

CARACTERIZAÇÃO CRISTALOQUÍMICA PRELIMINAR DE BENTONITAS BRASILEIRAS

João Paulo Pinheiro Porto

Bolsista de Iniciação Científica, Eng. Química, UFRJ.

Isabele Bulhões Aranha

Engenheira Química, M. Sc.

RESUMO

Neste estudo, bentonitas provenientes da Minas Bravo, Campina Grande e Wyoming (Greybull, Wyoming - EUA) foram caracterizadas por análise térmica, espectroscopia de infravermelho e análise química.

A análise térmica mostrou que dois tipos de bentonita de Campina Grande, Chocolate e Verde Lodo,

possuem uma grande quantidade de ferro na sua estrutura, apresentando um comportamento térmico intermediário entre uma montmorilonita e uma nontronita. O espectro de IV mostrou que a bentonita de Wyoming apresenta um alto grau de substituição isomórfica tetraédrica.

1. INTRODUÇÃO

Bentonita é o nome genérico das argilas constituídas essencialmente de minerais do grupo das esmeclitas, independentemente de sua origem ou ocorrência. As esmeclitas possuem como características principais o alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, alta área superficial (até 800 m²/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g e tixotropia. Estas características conferem à bentonita propriedades bastante específicas que têm justificado um grande número de aplicações.

No Brasil, as principais aplicações da bentonita são como aglomerante em areias de fundição, com 45% do consumo total, na pelotização de minério de ferro com 30% do consumo e os outros 25% do consumo estão distribuídos entre a perfuração de poços de petróleo e para captação de água, terra higiênica para gatos, indústria química e farmacêutica, e clarificantes. A

bentonita tem sido ainda empregada em catálise, na remoção de poluentes de água, e em cosméticos.

A produção de bentonita nacional está concentrada na Paraíba. Em 1999, a Paraíba foi responsável por 94,2% da produção de bentonita beneficiada. Atualmente, toda produção da Paraíba encontra-se no município de Boa Vista, enquanto o beneficiamento é feito nos municípios de Boa Vista, Campina Grande, Pocinhos e Soledade.

De acordo com o Sumário Mineral 2000, as reservas brasileiras de bentonita totalizavam 39,3 milhões de toneladas em 1999, das quais 80% são reservas medidas. Deste total, 62% ficavam na Paraíba, 28% em São Paulo e 10% na Bahia, Minas Gerais e Paraná.

A bentonita que ocorre na Paraíba é encontrada numa variedade de cores que levou à denominação dos tipos conhecidos localmente *como chocolate, bofe, chocobofe e verde lodo*. Normalmente, ocorre interestratificação entre membros da família das esmectitas e outros filossilicatos (ilita, clorita e, eventualmente, caolinita).

Embora a literatura referente à caracterização de bentonitas de várias regiões do mundo seja muito ampla, são poucos os trabalhos desenvolvidos com bentonitas brasileiras. Portanto, a caracterização mineralógica das bentonitas brasileiras é fundamental para o entendimento das suas propriedades tecnológicas.

1.1. Estrutura das Esmectitas

Argilas são rochas encontradas na natureza constituídas predominantemente de argilominerais, podendo possuir outros constituintes: minerais não-argilosos, substâncias orgânicas e inorgânicas, cátions adsorvidos e sais solúveis.

Os argilominerais geralmente possuem uma estrutura cristalina complexa, pois além da interestratificação de diversas esmectitas e outros filossilicatos, costumam ocorrer *substituições isomórficas* na rede, provocando uma grande variação na sua composição química.

As esmectitas são filossilicatos e suas características são:

- ?? Unidade estrutural tipo 2:1;
- ?? Carga superficial entre 0,2 e 0,6 por fórmula unitária;
- ?? Apresentam inchamento (afastamento das camadas) quando em presença de água.

A estrutura dos filossilicatos é composta por dois tipos de unidades estruturais: uma folha de tetraedros de sílica, ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base, e uma folha de octaedros de alumina ligados pelas faces laterais.

Neste tipo de estrutura, as folhas de tetraedros de camadas adjacentes mantêm átomos de oxigênio em posições opostas, enfraquecendo a ligação entre as camadas. Existe ainda na superfície das camadas um potencial repulsivo devido à carga gerada pelas substituições isomórficas.

