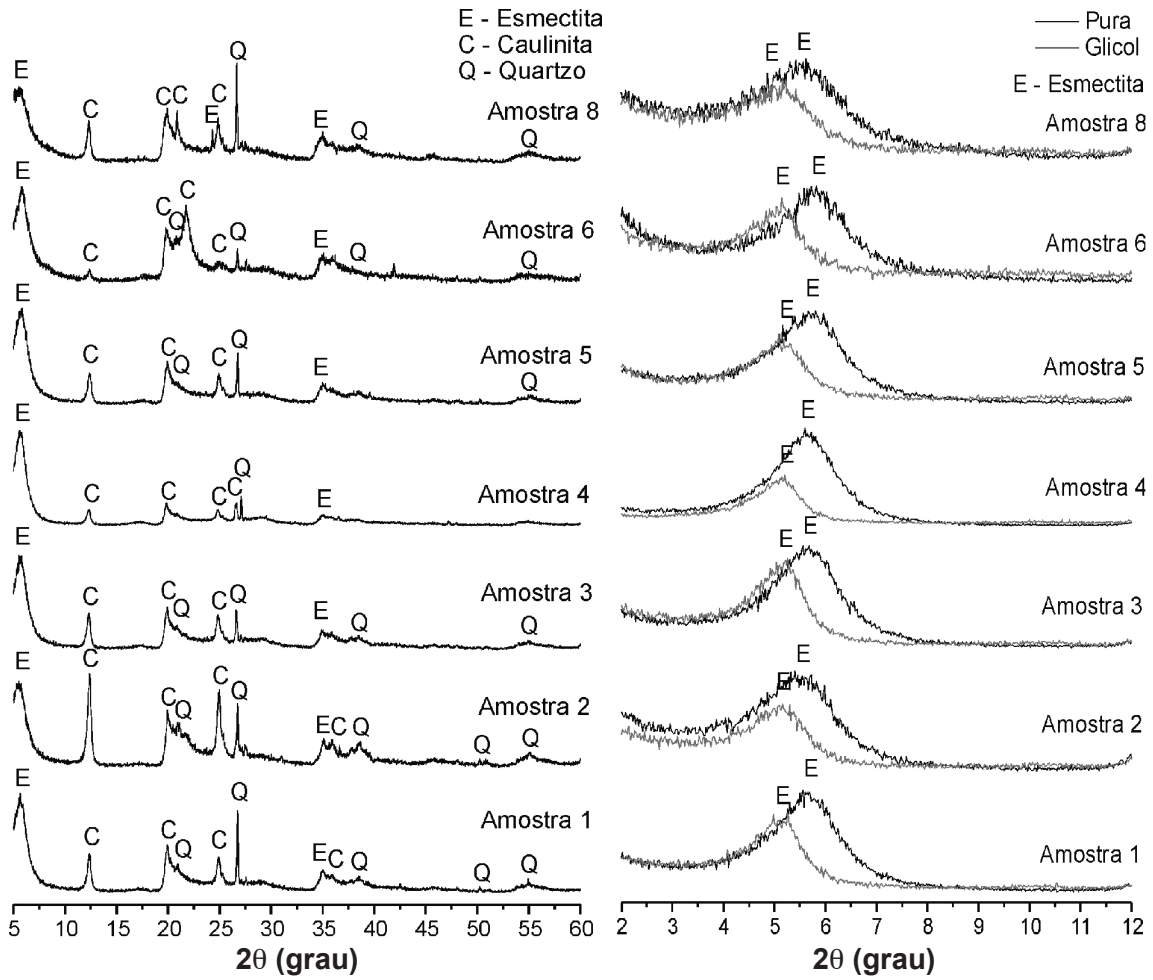


Figura 2: Difração de raios X das amostras analisadas.
[Figure 2: X-ray diffraction of analyzed samples.]

