

BENTONITAS DO BRASIL, CARACTERÍSTICAS E USOS

Guillermo Ruperto Martin Cortes, Fábio José Esper; Mauricio Carrara; Janice Maria Zacharias.

Centro Universitário Estácio de São Paulo
germac@usp.br

Resumo: Bentonita é o nome mais conhecido que se dá, comercialmente, a montmorilonita, argila do grupo das esmectitas que classificam entre os denominados minerais industriais, grande conjunto de minerais não-metálicos de amplo espectro de aplicação industrial. Em conjunto as esmectitas constituem um grupo de argilas abundantes no mundo, cujos principais produtores são os Estados Unidos e onde Brasil ocupa o sexto lugar mundial por seu volume de produção. As reservas minerais de esmectitas no Brasil se encontram distribuídas nos principais estados do País. Paraíba, pela concentração de reservas e de empresas extratoras responde pelo 88% do total da produção brasileira de bentonitas. De maneira geral, há dois tipos de bentonitas, as que incham em água ou sódicas e as que não incham em água ou policatiônicas cálcicas. Até hoje não foram encontradas bentonitas sódicas no Brasil, mas, as policatiônicas cálcicas com frequência, após estudos de caracterização podem ser modificadas quimicamente e transformadas em sódicas para aproveitar as mesmas em aplicações industriais que se beneficiam desse tipo sódico das bentonitas. Esses dois tipos de bentonitas por sua vez participam ativamente como material recorrente em muitas aplicações industriais por causa das suas propriedades tecnológicas naturais. Seja na produção de cama-de-gato; fluidos de perfuração para poços de exploração e/ou exploração de petróleo; na moldagem metalúrgica; na elaboração de membranas, geotexteis e mantas impermeabilizantes para aterros sanitários. No mundo da nanotecnologia as bentonitas tem ainda mais aplicações devido a se constituir como os materiais naturais com menor tamanho de partícula e por isso participam na elaboração de argilas organofílicas para compósitos e nanocompósitos, membranas moleculares, clarificação de licores; na indústria farmacêutica na produção de nano - cápsulas para remédios medicinais; na indústria de cosméticos; na produção de tintes e vernizes e em muitos outros usos que fariam dessa lista uma relação interminável. O presente trabalho trata, sem exaurir o tema, sobre as bentonitas brasileiras, suas características principais e alguns dos usos em aplicação ou estudo.

Palavras-chave: Bentonitas do Brasil, Grupo das Esmectitas, Características e aplicações industriais das bentonitas.

INTRODUÇÃO

O termo bentonita foi acunhado nos Estados Unidos, por ter sido encontradas, na região de Fort Benton (por isso o nome comercial de bentonitas), Estado de Wyoming, aquelas argilas que em presença de água aumentam de volume e apresentavam textura parecida ao sabão.

Bentonitas são argilas constituídas essencialmente por argilominerais esmectíticos, classificados como filossilicatos de alumínio, absorventes, constituídos geralmente por montmorillonita, cuja fórmula geral é $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ cujas propriedades são ditadas pelos argilominerais esmectíticos constituintes. (Cutrim et al., 2015) Há dois tipos de bentonitas: as que incham em água denominadas também de bentonitas sódicas, e as que não incham, também conhecidas como bentonitas policatiônicas ou cálcicas. Geralmente a origem das bentonitas vincula-se ao produto da alteração causado pelo intemperismo das cinzas ou lavas vulcânicas de composição basáltica em presença de água. As sódicas se formam em águas marinhas e as policatiônicas em águas lacustres ou de soluções hidrotermais provenientes de intrusões ígneas (Valenzuela-Díaz, 1994), (Martín-Cortés, 2010). Até a atualidade, no Brasil somente se conhecem as do tipo policatiônicas cálcicas. Não há reportes da existência de depósitos de bentonitas sódicas no Brasil. Os argilominerais que compõem o Grupo das Esmectitas são: montmorillonita, beidellite, nontronite, volconscoite, saponita, hectorite e sauconite. (Cutrim et al., 2015).

As reservas mundiais de bentonitas deixaram de serem estimadas desde 2011 pois devido a serem enormes, muitos países não prestam informações confiáveis sobre as mesmas. As reservas lavráveis de bentonitas do Brasil superam os 31 Milhões de toneladas estando localizadas nos estados de Paraná, Paraíba, São Paulo e Bahia. Mas, as reservas geológicas brasileiras em 2011 ultrapassaram os 110 Mt, somente no Estado da Paraíba há 14,8 Mt. São conhecidos depósitos e manifestações minerais de bentonitas em outros estados da nação brasileira como Santa Catarina e Rio Grande do Norte por exemplo.

