



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS



DISSERTAÇÃO DO MESTRADO

Neyber Fádio Cavalcanti Nascimento

**REOLOGIA DE ARGILAS BENTONÍICAS DO ESTADO DA PARAÍBA
ADITIVADAS COM MgO PARA USO EM TINTAS BASE ÁGUA**

Campina Grande – PB

2016

Neyber Fádio Cavalcanti Nascimento

**REOLOGIA DE ARGILAS BENTONÍICAS DO ESTADO DA PARAÍBA
ADITIVADAS COM MgO PARA USO EM TINTAS BASE ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira

Co-orientador: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

N244r

Nascimento, Neyber Fádio Cavalcanti.

Reologia de argilas Bentoníticas do estado da Paraíba aditivadas com MgO para uso em tintas base água / Neyber Fádio Cavalcanti Nascimento. – Campina Grande-PB, 2016.
60. il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)
– Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.

"Orientação: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira, Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves".

Referências.

1. Bentonitas. 2. Na₂CO₃. 3. MgO. 4. Reologia. 5. Tintas. I. Ferreira, Heber Carlos. II. Neves, Gelmires de Araújo. III. Título.

CDU 679.861(043.3)

VITAE DO CANDIDATO

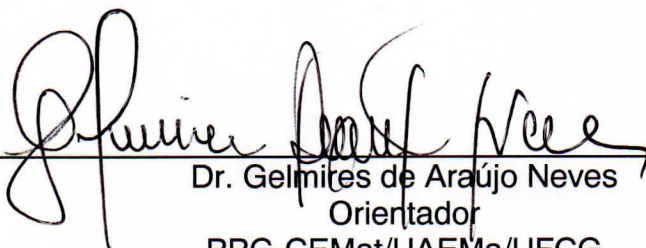
- Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, 2013.

NEYBER FÁDIO CAVALCANTI NASCIMENTO

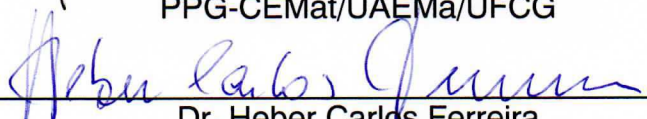
**REOLOGIA DE ARGILAS BENTONICAS DO ESTADO DA PARAÍBA
ADITIVADAS COM MgO PARA USO EM TINTAS BASE AGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

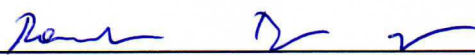
Aprovado em: 27/02/2016



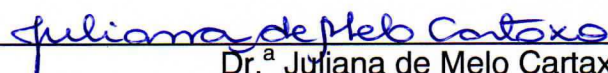
Dr. Gelmires de Araújo Neves
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Heber Carlos Ferreira
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.ª Juliana de Melo Cartaxo
Examinadora Externa
UAEMa/UFCG

AGRADECIMENTOS

Sou muito grato a Deus, por todo o seu cuidado, por me proporcionar muitas bênçãos, em todos os campos de minha vida vejo como o Senhor tem sido misericordioso e amoroso. Todas as coisas que tenho foram proporcionadas pelo Altíssimo.

Sou muito grato à Demostenes Pereira do Nascimento, Maria da Anunciação Cavalcanti Nascimento e Rebecca Stéfani de Freitas Brito Cavalcanti, respectivamente pai, mãe e esposa. Exemplos de vida, guardo-os no mais íntimo de meu coração, pois minhas conquistas são deles também.

Sou muito grato à Núcia de Fátima Cavalcanti Nascimento, grande irmã. Toda a educação que tenho hoje devo a ela, que me sustentou por muito tempo e com carinho dedicou anos da vida dela à minha pessoa.

Sou muito grato aos professores Heber, Gelmires, Reginaldo, Lisiane, Suédina, Laura e tantos outros que foram grandes incentivadores na vida acadêmica. Eu continuamente me espelhei em cada um de vocês para me tornar o profissional que sou hoje.

Marcos, Rafaella, Juliana, Ygor, foi maravilhoso ter conhecido cada um de vocês. Ninguém consegue vencer só. Obrigado por todo o apoio em um dos momentos mais difíceis que já vivi.

Por último, ressalto: graças a Deus por todas as coisas, sem Ele nada somos. Muitos outros estiveram comigo e contribuíram, mas assim como minha família, carrego o melhor de cada um comigo.

RESUMO

Devido a suas propriedades reológicas, uma grande quantidade de bentonitas são empregadas como aditivos para tintas como agentes espessantes, estabilizadores e antisedimentantes. Este trabalho teve por objetivo avaliar os efeitos da ativação individual e conjunta por Na_2CO_3 e MgO nas propriedades reológicas de argilas bentoníticas policatiônicas do estado da Paraíba visando o uso das mesmas como agentes espessantes de tintas de base água. Foram utilizadas argilas bentoníticas policatiônicas do estado da Paraíba das ocorrências de Boa Vista e Cubati, denominadas de Chocolate Boa Vista (CH BV) e Chocolate Campos Novos (CH CN), respectivamente. A caracterização física, química e mineralógica das amostras foi realizada pelos seguintes métodos: análise granulométrica (AG), fluorescência de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), capacidade de troca de cátions (CTC), área específica (AE), análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG). Os percentuais dos aditivos Na_2CO_3 e MgO foram de 0,0%, 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%, 3,0% e 4,0% quando utilizados de forma individual e de 0,5%, 1,0%, 1,5% de MgO e 0,5%, 1,0%, 1,5% de Na_2CO_3 associados de modo que todas as combinações fossem analisadas. Os resultados obtidos foram comparados com as especificações API e ISO de bentonitas para uso em tintas base água. A ativação apenas com MgO não proporcionou maiores valores de viscosidade às suspensões bentoníticas estudadas. A ativação apenas com Na_2CO_3 , na forma sólida, e com ambos aditivos aumentou a viscosidade das dispersões bentoníticas com argila CH BV e foram observados comportamentos reológicos do tipo pseudoplástico com tensão de escoamento e tixotrópico. Verificou-se também que as argilas CH BV e CH CN, com ambos aditivos, apresentaram comportamentos pseudoplástico com tensão de escoamento e tixotrópico. Conclui-se que as bentonitas CH BV e CH CN podem ser utilizadas como espessantes de tintas de base água.

Palavras-chave: bentonitas, Na_2CO_3 , MgO , reologia, tintas.

ABSTRACT

Due to its rheological properties, a large amount of bentonites are used as additives for paints as thickeners, stabilizers and anti-settling. This study aimed to evaluate the effects of individual and joint activation Na_2CO_3 and MgO in the rheological properties of polycationic bentonite clays of the Paraíba state aimed at using them as thickeners for water-based paints. Polycationic clays were used bentonite state of Paraíba occurrences of Boa Vista and Cubati, called Chocolate Boa Vista (CH BV) and Chocolate Campos Novos (CH CN), respectively. The physical, chemical and mineralogical samples was performed by the following methods: Particle size analysis (GA), X-ray fluorescence (XDE), X-ray diffraction (XRD), capacity of cation exchange (CEC), specific area (SA), differential thermal analysis (DTA) and thermal gravimetric analysis (TGA). The percentages of MgO and additives Na_2CO_3 were 0.0%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 3.0% and 4.0% when used individually, and 0.5%, 1.0%, 1.5% MgO and 0.5%, 1.0%, 1.5% Na_2CO_3 associated so that all combinations were analyzed. The results obtained were compared with API bentonite and ISO specifications for use in water based paints. Activation only with MgO did not provide higher viscosity values for bentonite suspensions studied. Activation only with Na_2CO_3 , in solid form, and with both additives increased the viscosity of bentonite clay dispersions with CH BV and were observed rheological behavior of the pseudoplastic type with yield stress and thixotropic. It was also found that the clays CH BV and CH CN with both additives, presented pseudoplastic behavior with yield stress and thixotropic. It follows that the bentonite and CH CN CH BV can be used as thickeners in water based paints.

Keywords: bentonite, Na_2CO_3 , MgO , rheology, paints.

S. Paulo, 14 de Outubro de 2015

Referência: 1978

Título: Avaliação de argilas bentoníticas policationicas do estado da Paraíba com aditivos para aplicação em perfuração de poços de petróleo e tintas à base de água

(Evaluation of polycationic bentonite clays from Paraíba State with additives for application in oil drilling and water-based paints)

Autores: B. M. A. Brito, J. M. Cartaxo, N. F. C. Nascimento, H. C. Ferreira, G. A. Neves, R. R. Menezes

Recebido..02/09/2015..Revisado..02/10/2015..08/10/2015..Aceito..14/10/2015..

Este artigo foi **aceito** para publicação. Após edição do texto, será programado para um dos próximos números da revista **Cerâmica**.