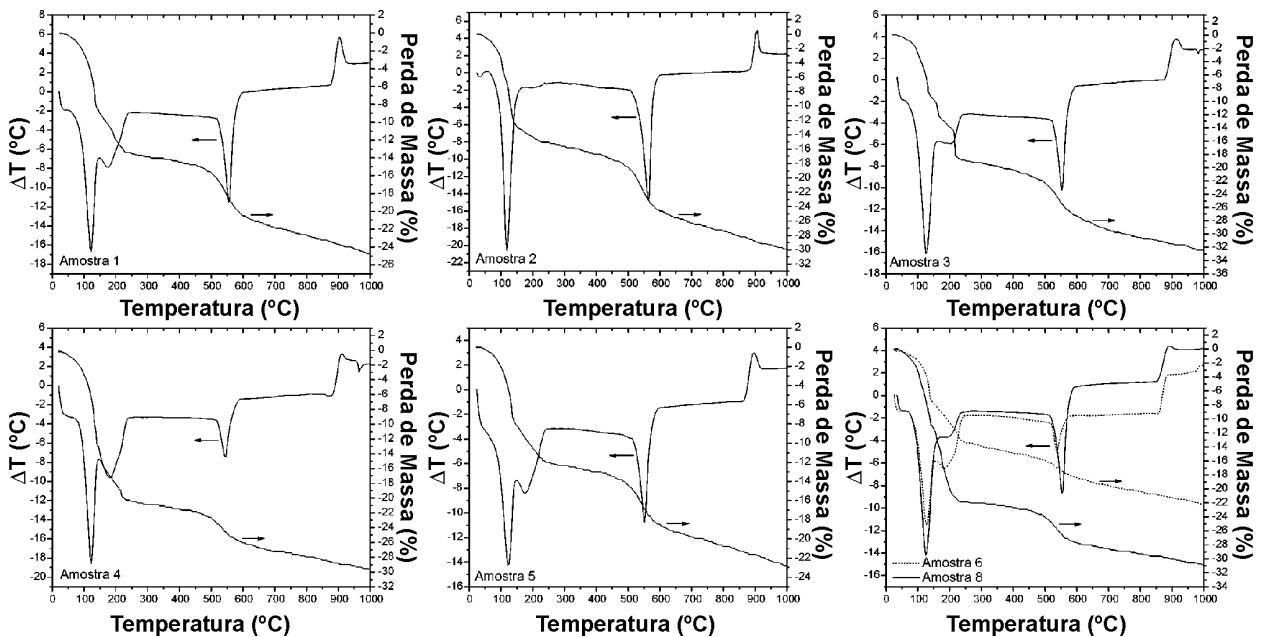


Figura 3: Análise térmica diferencial e gravimétrica das amostras analisadas.
[Figure 3: Differential thermal analysis and thermogravimetric curves of the analyzed samples.]

estudadas são semelhantes às apresentadas na literatura para as argilas bentoníticas de Boa Vista, PB [1, 17].

As curvas de termogravimetria evidenciam que as amostras apresentam perdas de massa totais entre 22,5 e

32,5%, com duas faixas de temperaturas com intensa perda de massa, entre 100 e 200 °C aproximadamente e entre 450 e 650 °C, relacionadas provavelmente a perda de água adsorvida e a desidroxilação dos argilominerais.