Curiosamente, a pesar da ampla distribuição geográfica das bentonitas brasileiras e da enorme extensão do território do Brasil, há uma série de aspectos geológicos coincidentes entre as jazidas e manifestações conhecidas como: a presença de um horizonte superior de calcedônia (SiO_2) de aproximadamente 30 cm de espessura, a cor dos tipos tecnológicos naturais de bentonitas e o ordenamento vertical da disposição das camadas desses tipos naturais. Isso tem sido constatado pelos autores deste trabalho tanto nos depósitos do Nordeste quanto nos depósitos de bentonitas dos Estados de São Paulo, Paraná e Santa Catarina.

A produção mundial de bentonitas supera os dez milhões de toneladas por ano, dos quais Estados Unidos produz quase o 50%, sendo o primeiro produtor mundial seguido por Turquia, Grécia, México Alemanha e Brasil, embora o volume de produção de importantes produtores como Reino Unido e China não esteja disponível nas estatísticas mundiais.

Graças à capacidade de intercâmbio catiônico das montmorilonitas, as do tipo policatiônico podem ser modificadas ou transformadas a sódicas em processo químico por adição de barrilha (Na_2CO_3) cuja ação cede Na^{+2} , em substituição de outro cation como Ca^{+2} na camada intermediária da estrutura da argila 2:1. Embora outras substâncias com Na possam ser utilizadas com igual fim, até hoje a barrilha é a substância mais eficaz para esse processo. Assim, as bentonitas cálcicas após modificadas por Na, incham em água de forma similar ao das sódicas naturais. (Cutrim et al., 2015). Essas bentonitas agora sódicas podem, por sua vez, ser utilizadas como tais ou serem transformadas em argilas organofílicas através de procedimentos químicos que são comentados em outra seção deste trabalho.

Os usos aos que se destinam as bentonitas e seus produtos de modificação são inumeráveis, porém entre os principais se podem citar a produção de pett-liter ou cama-de-gato, controlador de viscosidade das lamas de perfuração dos poços de petróleo e outros minerais, a produção de minério de ferro para siderurgias, na moldagem metalúrgica, na produção de mantas geotexteis para impermeabilização de aterros sanitários e outros, na obtenção de membranas moleculares para a produção alternativa de energia, na produção de novos tipos de nanocompósitos polímeros/argilas, na filtração e clarificação de licores, na indústria farmacêutica produzindo nano - cápsulas para remédios medicinais, e muitos outros usos.

Objetivo Geral. Apresentar as bentonitas brasileiras de maneira geral, suas propriedades tecnológicas e sua possível aplicação nos principais ramos da indústria brasileira.

MATERIAIS E MÉTODOS

As bentonitas estudadas neste trabalho são provenientes da região de Campina Grande, no Estado da Paraíba, Brasil. As amostras foram recebidas in natura. A origem das argilas bentoníticas de Boa Vista e outras encontradas nas proximidades do Município de Campina Grande, Paraíba, são o produto de alteração de rochas de composição básica como lavas basálticas e diabásio que foram submetidas a lixiviação produzida pela ação de soluções hidrotermais resultantes de intrusões posteriores de granitos que ocorrem nas proximidades, resultando na formação de argilas bentoníticas. As

amostras in natura foram modificadas por Na usando barrilha (Na_2CO_3) para produzir bentonitas Na (sódicas). As amostras foram estudadas segundo: Umidade, Inchamento de Foster, Difração de Raios X, Espectrofotometria na Região do Infravermelho, Capacidade de troca de cátions - CTC, cátions trocáveis - CT, e Fluorescência de Raios-X. Depois a bentonita Na foi modificada a Organofílica por procedimento próprio dos autores, por via seca em temperatura controlada e foi ensaiada em DRX e no ensaio de Foster em vários solventes.

RESULTADOS

Umidade (% de H_2O): As bentonitas in natura apresentam conteúdo variável de umidade dependendo da estação do ano em que lavradas. Assim, argilas extraídas na época de chuvas alcançam até 15% de H_2O , já depois de extraídas e modificadas por Na sua umidade diminui a <0,3% de H_2O . Então, Umidade é um indicador que apenas orienta os procedimentos iniciais para o tratamento das bentonitas.