Agradecemos a colaboração

Atenciosamente

R. Muccillo
Editor
Cerâmica

EDITORES ASSOCIADOS

Dr. J. A. Rodrigues Depto. de Engenharia de Materiais - DEMa Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar, C. P. 676 S. Carlos, SP 13565-905 josear@power.ufscar.br	Dr. J. A. Varela Instituto de Química - IQ Universidade Estadual Paulista - UNESP C. P. 355 Araraquara, SP 14.800-900 varela@iq.unesp.br	Dr. A. E. Martinelli Departamento de Química - DQ Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Campus Lagoa Nova s/n Natal, RN 59072-970 aemart@uol.com.br
---	---	--

Conselho de Editores (Editorial Board)

E. A. T. Berg - UEPG - PR	J. N. F. Holanda - UENF - RJ	D. P. F. de Souza - UFSCar - SP
C. P. Bergmann - UFRGS - RS	R. H. G. A. Kiminami - UFSCar - SP	W. L. Vasconcelos - UFMG - MG
C. E. Borsa - U. Tuiuti - PR	D. M. A. Melo - UFRN - RN	C. M. F. Vieira - UENF - RJ
A. H. A. Bressiani - IPEN - SP	E. N. S. Muccillo - IPEN - SP	E. D. Zanotto - DEMa - UFSCar - SP
J. C. Bressiani - IPEN - SP	R. M. Nascimento - UFRN - RN	
J. A. Eiras - UFSCar - SP	M. C. S. Nóbrega - UFRJ - RJ	J. L. Baptista - Univ. de Aveiro - Portugal
D. Gouvêa - USP - SP	V. C. Pandolfelli - UFSCar - SP	R. C. Bradt - U. Alabama - USA
J. N. F. Holanda - UENF - RJ	J. O. A. Paschoal - IPEN - SP	J. B. Carda - U. Castellón - Spain
D. Hotza - UFSC - SC	S. A. Pianaro - UEPG - PR	M. S. Castro - U. Mar del Plata - Argentina
R. G. H. A. Kiminami - UFSCar - SP	S. H. Pulcinelli - UNESP - SP	J. F. Fernandez - ICV-CSIC - Spain
P. Kiyohara - USP - SP	W. de Souza Resende - IBAR - SP	P. Greil - F-Alexander-U. Erlangen - Germany
F. A. Lameiras - CDTN - MG	H. G. Riella - UFSC - SC	A. M. Segadães - Univ. de Aveiro - Portugal
E. R. Leite - UFSCar - SP	C. V. Santilli - UNESP - SP	A. Sin - Pirelli Labs - Italy
L. H. Leme Louro - IME - RJ	M. Sekler - IPT - SP	M. C. Steil - U. Lille - France
E. Longo - UFSCar - SP	C. R. M. Silva - CTA - SP	E. Traversa - NIMS, Tsukuba - Japan
		M. Velez - U. Missouri-Rolla - USA

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação esquemática da estrutura de esmectitas.	18
Figura 2- Modos de associação de partículas em suspensões argilosas: (a) dispersas, (b) face-face, (c) face-aresta e (d) aresta-aresta	21
Figura 3- Curvas tensão versus taxa de cisalhamento de fluidos não Newtonianos dependentes do tempo	24
Figura 4- Fluxograma da produção de tintas base água.	26
Figura 5- Adição de um agente reológico impede o escorrimento de tintas	27
Figura 6- Distribuição do tamanho de partícula das argilas bentoníticas (a) CH BV e (b) CH CN.....	32
Figura 7- Difractogramas das bentonitas (a) CH BV e (b) CH CN.	35
Figura 8- ATD e TG das argilas bentoníticas (a) CH BV e (b) CH CN.	37
Figura 9- VA da bentonita CH BV aditivada com (a) MgO, (b) Na ₂ CO ₃ e(c) ambos aditivos.	39
Figura 10- VA da bentonita CH CN aditivada com (a) MgO, (b) Na ₂ CO ₃ e (c) ambos aditivos.	40
Figura 11- Variação de pH bentonita CH BV aditivada com (a) MgO, (b) Na ₂ CO ₃ e (c) com ambos aditivos.	41
Figura 12- Variação de pH bentonita CH CN aditivada com (a) MgO, (b) Na ₂ CO ₃ e (c) com ambos aditivos.	42
Figura 13- Curvas de comportamento reológico de dispersões bentoníticas com (a) 3%, (b) 5% e (c) 6% da argila CH BV ativada com Na ₂ CO ₃	44
Figura 14- Curvas de comportamento reológico de dispersões bentoníticas com 3% da argila CH BV com a) 0.5% de MgO, b) 1.0% de MgO e c) 1.5% de MgO combinado com Na ₂ CO ₃	46
Figura 15- Curvas de comportamento reológico de dispersões bentoníticas com 4% da argila CH BV com a) 0.5% de MgO, b) 1.0% de MgO e c) 1.5% de MgO combinado com Na ₂ CO ₃	48

Figura 16- Curvas de comportamento reológico de dispersões bentoníticas com 5% da argila CH BV com a) 0.5% de MgO, b) 1.0% de MgO e c) 1.5% de MgO combinado com Na ₂ CO ₃	50
Figura 17- Curvas de comportamento reológico de dispersões bentoníticas com 6% da argila CH BV com a) 0.5% de MgO, b) 1.0% de MgO e c) 1.5% de MgO combinado com Na ₂ CO ₃	52
Figura 18- Comportamento reológico da dispersão bentonítica 6% CH CN-1.5% MgO-1.5% Na ₂ CO ₃	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Aplicações tradicionais de bentonitas.....	19
Tabela 2- Relações velocidades e taxas de cisalhamento do viscosímetro Fann 35 A	31
Tabela 3- Composição granulométrica das argilas bentoníticas CH BV e CH CN	33
Tabela 4- Composição química das argilas bentoníticas CH BV e CH CN.	34
Tabela 5- CTC e área específica das argilas bentoníticas CH BV e CH CN.	36

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	17
	2.1 Bentonitas	17
	2.2 Ativações inorgânicas de argilas bentoníticas	20
	2.3. Comportamento reológico de suspensões	22
	2.4 Tintas e correlatos.....	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
	3.1 Materiais	28
	3.2 Metodologia.....	28
	3.2.1 Preparação das amostras	28
	3.2.2 Caracterização das amostras	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5	CONCLUSÕES.....	54
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

1 INTRODUÇÃO

O nome bentonita está associado a argilas plásticas encontradas em Fort Benton, Wyoming, Estados Unidos. A capacidade de aumentar várias vezes seu próprio volume na presença de umidade caracteriza estes tipos de argilas, compostas por argilominerais esmectíticos. Na prática, as argilas bentoníticas contém também outros argilominerais como caulinita, illita, clorita e matérias primas não plásticas a exemplo do quartzo, feldspato e calcita (Souza Santos, 1989; Amorim *et al.*, 2004; Abdou *et al.*, 2013).

Grande parte das utilizações tecnológicas de bentonitas está relacionada com as reações que acontecem nos espaçamentos basais dos argilominerais, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} são comumente hidratáveis e trocáveis (Ruiz-Hitzky *et al.*, 2006; Karakaş *et al.*, 2011). Segundo Lebedenko e Plée (1988), o conteúdo de Na^+ é o parâmetro mais importante para melhoria de propriedades reológicas de bentonitas e íons Mg^{2+} proporcionam maior resistência gel. Estruturas gelificadas são caracterizadas por grandes flocos contínuos ligados por cadeias de partículas floculadas e canais de fluido contínuo. As propriedades das suspensões e o respectivo cisalhamento aplicado determinam quando as estruturas tenham atingido os seus arranjos de equilíbrio. Após todas as partículas e todos os flocos serem incorporados numa estrutura de gel única e volumosa, forças atrativas interpartículas de grande intensidade continuam a densificar a estrutura proporcionando o fluxo do fluido por dentro dos canais formados (Dinger, 2010).

A modificação de bentonita com materiais orgânicos e inorgânicos convertem-na em uma estrutura gelificada que proporciona seu uso como viscosificante de fluidos de perfuração de poços e agente espessante de tintas de base água. Indústrias europeias ativam bentonitas policatiônicas de qualidade inferior com carbonato de sódio (Na_2CO_3) para otimização de propriedades reológicas de dispersões com 2% a 4% em massa de argila. Alguns estudos relatam sobre viscosificantes para fluidos de perfuração e espessantes para tintas de base aquosa obtidos por meio da ativação conjunta por Na_2CO_3 e óxido de magnésio (MgO) de bentonitas policatiônicas. As propriedades adequadas foram conseguidas com 1,5% de MgO , com significativo aumento da viscosidade das dispersões (Lebedenko e Plée (1988); Karagüzel *et al.*, 2010; Karakaş *et al.*, 2011).