A figura 1 mostra o arranjo estrutural da montmorilonita

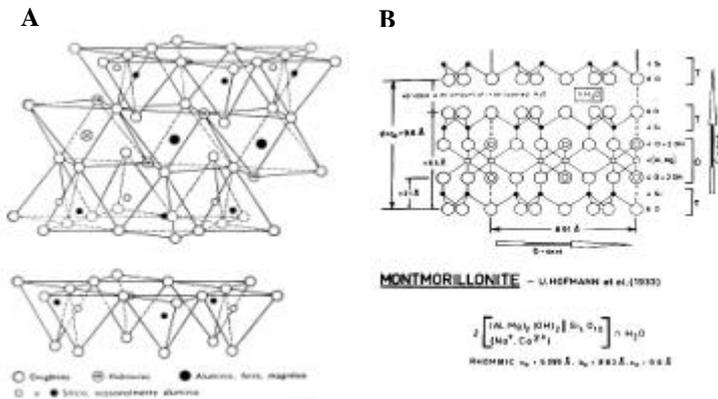


Figura 1 - Esquemas estruturais de uma montmorilonita (filossilicato 2:1 dioctaédrico do grupo das esmectitas) (A: Dana, 1983; B: van der Marel & Beutelspacher, 1976).

A carga superficial e a hidratação dos cátions interplanares contribuem para o aumento da distância entre as camadas quando em presença de água. A esmectita possui uma rede capaz de sofrer expansão, na qual as superfícies

das camadas estão disponíveis para a hidratação e troca de cátions. A Tabela 1 mostra os diferentes tipos de esmectitas e os cátions interplanares predominantes.

Tabela 1 - Cátions Predominantes Em Diferentes Esmectitas.

Tipo de Sítio	Esmectitas				
	Montmorilonita	Dioctaédricas Beidelita	Nontronita	Trioctaédricas Saponita	Hectorita
Interplanar	(Ca, Na, Mg)	(Ca, Na, Mg)	(Ca, Na, Mg)	(Ca, Na, Mg)	(Ca, Na, Mg)
Tetraédrico	4 Si	4 (Si + Al)	4 (Si + Al)	4 (Si + Al)	4 Si
Octaédrico	4 (Al + Mg)	4 Al	4 Fe(III)	6 Mg	6 (Mg + Li)

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi caracterizar os dois tipos de bentonitas, chocolate e verde-lodo, encontradas na região de Campina Grande - PB para identificar suas diferenças mineralógicas e compará-las com a bentonita de Wyoming que, devido a suas excelentes propriedades, é considerada uma referência para uso em fluidos de perfuração, aplicação de interesse maior no contexto onde insere-se este trabalho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Amostras de Bentonita:

- ?? Chocolate - Mina Bravo - Campina Grande - PB
- ?? Bentonita AB-2 (Verde Lodo) - Mina Bravo - Campina Grande - PB
- ?? Na-montmorillonite - Grey Bull - Wyoming - EUA

3.3. Amostragem e quarteamento:

As amostras (? 50 kg) foram cominuídas em britador de mandíbulas DFC Crusher No 2 (Fire Clay Company) até todo material ser classificado abaixo de 1,68 mm em peneirador vibratório Sweco Modelo LS18C33. Realizou-se quarteamento por método de pilha cônica visando à homogeneização e obtenção de alíquotas representativas de 1 kg.

Em seguida, uma alíquota de 1 kg de cada bentonita foi quarteada em pilha cônica, obtendo-se alíquotas de 100 g. Triturou-se uma destas para cada bentonita em moinho IKA Modelo A-10, classificando-se em peneira de 0,105 mm. O material não-passante pela peneira foi triturado em almofariz até que passasse por esta. As amostras com tamanho de partícula menor que 0,105 mm foram utilizadas para Análise Química (AQ), Infravermelho (IV) e Análise Termogravimétrica (ATD) e Termogravimétrica (ATG).

3.4. Análise Química:

Foi utilizada a Fluorescência de raios X (FRX) para a determinação do teor de Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 e TiO_2 após fusão com tetraborato de lítio.