Capacidade de Troca de Cátions / Cátions Trocáveis –CTC/CT. Os resultados de CTC das amostras foi: a bentonita in natura 110 meq/100 g argila. O da Bentonita Na foi 93 meq/100 g de argila. Os resultados de CT se apresentam na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 Cátions trocáveis (meq/100g de argila)

Amostra	Ca^{+2}	Mg^{+2}	Na^+	K^+	Al^{+3}	Σ
In Natura	47,9	19,5	25,4	10,6	1,7	105,1
Bentonita Na	35,2	17,2	34,3	7,3	-----	94,0

A argila in natura é capaz de trocar até 110 unidades de massa de cátions por cada 100 gramas de argila seca, depois de modificada por Na diminui para 93. A tabela dos cátions trocáveis mostra quais são os cátions disponíveis para a troca na amostra in natura, a modificada por Na mostra o crescimento desse cation; daí a possibilidade de transformar essas bentonitas cálcicas policatiônicas da Paraíba em bentonitas sódicas que incham em água e que são susceptíveis de serem utilizadas na produção de lamas de perfuração úteis para poços de petróleo e gás.

Fluorescência de Raios X - FRX. Os resultados da FRX mostram a composição química fundamental das bentonitas estudadas da Paraíba e se mostram na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 Composição química das argilas estudadas

Bentonita	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	PF
In Natura	59,53	16,42	9,77	0,03	2,94	0,84	0,57	0,37	1,04	0,13	8,4
Na	59,64	15,27	8,38	0,05	2,87	2,29	2,31	0,05	0,90	0,08	7,8

A caracterização da composição química da bentonita in natura mostra o predomínio do Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca e Ti sobre o Na, confirmando o caráter policatiônico destas bentonitas brasileiras. Já a modificada por Na mostra o crescimento da presença desse cation na argila.

Distribuição Granulométrica.

Os resultados da análise da distribuição granulométrica das bentonitas da Paraíba estudadas se mostram na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 Análise da distribuição granulométrica de bentonita da Paraíba

Peneira	Bentonita In Natura m = 100,0 g			Bentonita Na m = 100,0 g		
	Peso (g)	% T	% Ac	Peso (g)	% T	% Ac
>200#	90,50	90,47	90,47	12,92	12,92	12,92
<200# e >270#	3,22	03,22	93,69	18,58	18,57	31,49
<270# e >325#	02,59	02,59	96,28	39,40	39,39	70,88
<325# (Fundo)	03,44	03,44	99,72	28,44	28,43	99,31
Abaixo de 200#		09,25			86,39	

m = massa inicial média das alíquotas
% T = Porcentagem Total
% Ac = Porcentagem Acumulada
>200# = retido na 200# (0,074 mm)

<200# e >270# = passante na 200# e retido na 270# (0,053 mm)
<270# e <325# = passante na 270# e retido na 325# (0,044 mm)
<325# = passante na malha 325#

Os resultados obtidos mostram a concentração da finura dos grãos componentes das bentonitas da região da Paraíba o que condiz com sua posição de controlador da viscosidade nas lamaz de perfuração.

Difração de Raios X. As figuras 1 e 2 mostram os difratogramas da Bentonita in natura e da sua modificação a Bentonita Na.