O estado da Paraíba é o maior fornecedor nacional de esmectitas policatiônicas e sódicas. Os jazimentos situados em Boa Vista, por outro lado, apresentam sinais de exaustão. Como resultado de pesquisas de novas ocorrências foram descobertos jazimentos no município de Cubati e mais recentemente no município de Sossego, objeto de diversos estudos em andamento. A incessante busca por novos depósitos decorre da grande importância industrial das esmectitas sendo de domínio público que essas argilas apresentam mais usos industriais que todos os outros tipos de argilas reunidas.

Este trabalho teve por objetivo avaliar os efeitos da ativação individual e conjunta por Na_2CO_3 e MgO nas propriedades reológicas de argilas bentoníticas policatiônicas do estado da Paraíba visando o uso das mesmas como agentes espessantes de tintas de base água.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Bentonitas

O termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos, EUA. Essa argila apresenta a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade. Em 1897, Knight reportou que desde 1888 William Taylor comercializava uma argila peculiar encontrada em Fort Benton, Wyoming, EUA e propôs a denominação de taylorite, sugerindo em seguida “bentonita”, uma vez que a primeira denominação já era utilizada. Os depósitos de Wyoming e Dakota do Sul, também nos EUA, são caracterizados por argilas bentoníticas sódicas, que apresentam no estado natural o fenômeno de inchar na presença de água (Darley e Gray, 1988).

Segundo Souza e Santos (1992), bentonitas são argilas resultantes da decomposição de cinzas vulcânicas em ambientes alcalinos com circulação restrita de água, ricas em sódio. As argilas bentoníticas são compostas predominantemente por argilominerais do grupo das esmectitas. Os argilominerais esmectíticos ocorrem como partículas extremamente finas da ordem de 0,5µm ou menos (Sánchez *et al.*, 1997; Murray, Haydn H., 2006).

Esmectitas são filossilicatos 2:1, Figura 1, compostos por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas. Tanto nas folhas octaédricas como nas tetraédricas acontecem substituições que resultam em um desequilíbrio de cargas – alumínio substitui o silício nas folhas tetraédricas e íons ferro e magnésio substituem o alumínio nas folhas octaédricas, totalizando uma carga total negativa entre 0,4 e 1,2 por célula unitária. Esta deficiência é compensada por cátions trocáveis adsorvidos entre as folhas e suas respectivas arestas, tais como lítio, sódio, cálcio, magnésio, ferro, alumínio. A fórmula teórica é $(OH)_4Si_8Al_4O_{20}.nH_2O$ e a composição teórica é 66,7% de SiO_2 , 28,3% de Al_2O_3 e 5% de H_2O (Murray, 2000; Brigatti e Galan, 2006).

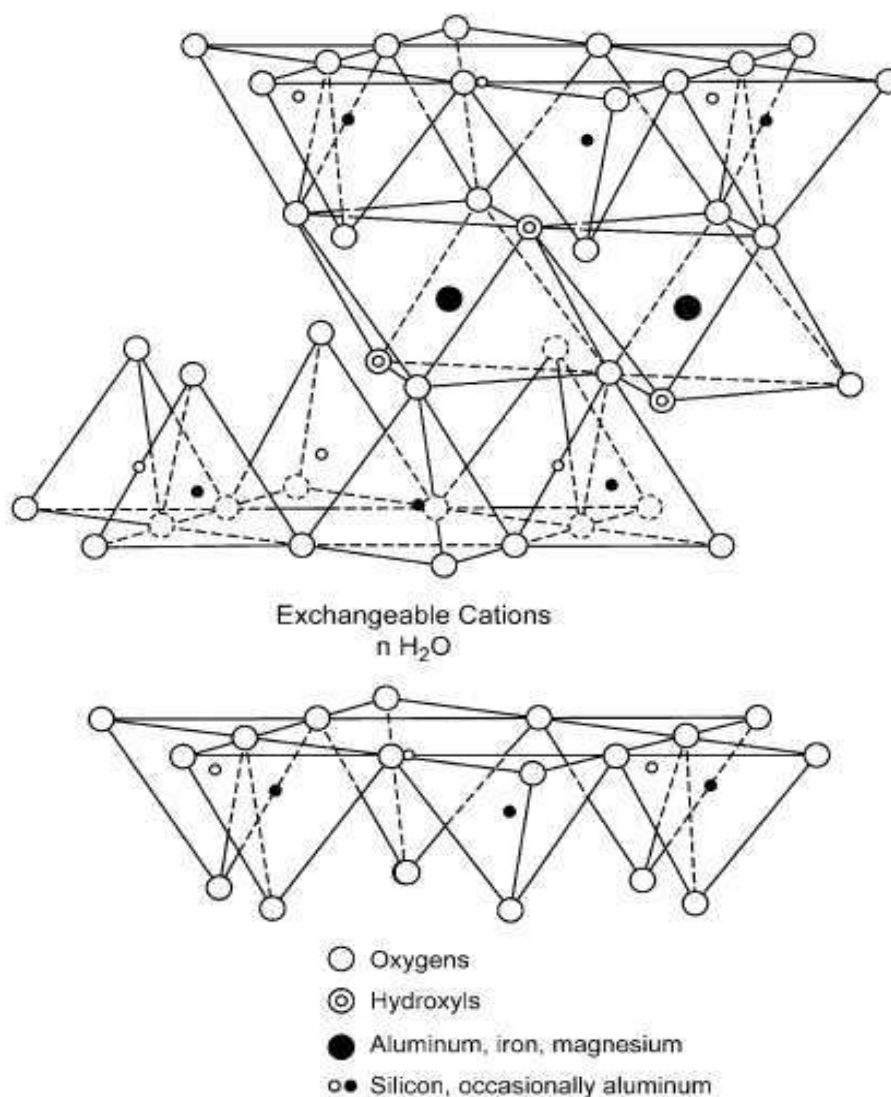


Figura 1- Representação esquemática da estrutura de esmectitas (Murray, Haydn H, 2006).

As cargas resultantes das substituições nas camadas, o tamanho de partículas muito fino, os flocos finos, a alta capacidade de troca de cátions e o resultado da elevada área superficial nas propriedades físicas e químicas determinam a grande variedade de aplicações industriais de bentonitas, sendo as mais importantes apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Aplicações tradicionais de bentonitas

Fluidos de perfuração	Tintas	Fármacos
Ligantes de fundição	Veículos agrícolas	Dessecantes
Pelotização de minérios	Selantes	Catalisadores
Ligantes de alimentos	Adesivos	Cosméticos
Argila de branqueamento	Estabilizadores de emulsões	Absorvedoras em caixas de gato

Fonte:Murray (2000).

Segundo Souza e Santos (1992), Murray (2000) e Silva e Ferreira (2008), destacam-se os seguintes usos industriais associados a argilas bentoníticas como aditivos reológicos: aditivos antisedimentantes e espessantes de tintas e vernizes, agentes de suspensão para fertilizantes e inseticidas, agentes tixotrópicos de fluidos, diluentes para inseticidas, agentes gelificantes de cosméticos e fármacos, estabilizantes de solos e fertilizantes, etc. A maior parte das utilizações tecnológicas de esmectitas estão relacionadas com as reações que acontecem no espaço interlamelar (Brigatti e Galan, 2006).

Normalmente, as bentonitas apresentam três modos de hidratação, dependentes do pH: hidratação intercamada (de superfícies internas) das partículas primárias de argilominerais; hidratação contínua relacionada a uma adsorção ilimitada de água sobre as superfícies internas e externas e condensação capilar de água livre nos microporos (Brigatti e Galan, 2006). A espessura das camadas de água entre as folhas das esmectitas está relacionada com o cátion trocável presente. Nas bentonitas sódicas, a camada de água é cerca de 2,5Å. Argilas bentoníticas cálcicas possuem duas camadas de água que totalizam cerca de 4,2 a 4,5Å (Murray, Haydn H., 2006).

Os principais fatores que afetam a hidratação intercalar de esmectitas são a energia de hidratação do cátion intercamada, polarização de moléculas de água por cátions intercamadas, variação dos potenciais de superfície eletrostáticos, atividade da água e o tamanho e a morfologia das partículas de esmectita.

Em bentonitas sódicas, cada íon Na^+ é rodeado por cinco moléculas de água. Na montmorilonita, o íon Na^+ está localizado sobre a cavidade hexagonal da camada octaédrica onde acontecem as substituições de Mg^{2+} por Al^{3+} . A água mostra uma

forte preferência para a formação de uma rede ligada à hidrogênios intermoleculares, enquanto que as ligações de hidrogênio na superfície das partículas de argila são fracas e de curta duração. A localização das substituições isomórficas nas camadas é um fator importante que afeta a hidratação das bentonitas. Em camadas eletricamente neutras, os átomos de oxigênio basais atuam como uma base fraca de Lewis (doador de elétrons) formando ligações fracas de hidrogênio com as moléculas de água. Quando ocorre uma substituição isomórfica, os átomos de oxigênio basais têm um excesso de carga negativa e suas capacidades de doar elétrons aumentam.