3.6. Espectroscopia no Infravermelho:

O preparo das amostras para análise de infravermelho foi feito utilizando-se fracionamento por sedimentação, através do qual foram obtidas três frações: uma fração Grossa (com tamanho de partícula maior que 37 μ m); uma fração Intermediária (entre 2,5 e 37 μ m) e uma fração Fina (tamanho de partícula menor que 2,5 μ m). A amostra total e as frações foram analisadas em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier modelo Bomem Hartmann & Braun série MB por refletância difusa, a 100 scans/s e a uma resolução de 4 cm^{-1} , numa concentração de 10% em KBr.

3.7. Análise Termogravimétrica e Termogravimétrica:

Para a avaliação do comportamento térmico utilizou-se Analisador Térmico Diferencial e Termogravimétrico simultâneo modelo SDT 2960 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min até 1200°C, em atmosfera de N_2 com vazão de 100 mL/min, e utilizando-se como material de referência a alumina.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise Química

As bentonitas apresentaram composição química similar, com algumas flutuações Tabela 2:

Tabela 2 - Análise Química de bentonitas (* Dados da literatura)

Chocolate Bravo			
Al ₂ O ₃ (%)	20.50	15.80	18.10
CaO (%)	0.43	0.63	0.40
Fe ₂ O ₃ (%)	9.20	10.40	3.50
K ₂ O (%)	1.30	0.42	0.10
MgO (%)	2.3	2.8	1.7
Na ₂ O (%)	0.45	0.75	2.30
P ₂ O ₅ (%)	0.05	0.23	n. disponível
SiO ₂ (%)	53.6	54.3	61.4
TiO ₂ (%)	1.2	0.8	0.2
MnO (%)	0.04	0.01	n. disponível
Perda ao Fogo (%)	10,03	12,68	4.4
Total (%)	99,1	98.8	n. disponível

De acordo com os dados, verifica-se uma quantidade bem maior de ferro nas bentonitas brasileiras, quando comparadas com a americana, enquanto esta possui mais silício que aquelas. A bentonita de Wyoming apresentou teor de sódio cinco vezes maior que a verde-lodo e três vezes maior que a chocolate. As bentonitas brasileiras apresentaram uma quantidade maior de potássio que a de Wyoming, a chocolate um fator de dez e a Verde-Lodo de quatro. Quanto ao alumínio a Verde-Lodo apresentou o maior percentual e a Chocolate o menor.

Contudo, a análise química não representa seguramente a composição da esmectita, pois, por se tratar de amostras naturais, estas podem estar associadas a outros minerais, tais como, illita e caolinita, como já citado anteriormente.

4.2. Análise Térmica

De uma forma geral, as bentonitas analisadas apresentaram comportamentos térmicos similares (Figuras 2, 3 e 4). A Tabela 3 mostra as temperaturas das principais transições.

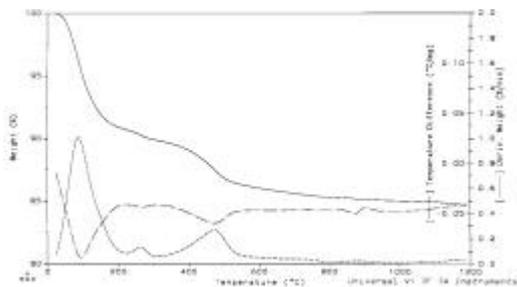


Figura 2 - ATD-ATG da bentonita Chocolate

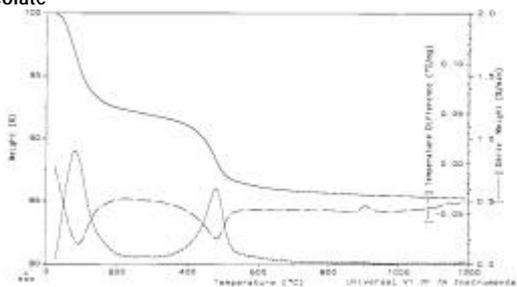


Figura 3 - ATD-ATG da bentonite Verde Lodo

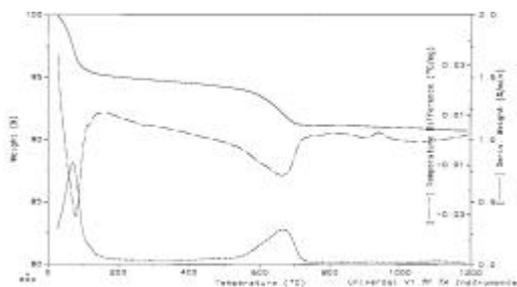


Figura 4 - ATD-ATG da bentonite do Wyoming

Tabela 3 - Dados extraídos dos espectros de ATD

Bentonita	Endotermas (°C)				Exoterma(°C)
Chocolate	95	265	475	870	900
Verde-Lodo	90	?	480	870	905
Wyoming	75	?	670	905	940