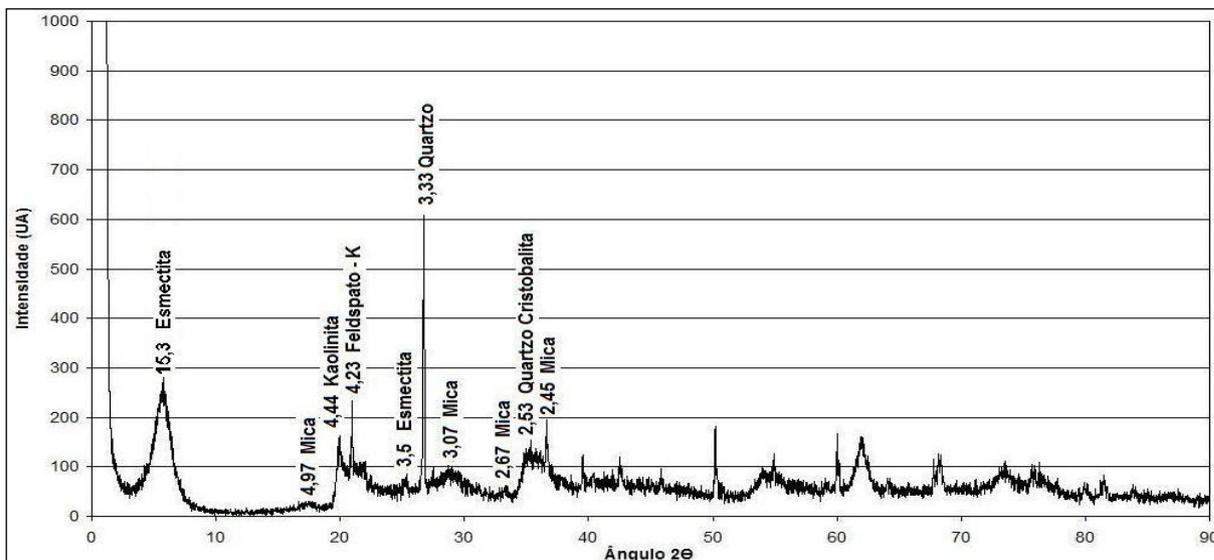


Fig. 1 Difratograma da bentonita in natura

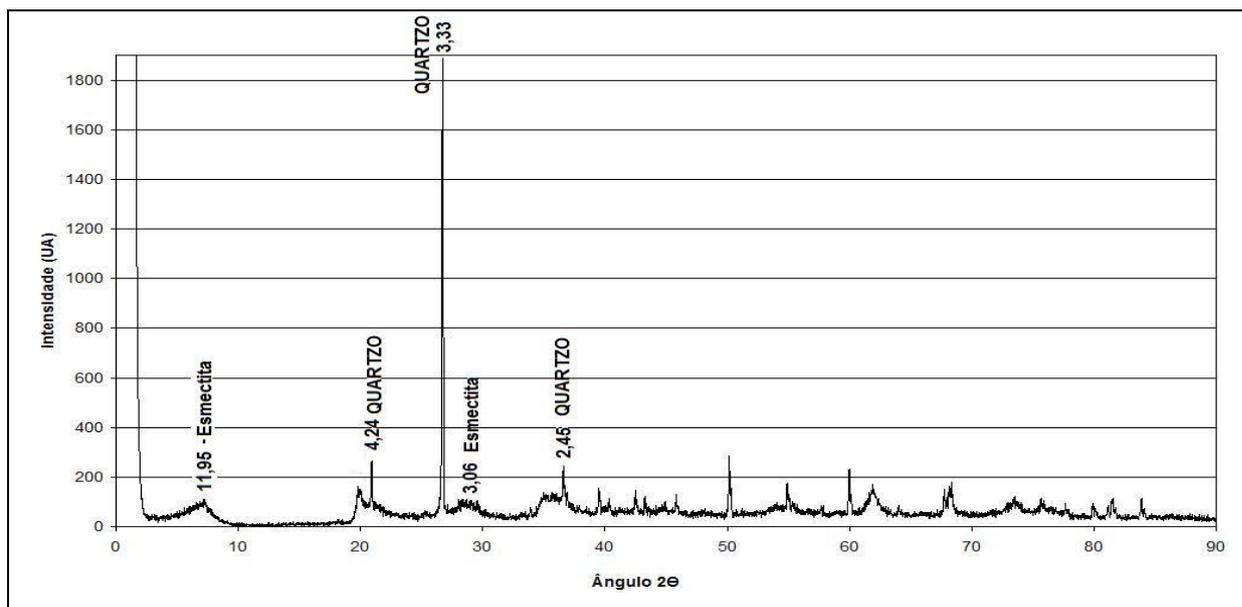


Fig. 2 Difratoograma da bentonita modificada por Na.

Os picos característicos das esmectitas em 4 – 5 graus aparecem em ambas curvas mostrando que a pesar da modificação por Na, a estrutura da bentonita se mantém. As bentonitas in natura, e Na, apresentaram distâncias interlamelares na faixa encontrada para argilas esmectíticas.

Inchamento de Foster. Preparou-se alíquota de 1,00 g da amostra in natura a ser ensaiada. Em uma proveta de 100 mL se colocaram 100,0 mL de água destilada. A argila da alíquota foi adicionada aos poucos na proveta até a total adição da alíquota na proveta. Registrou-se o inchamento inicial em mL/g. Finalmente às 24 horas era feito novo registro.

A argila in natura inchou até 7 mL/g argila e depois de modificada por Na inchou até 13 mL/g.