2.2 Ativações inorgânicas de argilas bentoníticas

Os mecanismos que regulam a ativação de bentonitas são apresentados comumente como troca e/ou adsorção de íons bem como as interações entre partículas. A modificação de bentonitas com materiais orgânicos ou inorgânicos promove a formação de estruturas gel, ideal para utilização destas argilas como agente tixotrópico de tintas de base água. Alguns materiais inorgânicos podem ser utilizados para melhorar a propriedade de gelificação de argilas (Karagüzel *et al.*, 2010; Karakaş *et al.*, 2011; Cinku *et al.*, 2014).

Os diferentes modos de associação de partículas argilosas em suspensões são face-face, aresta-aresta e face-aresta, este último modo levando a formação de uma estrutura tridimensional mais conhecida por “castelo de cartas”. A Figura 2 mostra os modos de associação acima descritos (Benna *et al.*, 1999).

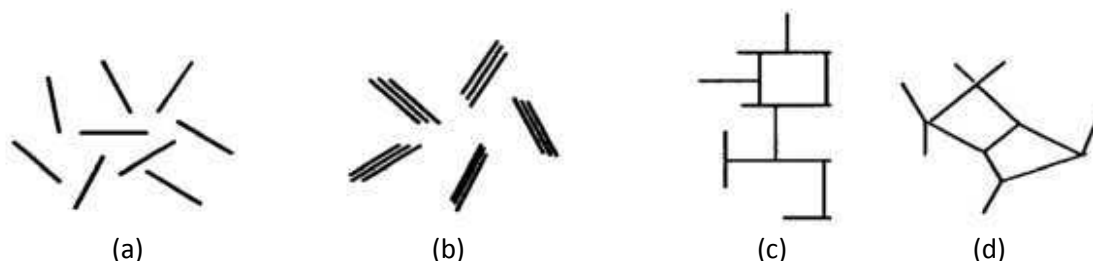


Figura 2- Modos de associação de partículas em suspensões argilosas: (a) dispersas, (b) face-face, (c) face-aresta e (d) aresta-aresta (Luckham e Rossi, 1999).

As argilas bentoníticas policatiônicas, quando ativadas com Na_2CO_3 , incham na presença de água, aumentando várias vezes seu volume inicial. Isto é possível porque a presença de sódio (Na^+) como cátion trocável predominante permite a adsorção de várias moléculas de água, aumentando a distância interplanar entre as camadas, separando as partículas de argilas umas das outras. A fim de aumentar a viscosidade e melhorar o comportamento tixotrópico de suspensões bentoníticas, Na_2CO_3 , NaOH e o controverso $\text{Mg}(\text{OH})_2$ são adicionados às mesmas (Lagaly *et al.*, 1981; Alther, 1986; Barbosa *et al.*, 2007).

Durante a ativação por Na_2CO_3 , grande parte dos íons de cálcio intercamadas é precipitado na forma de CaCO_3 . Como os íons cálcio ainda estão presentes no sistema quando a bentonita é dispersa em água, o grau de delaminação não é o ideal, e as propriedades coloidais dependem da quantidade de sódio adicionado. O grau de tixotropia avaliado em regime laminar (histerese das curvas de escoamento) atinge um máximo em função da quantidade de Na_2CO_3 adicionado. O valor de rendimento também aumenta para um máximo a uma adição ótima de sódio (Harvey e Lagaly, 2006).

Souza Santos (1989) e Ferreira *et al.* (1972), avaliaram o comportamento reológico de bentonitas nacionais como agente tixotrópico de fluidos de perfuração base água. Foram propostos diferentes ensaios de troca por sódio das bentonitas policatiônicas, mas com poucos resultados satisfatórios. Posteriormente foram pesquisadas sistemáticas de troca de cátions incluindo tratamentos térmicos de

forma a melhorar os coeficientes de difusão diminuindo o tempo de cura e melhorando sua eficiência (Lira, 1988; Valenzuela Díaz *et al.*, 1993a).

O processo de produção típico do MgO é o tratamento térmico (calcinação) de minerais como $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 e também $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A temperatura de calcinação afeta diretamente a reatividade do MgO, por isso as aplicações industriais são bastante variadas. Alguns materiais como argilas com estruturas gelificadas podem ser utilizados em tintas, adesivos e fluidos de perfuração. Aditivos inorgânicos podem ser utilizados para melhorar a propriedade de gelificação da argila (Cinku *et al.*, 2014).

Considerando que as propriedades gelificantes melhoram em uma faixa de pH exceto o neutro, interações face-aresta são características de pH ácido, enquanto que interações repulsivas de longo alcance são típicas de pH alcalino. Cátions do tipo MOH^+ (MgOH^+ , MnOH^+ e PbOH^+) proporcionam cargas positivas às arestas por adsorção específica de MOH^+ (Karagüzel *et al.*, 2010).

Karakaş *et al.* (2011) avaliaram o efeito da ativação de bentonita sódica de Wyoming com MgO como aditivo para tintas de base água. Conforme o estudo, a fluidez e estabilidade da bentonita foram otimizadas pela adição de MgO, sendo o teor ideal de 1,5% em relação à massa de argila. Karagüzel *et al.* (2010), relatou que suspensões de bentonitas ficaram mais espessas e conseqüentemente mais viscosas após ativá-las com MgO para aplicação como fluidos de perfuração, mas também ressaltou que, para bentonitas cálcicas, é necessária uma ativação inicial com Na_2CO_3 .

2.3. Gelificação e tixotropia

Quando presentes em baixas concentrações as suspensões bentoníticas formam suspensões com propriedades newtonianas. Ao serem atribuídas forças hidrodinâmicas e ao passo que a concentração de bentonita aumenta, as interações entre as partículas induzem a suspensão um comportamento não newtoniano (Christidis, 2006). Um fluido não newtoniano é aquele cuja curva de fluxo é não linear ou não passa pela origem, isto é, quando a VA não é constante a uma dada temperatura e pressão, mas depende de condições como geometria de fluxo e taxa de cisalhamento (Chhabra e Richardson, 2011).

Devido à suas propriedades reológicas, tais como a tixotropia, uma grande quantidade de bentonitas são utilizadas como fluidos de perfuração e aditivos para tintas. Tixotropia consiste, basicamente, na diminuição da viscosidade com o tempo de determinado fluido submetido a taxas de cisalhamento elevadas e, ao interromper a agitação, o mesmo fluido recuperar a viscosidade inicial. De forma simplificada, a tixotropia corresponde a uma transformação sol-gel reversível isotérmica. Segundo Harvey e Lagaly (2006), o grau de tixotropia (histerese das curvas de fluxo) atinge um máximo em função da quantidade de sódio adicionado (Souza Santos, 1989; Mewis e Wagner, 2009; Kaufhold *et al.*, 2013).

Reologias tixotrópicas são típicas de suspensões pseudoplásticas que exibem comportamento de gelificação. Quando o cisalhamento é aplicado à uma suspensão tixotrópica, as estruturas gelificadas desmembradas e a VA diminui. Quando o cisalhamento é interrompido e a suspensão volta ao estado de repouso, o fenômeno de gelificação reconstrói as estruturas ao longo da suspensão e a VA aumenta novamente (Dinger, 2002).

Quando uma suspensão gelificada é cisalhada, um balanço dinâmico ocorre entre a gelificação que constrói a estrutura e aumenta a viscosidade, e as condições de cisalhamento que rompem a estrutura gel e diminuem a viscosidade. A gelificação prossegue a uma taxa que é controlada pelas propriedades dos componentes da suspensão (concentração e tipo de aditivo, estado de floculação/defloculação, espaços interpartículas, etc.). A taxa de decomposição do gel é controlada pela taxa de cisalhamento imposta (Dinger, 2002).

Taxas de cisalhamento elevadas vão destruir mais as estruturas gel e as suspensões vão então exibir baixos valores de VA. Quando a VA já não diminui com novos aumentos da taxa de cisalhamento, isto é um indicativo que toda a estrutura gelificada foi destruída. Sob tais condições, as partículas ficam dispersas na suspensão, não mais como pequenos flocos remanescentes da estrutura gel. Quando as condições de cisalhamento são reduzidas, a gelificação novamente vai proporcionar a formação dos flocos e estruturas 3-D (Dinger, 2002).

Quando a gelificação ocorre em uma suspensão, os fenômenos de construção de gel não podem ser interrompidos simplesmente pela taxa de cisalhamento imposta, mas a gelificação pode ser vencida por altas taxas de cisalhamento. Condições de cisalhamento elevadas podem destruir as estruturas gel mais rápido que os fenômenos de construí-las. Quando a intensidade de

cisalhamento decresce, o fenômeno de gelificação será mais uma vez evidente com o aumento da VA (Dinger, 2002).