Pela análise dos termogramas pode-se identificar genericamente cinco regiões:

Endoterma I (abaixo 100 °C) - Perda de água de hidratação

Endoterma II (próxima a 250°C) - Desidroxilação de óxi-hidróxidos ferro

Endoterma III (entre 450 e 700°C) - Desidroxilação da esmectita

Endoterma IV (entre 850 e 905°C) - Colapso da estrutura

Exoterma I (entre 900 e 940°C) - Formação de fases cristalinas

A tabela 4 mostra as temperaturas típicas de desidroxilação de esmectitas. Comparando-se as temperaturas de transição das amostras analisadas com as da tabela 4 pode-se afirmar que as bentonitas Verde-Lodo e Chocolate têm grande quantidade de ferro em sítio octaédrico (temperaturas de desidroxilação próximas às da nontronita) e a Wyoming deve conter grande quantidade de alumínio nestes sítios. Desta forma, em função da análise térmica, as amostras Verde Lodo e Chocolate podem ser montmorilonitas muito ricas em ferro ou nontronitas, condizente com os altos teores de ferro encontrados na análise química.

A endoterma a 265°C, associada a uma pequena perda de massa, na bentonita Chocolate, indica que parte do ferro presente nesta amostra está sob forma de oxi-hidróxido de ferro.

Tabela 4 - Temperaturas típicas de desidroxilação de esmectitas

Esmectita	Cátion octaédrico	Temperatura de desidroxilação (°C)
Saponita	Mg	800-900
Nontronita	Fe	400-550
Montmorilonita	Al e pouco Mg	? 700
Beidelita	Al	Entre nontronita e montmorilonita

4.3 Infravermelho

Comparando-se o espectro da amostra total com os das frações, observa-se que o fracionamento permitiu uma melhor identificação dos sinais na região de baixo número de onda (Figura 3). Foi observado na fração intermediária da amostra Verde-Lodo uma quantidade significativa de esmectita e a presença de caolinita, identificada pelos picos em 3695, 1940 e 1825 cm^{-1} , mostrando que não foi possível uma separação completa devido à proximidade de tamanho de partícula destas. Como se esperava, nem esmectita, nem caolinita foram encontradas, em quantidades significativas, nas frações grossas.

A Figura 4 mostra os espectros da fração fina das três amostras analisadas. Os espectros podem ser divididos em quatro regiões distintas:

?? Região de 400 - 800 cm^{-1}

Região onde podem ser observadas as deformações angulares (Si-O-M) das ligações nos tetraedros. Fornece informações sobre ocorrências de substituições isomórficas tetraédricas.

Observou-se nesta região, para a bentonita Chocolate, um pico em 514 cm^{-1} referente a frequência de vibração da ligação Si-O-Al, na qual o silício pertence ao sítio tetraédrico e o alumínio ao sítio octaédrico.

?? Região de 900 - 1115 cm^{-1}

Nesta região foram identificadas as frequências de vibração angular da hidroxila ligada a alumínio no sítio octaédrico (Al-OH-Al, em 914 - 930 cm^{-1}), e as deformações axiais da ligação Si-O da rede, fora do plano (1010-1030 cm^{-1}) e no plano (1095-1110 cm^{-1}). Foi observado, exclusivamente para bentonita Wyoming, um pico intenso em 790 cm^{-1} , referente a frequência de vibração da ligação Si-O-Al, evidenciando a significativa substituição de silício por alumínio nos tetraedros.

?? Região de 1620 - 1650 cm^{-1}

Esta região está relacionada com a deformação angular da água de hidratação. Os picos observados ocorreram em 1635, 1639 e 1641 cm^{-1} para as bentonitas Verde-Lodo, Chocolate e Wyoming, respectivamente.

?? Região de 3400 - 3750 cm^{-1}

?? Observou-se para as três amostras um pico largo referente à deformação axial da água de hidratação na faixa de 3415- 3445

cm^{-1} , e na faixa $3620\text{-}3630\text{ cm}^{-1}$ um pico mais definido referente a deformação axial de hidroxila estrutural. Nesta região também ocorrem as vibrações de estiramento das ligações nos octaedros, porém estas não foram observadas devido ao alargamento do sinal de água de hidratação.