Espectroscopia na Região do Infravermelho. A Fig. 3 a seguir mostra os resultados de IV nas amostras In Natura e na Bentonita Na.

A figura 3 a seguir apresenta os resultados da argila in natura e os da bentonita Na. De acordo com Bala et al., (2000) e Zhang et al., (2003) os picos que se encontram na faixa de 3600 – 3630 cm^{-1} indicam a presença de ligação O-H. Já as bandas nas faixas de 930 – 800 cm^{-1} , 630 cm^{-1} são características das camadas octaédricas, ligações Al-O e ligações Si-O, respectivamente. Estes picos e bandas também estão presentes na amostra sem tratamento o que mostra claramente que a estrutura, das mesmas, foi mantida. O par de bandas nas faixas de 2850 – 2930 cm^{-1} (2843 – 2927 na figura) são referentes à presença do grupo CH₂ e o grupo CH₃.

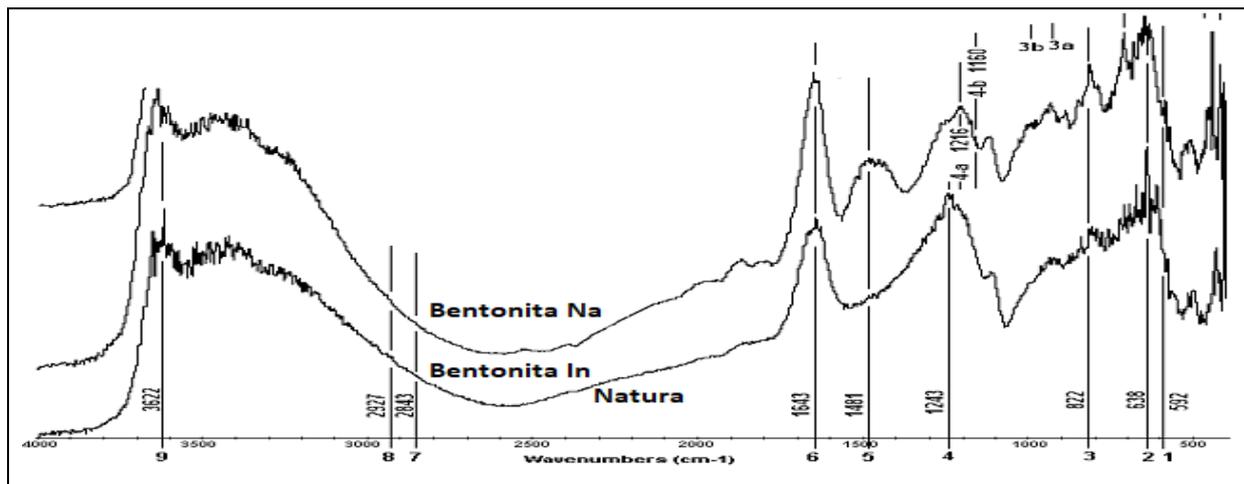


Fig. 3 Curvas de IV nas amostras de Bentonita In Natura e na Na.

Ensaio com a Argila Organofílica

Ensaio de Foster em diversos solventes orgânicos. A tabela 4 mostra os resultados do ensaio de Foster da argila organofílica produzida a partir da Bentonita Na.

Tabela 4 Ensaio de Foster em vários solventes orgânicos

Solvente	Argila organofílica produzida a partir de Bentonita Na com o Quaternário Cloreto de Alquil-Trimetil-Amônio	
	Vi (mL)	Vf (mL)
Água	4,0	4,0
Querosene	3,5	5,0
Álcool Metílico	6,0	7,0
Acetona	8,0	8,0
Óleo de Soja	5,0	5,0
Tolueno	11,0	11,0
MMA	11,0	11,0

Vi (mL) – Volume inicial em mililitros – Vf (mL) – Volume final em mililitros

Os maiores inchamentos foram obtidos em acetona, metacrilato de amônio (MMA) e Tolueno.

Difração de Raios X. A Fig. 4 a seguir mostra o difratograma da Argila Organofílica produzida.