A VA de alguns fluidos aumenta com o tempo e, assim, estes fluidos exibem comportamento reopético (em baixas taxas de cisalhamento) ou antitixotrópico (em altas taxas de cisalhamento). A antitixotropia é um fenômeno reológico caracterizado pelo aumento da VA em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante. Os efeitos de histerese são observados na Figura 3, sendo a curva tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento invertida se comparada a um material tixotrópico (Oliveira *et al.*, 2000; Chhabra e Richardson, 2011).

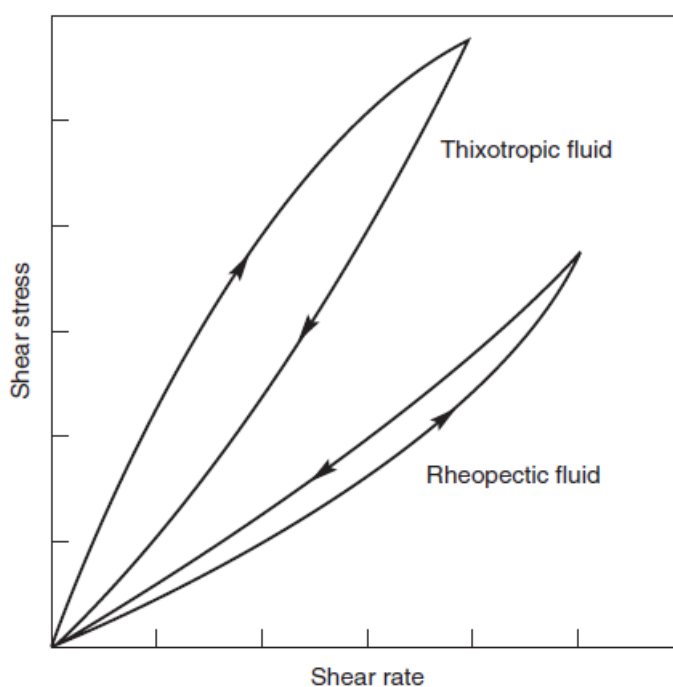


Figura 3- Curvas tensão versus taxa de cisalhamento de fluidos não Newtonianos dependentes do tempo (Chhabra e Richardson, 2011).

Karakas *et al.* (2011), avaliaram o efeito da ativação de bentonita sódica de Wyoming com MgO verificando que todas as suspensões de bentonitas renderam comportamento de fluido pseudoplástico, isto é, os seus valores de VA diminuiram com o aumento da taxa de cisalhamento e do tempo, indicando também comportamento tixotrópico. Todavia, verifica-se que até 5h de ensaio, aproximadamente, a viscosidade aumentou com o tempo, caracterizando comportamento antitixotrópico (Karakas *et al.*, 2011). Suspensões ativadas com

maior teor de MgO foram as que proporcionaram os valores de VA mais elevados, indicando também que estas dispersões apresentam uma estrutura tridimensional, gelificada mais coesa, possivelmente associada a íons Mg^{2+} libertados do MgO que formam complexos $MgOH^+$ na solução que podem ser adsorvidos pelas partículas da bentonita tornando-as carregadas positivamente.

2.4 Tintas e correlatos

Tinta é um sistema líquido ou ainda sólido, geralmente viscosa, constituída de pigmentos dispersos em um solvente que, ao sofrer um processo de cura quando estendida em uma película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato. Esse filme tem a finalidade de proteger e embelezar as superfícies (Fazenda, 2009).

As tintas base água têm custo relativamente baixo quando comparadas aos revestimentos de base solvente e possuem grande importância do ponto de vista ambiental por diminuírem a quantidade de compostos voláteis orgânicos (VOC) emitidos no meio.

Em revestimentos de dispersão à base de água, os agregados são dispersos e estabilizados em água. O processo de fabricação dos revestimentos hidrossolúveis, descrito na Figura 4, é feito inicialmente pela mistura de água, cargas, pigmentos, que posteriormente serão dispersos e continuam a produção na etapa de completagem, pela adição dos outros componentes da formulação, com destaque para os agentes coalescentes. Então, a formulação completada e homogeneizada é filtrada, evitando contaminação do produto final, sendo envasada logo em seguida. Em tintas de base aquosa, as bentonitas sódicas e/ou de lítio são agentes de suspensão e espessantes (Murray, Haydn H, 2006).

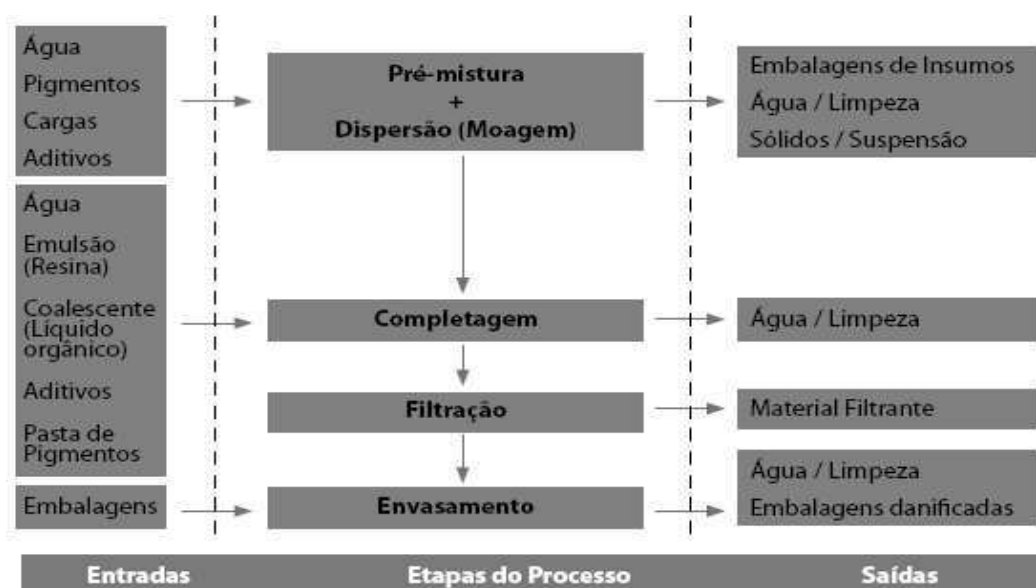


Figura 4- Fluxograma da produção de tintas base água (Yamanaka, 2006).

Argilas bentoníticas são utilizadas consideravelmente na indústria de tintas como agentes espessantes, estabilizadores, antisedimentantes. Em tintas base água, a bentonita atua também como uma agente de suspensão. As bentonitas proporcionam certo grau de tixotropia, à dispersão impedindo assim o escorrimento do sistema. O mecanismo de restrição do escorrimento de tintas, após sua aplicação, Figura 5, deve-se ao fato da estrutura das bentonitas ativadas conferirem reologia adequada ao sistema de base água. Bentonitas que transportam sódio como cátion trocável proporcionam suspensões completamente dispersas e altamente coloidais. A viscosidade é uma propriedade importante das tintas e deve ser levada em consideração em cada etapa do processo; produção, armazenamento e aplicação, uma vez que cada etapa exige diferentes comportamentos reológicos específicos (Amstutz, 1965; Bergaya e Lagaly, 2006; Harvey e Lagaly, 2006; Murray, Haydn H, 2006; Karakaş *et al.*, 2011)



Figura 5- Adição de um agente reológico impede o escorrimento de tintas (Bergaya e Lagaly, 2006)

As tintas base água geralmente mostram propriedades inferiores em termos de nivelamento e quando abertas expostas ao meio, devido à taxa de evaporação de água e dificuldade em ajustar a viscosidade até o nível adequado. A interação dos componentes de tintas de base água exige a utilização de aditivos para evitar quaisquer efeitos adversos na qualidade da pintura (Karakaş *et al.*, 2011).

Fluxo, nivelamento, viscosidade e taxa de cisalhamento aplicada por pinturas são parâmetros típicos da reologia, por isso destaca-se a importância de espessantes e outros aditivos reológicos, utilizados para resolver problemas estéticos, por exemplo, brilho, fluxo, nivelamento e melhorar o processo de aplicação nas mais variadas superfícies (Kästner, 2001).