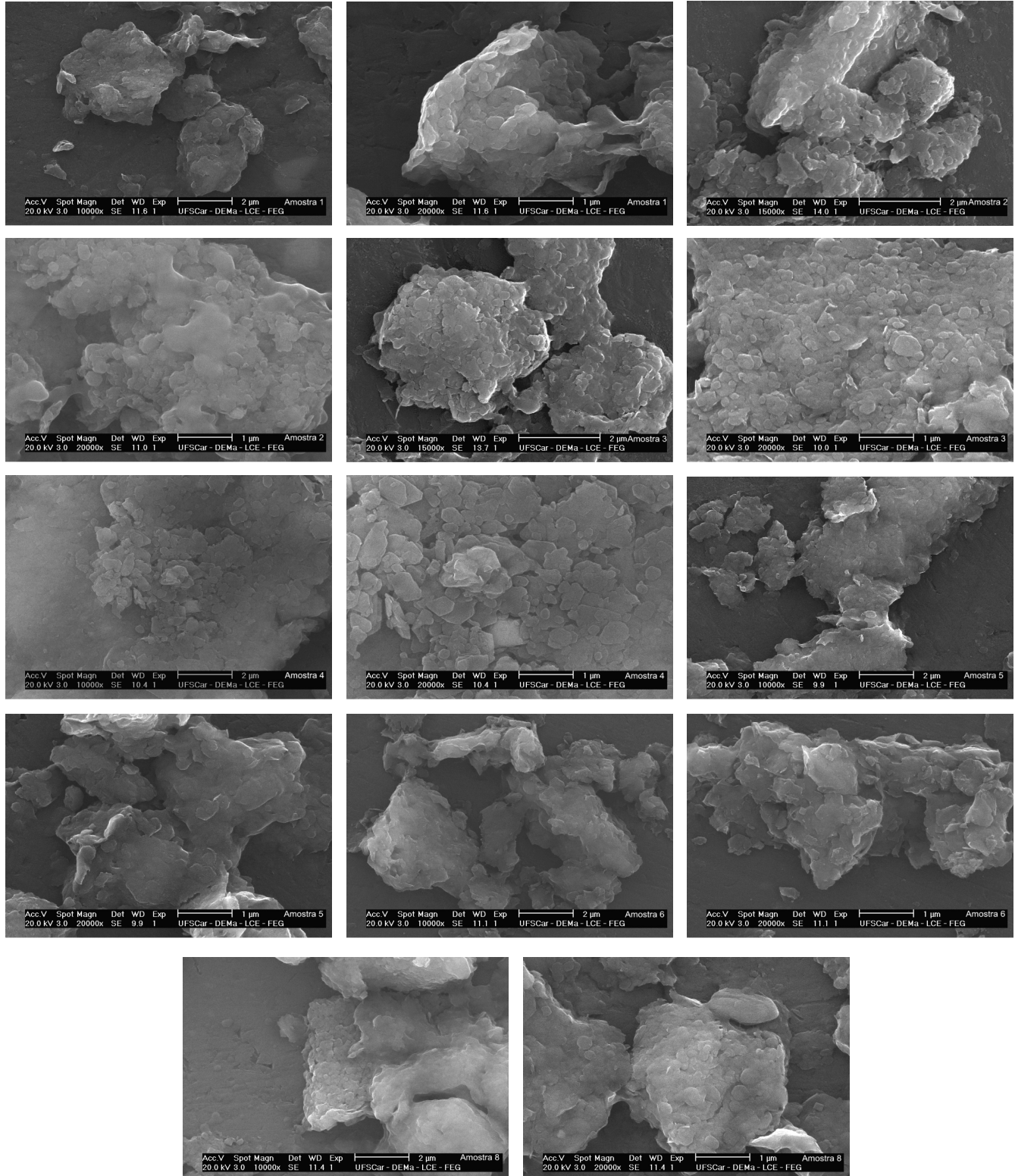


Figura 4: Micrografias de MEV das amostras.
[Figure 4: SEM micrographs of the samples.]

Na Fig. 4 estão as micrografias obtidas por MEV. As amostras apresentam-se aglomeradas, com tamanhos de aglomerados superiores a 2 μm , o que indica que as elevadas frações superiores a 2 μm observadas na Fig. 1 podem estar associadas a presença de aglomerados dos argilominerais. Observa-se uma elevada quantidade de partículas inferiores a 0,50-0,25 μm constituindo os aglomerados, que são provavelmente partículas de argilomineral esmectítico. Observa-se também partículas lamelares de maiores dimensões, possivelmente associadas a partículas de caulinita. Nas micrografias verifica-se também a presença de partículas anisométricas com arestas vivas, que são provavelmente partículas de quartzo. As micrografias estão de acordo com os resultados obtidos com a difração de raios X e evidenciam que a fração argila das amostras analisadas pode ser superior a obtida com a análise de distribuição de tamanho de partículas. As bentonitas são argilas que em virtude do tamanho de partículas, presença de matéria-orgânica e a própria formação geológica, são difíceis de dispersar, o que dificulta a determinação da sua real distribuição granulométrica. Assim, a microscopia possibilita obter uma melhor caracterização da forma, dimensões e arranjo físico das suas partículas nas amostras analisadas.

Os resultados evidenciam que as argilas analisadas apresentam características físicas e químico-mineralógicas semelhantes as das bentonitas extraídas atualmente no município de Boa Vista, PB [17], o que vislumbra uma série de possibilidades de aplicações tecnológicas a serem abordadas em próximos trabalhos. As argilas estudadas apresentam possivelmente, em virtude do posicionamento geográfico de suas jazidas, uma formação geológica semelhante as das bentonitas de Boa Vista, o que, aliado aos resultados de caracterização obtidos no presente trabalho, faz com que se acredite que tratam de argilas bentoníticas constituídas por argilomineral esmectítico policatiônico, mas contendo também quartzo e caulinita.