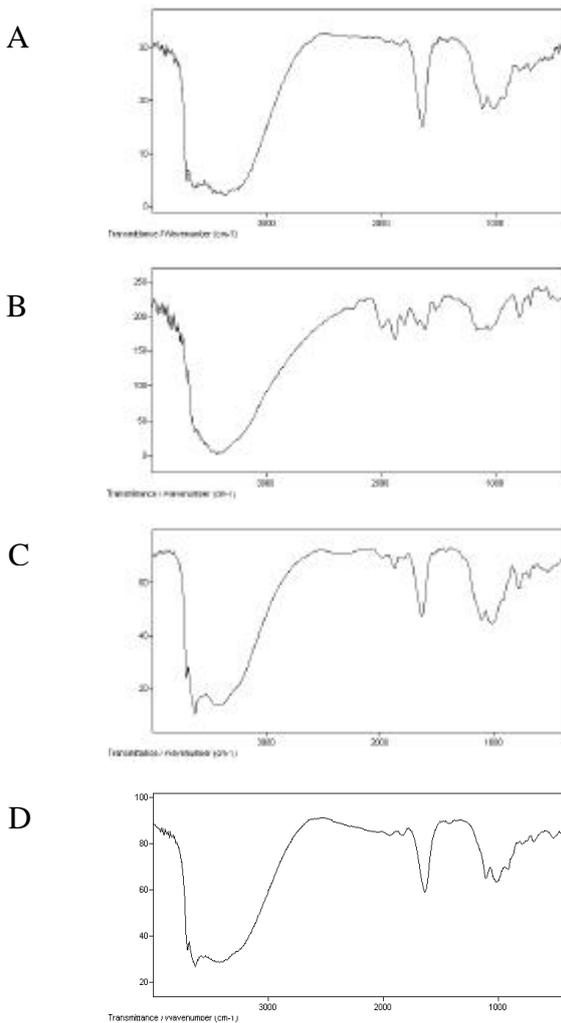


Figura 3 - Espectros de infravermelho da Bentonita Verde-Iodo: A) Total; B) Fração Grossa; C) Fração Intermediária; D) Fração Fina

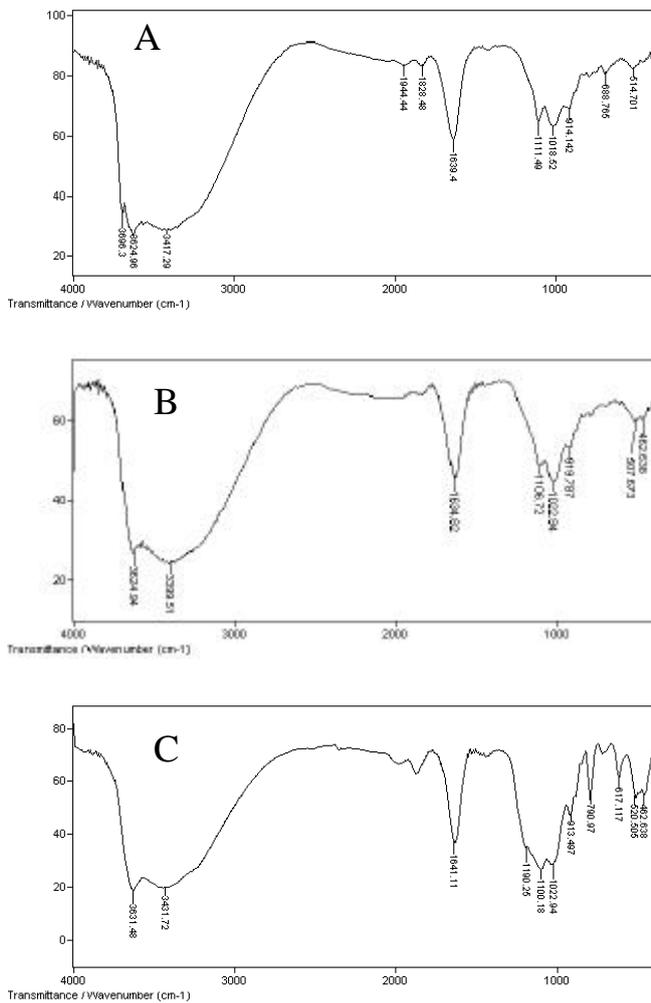


Figura 4 - Espectros de infravermelho das Frações finas das Bentonitas: A) Verde-Iodo; B) Chocolate; C) Wyoming

5. CONCLUSÕES

As bentonitas Chocolate e Verde-Lodo apresentaram composição química muito semelhante e estas diferenciam-se da de Wyoming, principalmente por apresentarem maiores teores de ferro e potássio, e menores teores de sódio e silício.