Os espessantes se comportam não apenas como agentes tixotrópicos, mas também afetam algumas das propriedades físicas como brilho e poder de cobertura, por manter dispersos os pigmentos e demais aditivos presentes nas formulações das tintas (Karakaş *et al.*, 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Este trabalho envolve o estudo da modificação de reologia de bentonitas policatiônicas do estado da Paraíba por ativação primária com Na_2CO_3 , aditivo largamente utilizado no meio industrial e, também, por MgO como aditivo secundário. Foram utilizadas argilas bentoníticas paraibanas das ocorrências de Boa Vista e Cubati, denominadas de Chocolate Boa Vista (CH BV) e Chocolate Campos Novos (CH CN). As amostras foram beneficiadas em moinhos de bolas e posteriormente passadas em peneira ABNT nº200 (0,074 mm). Os aditivos usados para tratamento das bentonitas foram o Na_2CO_3 sólido da Jand Química. O MgO de elevada área específica foi obtido a partir do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ fornecido por Labsynth, calcinado à 1000°C por 2h para uso como ativação secundária.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação das amostras

As bentonitas foram ativadas de forma individual e com ambos aditivos conforme metodologia de Karagüzel *et al.* (2010).

As dispersões foram homogeneizadas por agitador Marconi 500 W a velocidade de 17000rpm. Os percentuais dos aditivos Na_2CO_3 e MgO foram de 0,0%, 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%, 3,0% e 4,0% quando utilizados de forma individual e de 0,5%, 1,0%, 1,5% de Na_2CO_3 com 0,5%, 1,0%, 1,5% de MgO de modo que todas as combinações fossem analisadas. As composições foram representadas pela expressão $\text{XA-YMgO-ZNa}_2\text{CO}_3$, em que X, Y, e Z são os teores de argila (A), MgO e Na_2CO_3 , respectivamente.

3.2.2 Caracterização

A caracterização das amostras foi realizada por meio das seguintes técnicas: análise granulométrica por difração de laser (AG), análise química por fluorescência

de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), capacidade de troca de cátions (CTC) e área específica (AE) e análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG).

3.2.2.1 Análise granulométrica por difração de laser (AG)

Para realização desta caracterização, as argilas bentoníticas naturais foram passadas em peneira ABNT n°200 (0,074mm), e dispersas– com solução de hexametafosfato de sódio 2N – em 250mL de água destilada em um agitador Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000rpm por 10min., em seguida estas dispersões foram colocadas em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingirem a concentração ideal que é de 170 unidades de difração/área de incidência.

3.2.2.2 Análise química por fluorescência de raios X (EDX)

As amostras de argilas naturais foram passadas em peneira ABNT n° 200 (0,074mm) e submetidas à análise química por fluorescência de raios X. O espectrômetro de fluorescência de raios X determina semiquantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra, através da aplicação de raios X na superfície e posterior análise dos fluorescentes emitidos em equipamento EDX 720 da Shimadzu.

3.2.2.3 Difração de raios X (DRX)

As argilas bentoníticas naturais obtidas foram passadas em peneira ABNT n°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 a $K\alpha$ do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de 2°/min e passo de 0,02°, com realização de varredura 2θ de 2° a 30°.

3.2.2.4 Capacidade de troca de cátions (CTC) e área específica (AE)

As CTC e AE das amostras foram determinadas através do método de adsorção de azul de metileno, descrito em Ferreira et al., (1972). Os resultados de CTC foram apresentados em meq/100g de argila seca e os de AE em m²/g.

3.2.2.5 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA e TG)

As curvas térmicas foram obtidas a partir de um sistema de Análises Térmicas Modelo RB-3000 da BP Engenharia Indústria e Comércio, 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 o óxido de alumínio (Al₂O₃) calcinado, sem atmosfera controlada.

3.2.2.6 Viscosidade Aparente (VA) e pH

A VA foi medida por meio de viscosímetro Fann 35 conforme normas API 13B-1 e ISO 13500 em dispersões com 3%, 4%, 5% e 6% em massa de argila. O pH foi quantificado por meio de potenciômetro Gehaka PG 1800.

3.2.2.7 Comportamentos reológicos

Por ativação alcalina ou através da introdução de alguns aditivos poliméricos, é possível melhorar as propriedades reológicas de bentonitas policatiônicas para atender as normas 13B-1 da API (2003) e 13500 da ISO (2008) que recomendam para uma dispersão a 6% uma VA de 15 cP em um viscosímetro Fann 35.

A determinação experimental dos parâmetros reológicos ou propriedades reológicas de dispersões bentoníticas é feita através do viscosímetro Fann, de acordo com a seguinte equação (Petrobras, 1998):

$$VA = \frac{L_{600}}{2} \quad (1)$$

Sendo a VA dada em centiPoise (cP) e L_{600} a leitura no viscosímetro a 600 rpm após 2 minutos de agitação.

Machado (1983) apresenta uma série de equações para o viscosímetro rotativo de cilindros coaxiais Fann 35A, cuja tensão cisalhante é expressa pela equação:

$$\tau = 0,51\theta \quad (2)$$

em N/m^2 (Pa). θ ($^\circ$) corresponde à deflexão lida no instrumento. A taxa de cisalhamento, por sua vez, está relacionada com as velocidades do viscosímetro, e as seguintes correspondências rotação versus taxa de cisalhamento estão expressas na Tabela 2.

Tabela 2- Relações velocidades e taxas de cisalhamento do viscosímetro Fann 35 A

N (rpm)	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})
3	5,1
6	10,2
100	170,3
200	340,6
300	511
600	1022

Fonte:Machado (1983).

Foram realizados estudos reológicos das dispersões bentoníticas cujas VA e pH estavam conformes as normas API e ISO para utilização como agentes espessantes de tintas de base aquosa. Partindo do repouso, a rotação do viscosímetro Fann 35 foi aumentada de 6 rpm a 600rpm em intervalos constantes de 15s e, em seguida, diminuiu-se a rotação seguindo o processo inverso (600rpm a 6 rpm), totalizando 2min. e 15s. Os valores de deflexão obtidos foram convertidos em T (Pa) e as rotações em $\dot{\gamma}$ (s^{-1}).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise granulométrica por difração de laser (AG)

A Figura 6 ilustra as curvas de distribuição de tamanho de partículas das bentonitas CH BV e CH CN. As amostras apresentaram curvas de distribuição de partículas bimodais, nas quais é possível notar uma concentração de partículas entre 2 e 8 μm .

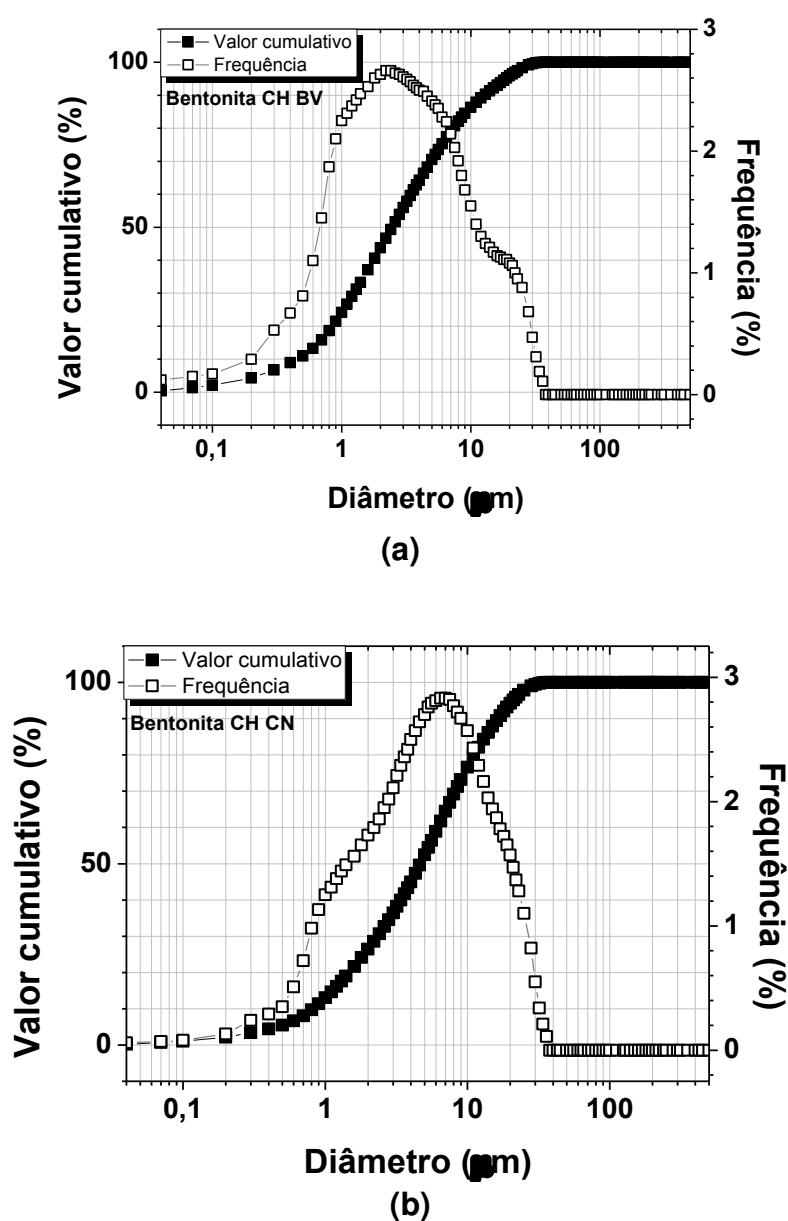


Figura 6- Distribuição do tamanho de partícula das argilas bentoníticas (a) CH BV e (b) CH CN.