CONCLUSÕES

As amostras apresentam teores de MgO, CaO e K₂O semelhantes aos observados em bentonitas sul-americanas, incluindo as bentonitas de Boa Vista, PB, que são constituídas por argilomineral esmectítico, caulinita e quartzo; apresentaram fração volumétrica de partículas abaixo de 2 μm variando de 31 a 41% e seus constituintes se apresentam em elevado estado de aglomeração.

REFERÊNCIAS

- [1] P. Souza Santos, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol. 1, 2ª Ed., Edgar Blücher, S. Paulo, SP (1992) 35.
- [2] G. Lagaly, *Clay Miner.* **40** (1981) 145.
- [3] A. R. Zandonadi, *Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas brasileiras*, Tese de Doutorado, Instituto de Química da USP, S. Paulo, SP (1972).
- [4] R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, 2nd Ed., McGraw-Hill Book, New York, EUA (1968) 565.
- [5] R. F. Valenzuela Díaz, P. Souza Santos, H. Souza Santos, *Química Industrial* **42** (1992) 33.
- [6] C. F. Gomes, *Argilas: o que são e para que servem*, 1ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal (1988) 160.
- [7] H. H. Murray, *Appl. Clay Sci.* **17** (2000) 207.
- [8] H. S. Ferreira, R. R. Menezes, H. S. Ferreira, A. B. Martins, G. A. Neves, H. C. Ferreira, *Cerâmica* **54** (2008) 77.
- [9] L. V. Amorim, K. V. Farias, J. D. Viana, M. I. R. Barbosa, E. Pereira, K. B. França, H. L. Lira, H. C. Ferreira, *Cerâmica* **51** (2005) 128.
- [10] DNPM, *Anuário Mineral Brasileiro de 2006*, in www.dnpm.gov.br 2006, acesso: 12/12/2007.
- [11] P. Souza Santos, *Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas do distrito de Boa Vista, município de Campina Grande, Paraíba*, Tese de Cátedra, EPUSP, S. Paulo, SP (1968).
- [12] R. H. G. A. Kiminami, H. C. Ferreira, *Cerâmica* **26** (1980) 307.
- [13] R. H. G. A. Kiminami, H. C. Ferreira, *Cerâmica* **27** (1981) 21.
- [14] R. H. G. A. Kiminami, H. C. Ferreira, *Cerâmica* **27** (1981) 225.
- [15] F. R. Valenzuela Díaz, *Estudos em escala de laboratório visando corrigir a viscosidade plástica dilatante de esmectita de cor verde-lodo, de Lages, Distrito de Boa Vista, Campina Grande, PB*, Diss. Mestrado, USP, S. Paulo (1983).
- [16] F. R. Valenzuela Díaz, P. S. Santos, H. C. Ferreira, *Cerâmica* **32** (1986) 319.
- [17] L. V. Amorim, C. M. Gomes, H. L. Lira, K. B. França, H. C. Ferreira, *Mater. Res.* **7**, 4 (2004) 583.
- [18] F. Ayari, E. Srasra, M. Trabelsi-Ayadi, *Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent*, *Desalination* **185**, 1-3 (2005) 391.
- [19] C. V. Iborra, G. Cultrone, P. Cerezo, C. Aguzzi, M. T. Baschini, J. Vallés, A. López-Galindo, *Appl. Clay Sci.* **31**, 3-4 (2006) 272.
- [20] L. M. Calarge, A. Meunier, B. Lanson, M. L. L. Formoso, *Anais Acad. Bras. Ci.* **78**, 3 (2006) 525.
- [21] A. M. M. Carrera, A. F. D. C. Varajão, M. A. Gonçalves, *REM: Rev. Escola de Minas* **61**, 1 (2008) 97.
- [22] ABNT, *Solo - Análise granulométrica - Método de Ensaio, NBR 7181*, Rio de Janeiro, RJ (1984). (*Rec. 12/06/2008, Ac. 18/07/2008*)