A análise térmica mostrou que as bentonitas brasileiras possuem maior teor de ferro na estrutura que a americana, contudo uma parte do ferro encontrado na Chocolate esta sob a forma de oxi-hidróxidos de ferro.

Atráves de Análise Química e da Análise Térmica pode-se dizer que as esmectitas que constituem as bentonitas brasileiras são montmorilonitas ricas em ferro ou nontronitas.

As amostras chocolate e verde-lodo possuem espectros de IV, quanto ao assinalamento e a forma dos picos, bastante semelhantes. Porém foi identificado apenas na amostra Verde-Lodo a presença de caolinita.

Uma importante diferença entre as bentonitas brasileiras e a de Wyoming, verificada através dos espectros de IV, foi a banda 790cm^{-1} que caracteriza a intensa substituição de silício por alumínio nos sítios tetraédricos na bentonita Wyoming.

6. BIBLIOGRAFIA

TODOR, D. N. (1976) "Thermal Analysis of Minerals", Abacus Press.

MACKENZIE, R. C. "The Differential Thermal Investigation of Clays", Mineralogical Society.

VAN DER MAREL, H.W. e BEUTELSPACHER, H. (1976) "Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures". Amsterdam Elsevier. 396p.

VAN OLPHEN, H. e FRIPIAT, J.J. "Data Handbook for Clay Materials and other Non-Metallic Minerals". Oxford: Pergamon Press, 1979.346p.

CHOURABI, B. e FRIPIAT, J.J. (1981) "Determination of tetrahedral substitutions and interlayer surface heterogeneity from vibrational spectra of Ammonium in Smectites". Clays and Clay Minerals . vol.29 . p:260-268 .

- LEGODI, M.A., WAAL, D. de, POTGIETER, J. H. e POTGIETER, S.S. (2001) "Rapid Determination of CaCO₃ in Mixtures Utilising FT-IR Spectroscopy" . Minerals Engineering . Technical Note . vol.14 . p:1107-1111 .
- CALVET, R. e PROST, R. (1970) "Cation Migration into Empty Octahedral Sites and Surface Properties of Clays" . Clays and Clay Minerals . vol.19 . p:175-186 .
- SHEWRING, N. I. E, JONES T. G. J., MAITLAND, G e YARWOOD, J. Fourir (1995) "Transform Infrared Spectroscopyc Techniques to Investigate Surface Hydration Process on Bentonite" . Journal of Colloids Interface Science . 176 . p:308-317 .
- SRASRA, E., BERGAYA, F. e FRIPIAT, J. J. (1994) "Infrared Spectroscopy of Tetrahedral and Octahedral Substitutions in na Interstratified Illite-Smectite Clay" . Clays and Clay Minerals . vol. 42 . nº 3 . p: 237-241 .
- FARMER, V. C. (1968) "Infrared Spectroscopy in Clay Mineral Studies" . Clay Minerals . vol.7 . p: 373 - 387 .
- OLIVEIRA, C. H. de e ARANHA, I. B. (2001) "Avaliação Preliminar de Técnicas para Caracterização de Bentonitas" . CETEM . Rio de Janeiro .
- PEREIRA, Eliezer Braz (2001) "Análise da Adequação do Mercado Produtor de Barita e de Bentonita" . Fundação de Apoio ao Desenvolvimento da Universidade Federal de Pernambuco . Pernambuco.
- STUBICAN, V. e RUSTUM, R. (1961) "Isomorphous substitution and infra-red spectra of the layer silicates" The American Mineralogist, Vol.46, p.32-51.
- WILSON, M.J. (1994) "" Clay Meneralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods". Champman & Hall . Primeira Edição . Oxford . 367p.
- MOORE, D.M. e REYNOLDS JR, R. C. (1989)"X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals". Oxford University Press . Oxford . 332p.