Na Tabela 3 estão apresentados os valores da composição granulométrica das argilas estudadas. A bentonita que apresentou maior percentual de volume acumulado de $D < 2\mu\text{m}$ foi a CH BV (43,65%), correspondendo ao menor diâmetro médio de partícula de $5,88\mu\text{m}$, em relação aos teores de $2\mu\text{m} < D < 20\mu\text{m}$ foi a bentonita CH CN (67,78%) e para os teores de $D > 20\mu\text{m}$ foi a bentonita CH BV (7,49%).

Tabela 3- Composição granulométrica das argilas bentoníticas CH BV e CH CN

Amostra	$D < 2\mu\text{m}$	$2\mu\text{m} < D < 20\mu\text{m}$	$D > 20\mu\text{m}$	Diâmetro médio (μm)
CH BV	43,65	48,86	7,49	5,88
CH CN	26,44	67,78	5,78	6,78

Fonte: Própria

Comparando os resultados de distribuição de tamanho de partículas das amostras CH BV e CH CN em estudo com as argilas bentoníticas de Pedra Lavrada, PB (Pereira, 2014), verifica-se que os resultados apresentados são similares, indicando que estas amostras possuem, possivelmente, características físicas semelhantes às esmectitas de Pedra Lavrada, PB.

4.2 Análise química por fluorescência de raios X (EDX)

Na Tabela 4 estão contidos os valores da composição química (EDX) das amostras estudadas, na forma de óxidos.

Tabela 4- Composição química das argilas bentoníticas CH BV e CH CN.

Óxidos	CH BV	CH CN
	(%)	(%)
SiO ₂	52,6	41,6
Al ₂ O ₃	20,3	16,4
Fe ₂ O ₃	7,2	8,6
MgO	3,1	3,5
CaO	1,7	8,4
Outros	1,7	2,4
P. F.	13,5	19,0

Fonte: Própria

Verifica-se que as amostras apresentaram elevados teores de SiO₂ (>40%) e Al₂O₃ (>15%), associados às camadas tetraédrica e octaédrica de argilominerais e acessórios. Os teores de ferro resultam de sua presença na camada octaédrica das esmectitas e acessórios. A bentonita CH CN apresenta 8,4% de CaO provavelmente associado ao mineral acessório calcita. Os valores da perda ao fogo, relacionados com a evaporação das águas livre e adsorvidas, desidroxilação da camada octaédrica dos argilominerais, carbonatos, matéria orgânica e outros são semelhantes aos encontrados por Brigatti e Galan, 2006; Pereira et al., 2014).

Na Figura 7 estão ilustrados os difratogramas de raios X das argilas esmectíticas CH BV e CH CN. Verifica-se que todas as bentonitas têm argilominerais esmectíticos (distância interplanar de 15 a 16 Å), semelhantes aos resultados obtidos com estudos com argilas esmectíticas da região de Boa Vista e vizinhanças, de Cubati e também de Sossego, Paraíba. O quartzo, feldspato e a calcita são os minerais acessórios presentes na argila CH CN, caracterizando elevado teor de componentes não plásticos nesta bentonita (Souza Santos, 1989; Menezes *et al.*, 2008; Menezes *et al.*, 2009).

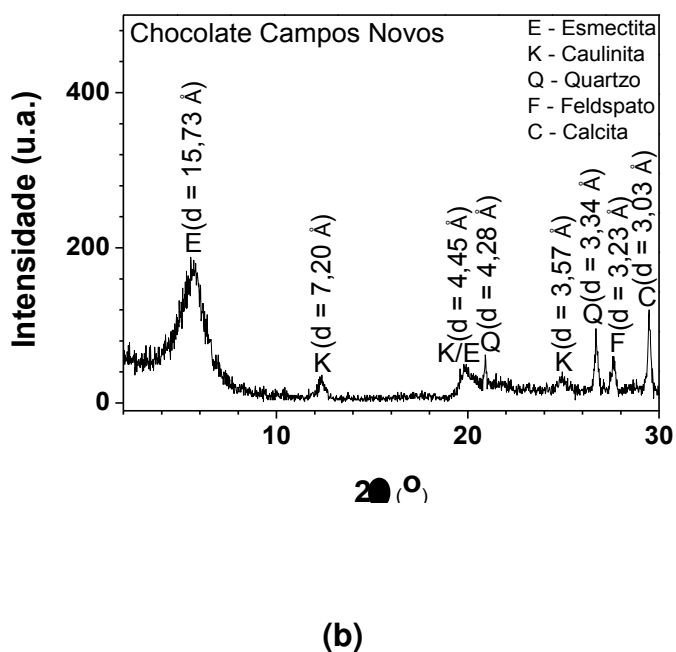
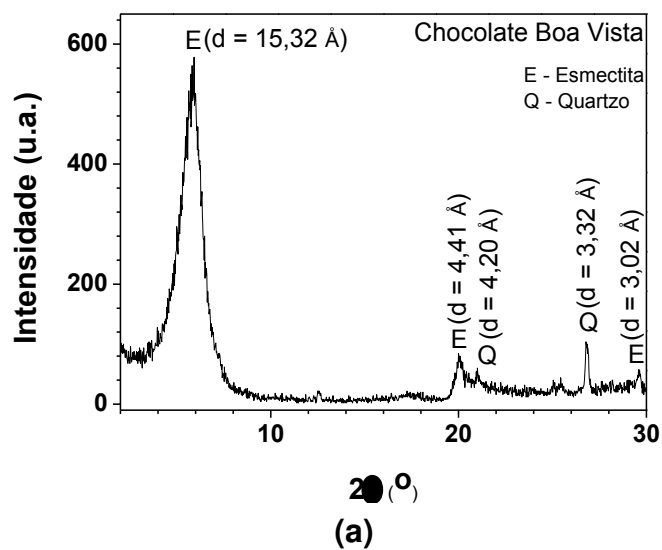


Figura 7- Difratomogramas das bentonitas (a) CH BV e (b) CH CN.

A Tabela 5 apresenta os valores de CTC e área específica (AE) das bentonitas estudadas. Verifica-se que as amostras apresentaram valores de CTC bem distintos, sendo o valor da argila bentonítica CH BV de 96meq/100g, que está de acordo com os valores da faixa do grupo das esmectitas que é de 80 a

150meq/100g. Este resultado também é semelhante aos valores obtidos nas amostras de Boa Vista, PB. O tamanho de partículas finas, o desbalanceamento de cargas das substituições nas camadas e a elevada área superficial das bentonitas quando dispersas em água proporcionam elevada viscosidade e tixotropia (Murray, 2000).

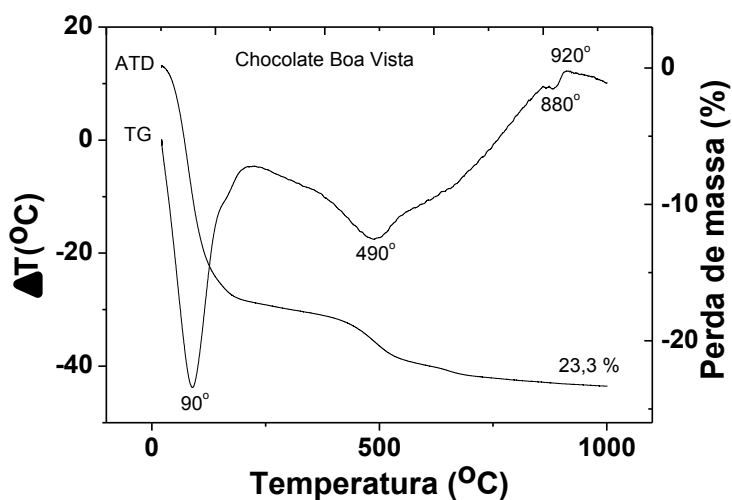
Tabela 5- CTC e área específica das argilas bentoníticas CH BV e CH CN.