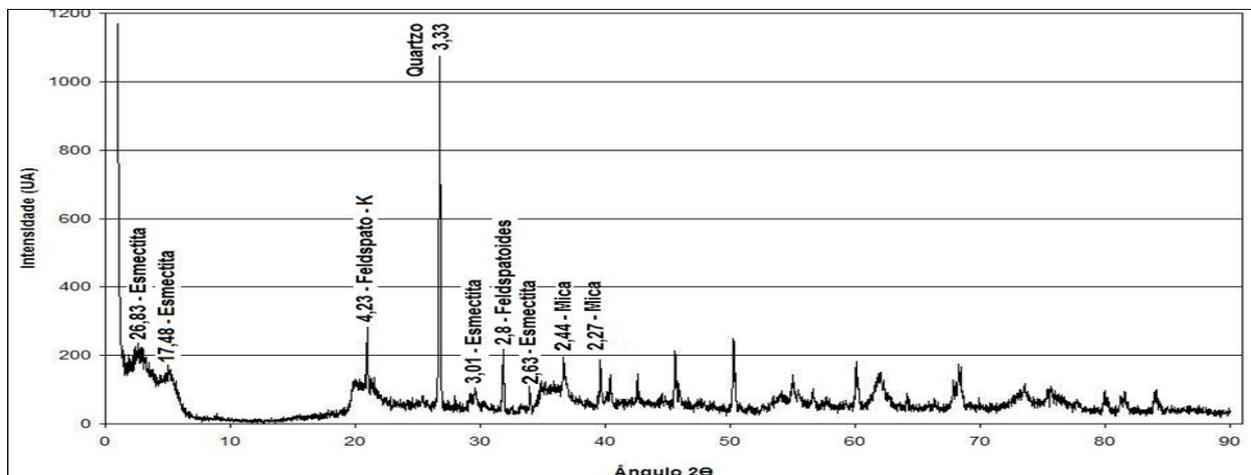


Fig. 4 Difratograma da Argila organofílica produzida.

A argila organofílica produzida teve a sua distância interlamelar aumentada para 17,5 Å e 26,8 Å (os dois picos indicam possíveis posicionamentos diferentes do sal com relação à superfície do argilomineral). Os aumentos de distância interlamelar indicam esfoliação, ou seja, que houve intercalação dos sais quaternários de amônio entre as lamelas dos argilominerais.

A esfoliação obtida nas argilas organofílicas resulta adequada para sua aplicação à obtenção de novos materiais nanocompósitos de polímeros / argilas organofílicas que podem substituir materiais tradicionais como o negro-de-fumo na produção de produtos vulcanizados de borracha como demonstrado em Martín-Cortés et al. (2010) no 19no. Congresso CBCIMAT de Campos de Jordão.

CONCLUSÕES

- Foram mostradas e caracterizadas as bentonitas da Paraíba.
- Os ensaios realizados, tanto as bentonitas in natura, quanto as Sódicas e Organofílicas destacaram as propriedades dessas argilas e suas possíveis utilizações na economia industrial.

Agradecimentos

Departamento de pesquisa e produtividade da Universidade Estácio de Sá.

Referencias Bibliográficas

- Bala P., Samataray B, K., Sristava, S. K. Synthesis and Characterization of a Na – montmorillonite alkylammonium intercalation compounds. Material Research Bulletin. V-35, p. 1717 – 1724. 2000
- Cortés, G. R. M., Silva, A. A., Pereira, K. R. O., Esper, F. J., Santana, L. N.L., Hennies, W. T., Valenzuela-Díaz, F. R. Technology characterization of Organo-clays obtained from Bentonites of the State of Paraíba. Materials Science Forum. v.660-661, p.1124 - 1129, 2010.
- Cutrim, A. A.; Martín-Cortés, G. R., Valenzuela-Díaz, F. R. BENTONITAS DA PARAÍBA. 1ª. Edição. Editora INTERCIÊNCIA. 2015. Rio de Janeiro. P. 200.
- Martín-Cortés, G. R.; Silva, A. A.; Esper, F. J.; Hennies, W. T., Valenzuela-Díaz, F. R. NAOB® - NANOCOMPÓSITOS ARGILA ORGANOFÍLICA/BORRACHA. In 19no. CBCIMAT Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Campos de Jordão, SP. 2010.
- Valenzuela-Díaz, F. R. Preparação, a Nível de Laboratório, de algumas Argilas Esmeclíticas Organofílicas. Tese de Doutorado Apresentada ao Depto. Eng. Química - Esc. Politécnica - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
- ZHANG W. A., CHEN D. Z., XU H. Y., SHEN X. F., FANG Y. E. Influence of four different types of organophilic clay under morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the γ -X Ray irradiation technique. European Polymer Journal. V-39 p. 2323 – 2328. 2008.