Bentonitas	CTC (meq/100g)	Área específica (m ² /g)
CH BV	96	749
CH CN	60	468

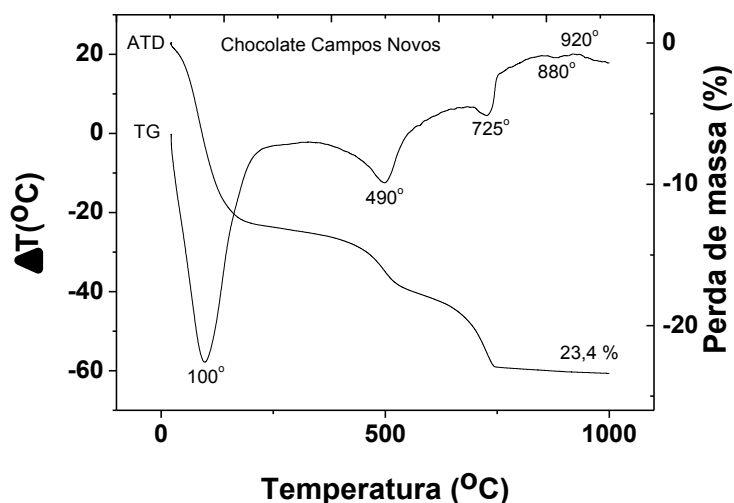
Fonte: Própria

A bentonita CH CN apresentou CTC de 60meq/100g. A presença do argilomineral caulinítico e acessórios justifica o valor reduzido de CTC e AE da bentonita CH CN, que foram de 60 meq/100g e 468 m²/g, respectivamente (Amorim *et al.*, 2004; Murray, Haydn H, 2006).

As curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) das amostras estão na Figura 8. Na bentonita CH BV, foram observadas as seguintes transformações: pico endotérmico em 90°C característico da perda de água livre e pico endotérmico em 490°C típico da desidroxilação da folha octaédrica das esmectitas. Na bentonita CH CN, foram verificadas as seguintes transformações: pico endotérmico em 100°C característico da perda de água livre; pico endotérmico em 500°C típico da desidroxilação da folha octaédrica das esmectitas e caulinitas e pico endotérmico em 725°C relativo à decomposição do mineral acessório calcita.



(a)



(b)

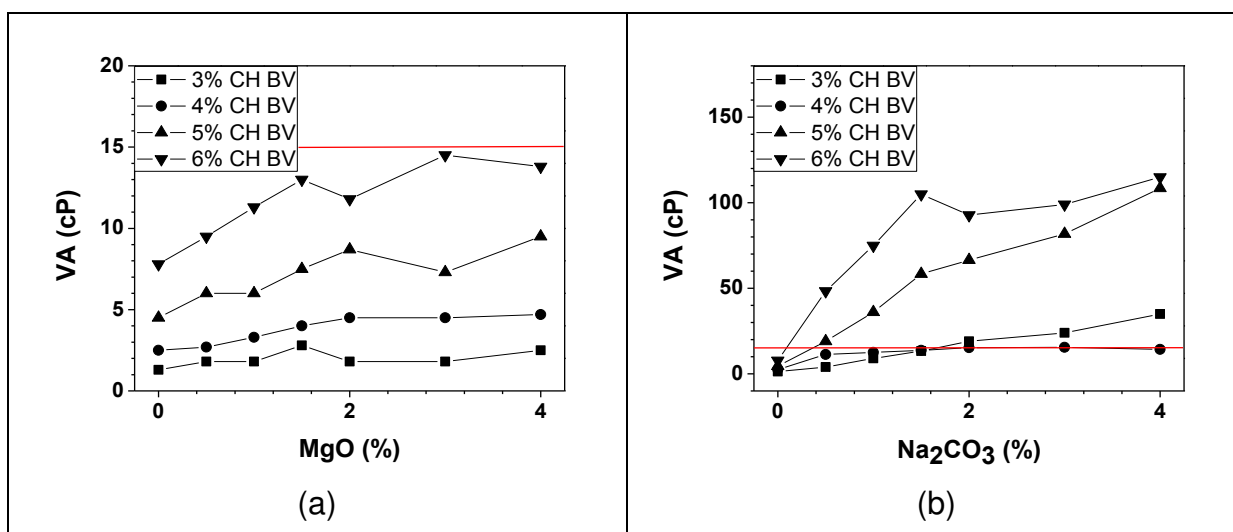
Figura 8- ATD e TG das argilas bentoníticas (a) CH BV e (b) CH CN.

Ambas as curvas de ATD apresentaram mudanças da linha de base nas temperaturas de 880°C e 920°C, aproximadamente, que podem estar relacionados com o rearranjo estrutural e com a nucleação de mulita.

As curvas termogravimétricas comprovam que as argilas apresentam perdas de massa totais de 23,3% para a bentonita CH BV e 23,4% para a bentonita CH CN, com duas faixas de temperaturas com intensa perda de massa, entre 25 e 100 °C

aproximadamente, e entre 400 e 600 °C, provavelmente relacionadas à perda de água adsorvida e a desidroxilação dos argilominerais. A bentonita CH CN apresenta, ainda, outra perda de massa entre 700 e 750 °C aproximadamente, possivelmente associado à decomposição de calcita.

Os resultados de VA da bentonita CH BV aditivada com MgO, Na₂CO₃ e ambos aditivos estão apresentados na Figura 8. As dispersões bentoníticas aditivadas apenas com MgO não atendem às especificações requeridas pela API (2003) e ISO (2008). As composições 3A-0,0MgO-2,0Na₂CO₃, 3A-0,0MgO-4,0Na₂CO₃, dispersões com 5% de argila (exceto 5A-0,0MgO-0,5Na₂CO₃) e com 6% de argila também aditivadas apenas com Na₂CO₃ apresentam valores de viscosidade de acordo com as especificações API (2003) e ISO (2008). Sendo assim, todas estas composições podem ser utilizadas como agentes espessantes de tintas de base aquosa. Verificou-se nestas dispersões aditivadas com Na₂CO₃ que quanto maior o teor do aditivo e percentagem em massa de argila, maior a VA.



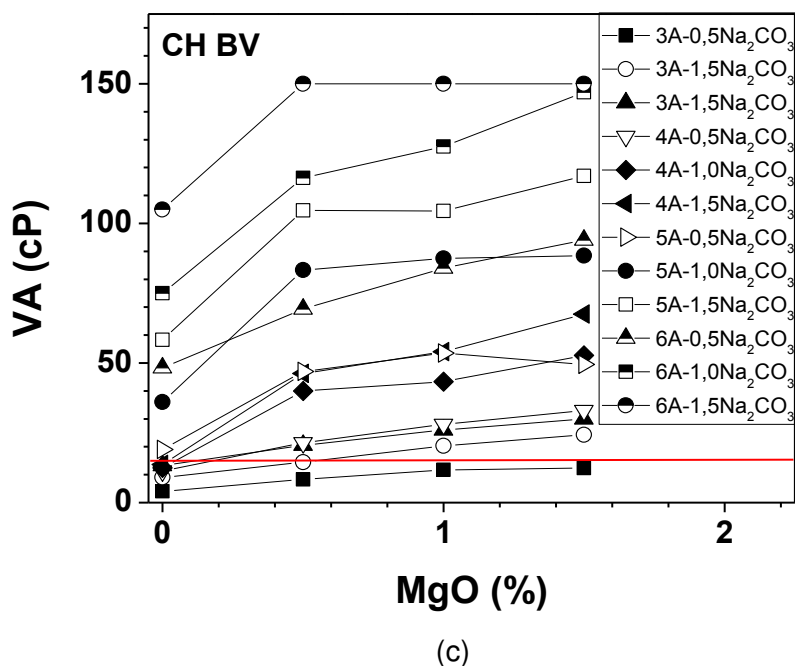


Figura 9- VA da bentonita CH BV aditivada com (a) MgO, (b) Na₂CO₃ e(c) ambos aditivos.

Conforme resultados da Figura 8(c), dispersões ativadas tanto com MgO como Na₂CO₃, verifica-se que as composições 3A-0,5MgO-1,5Na₂CO₃, 3A-1,0MgO-1,0Na₂CO₃, 3A-1,0MgO-1,5Na₂CO₃, 4A-0,5MgO-1,5Na₂CO₃, todas de concentração de 4% (exceto 4A-0,5MgO-1,5Na₂CO₃), 5% e 6% de argila CH BV apresentaram valores de viscosidade de acordo com as especificações API (2003) e ISO (2008) de bentonitas como espessantes de tintas de base aquosa.

Os resultados de VA da bentonita CH CN aditivada com MgO, Na₂CO₃ e ambos aditivos estão apresentados na Figura 10. Mesmo após ser aditivada apenas com MgO ou Na₂CO₃, de forma individual, a bentonita CH CN não atinge os valores de viscosidade característicos das normas API (2003) e ISO(2008). Apenas uma composição da bentonita CH CN aditivada com ambos aditivos (6A-1,5MgO-1,5Na₂CO₃) está conforme características especificadas pela API (2003) e ISO(2008) o que permite seu uso como espessante de tintas de base aquosa.

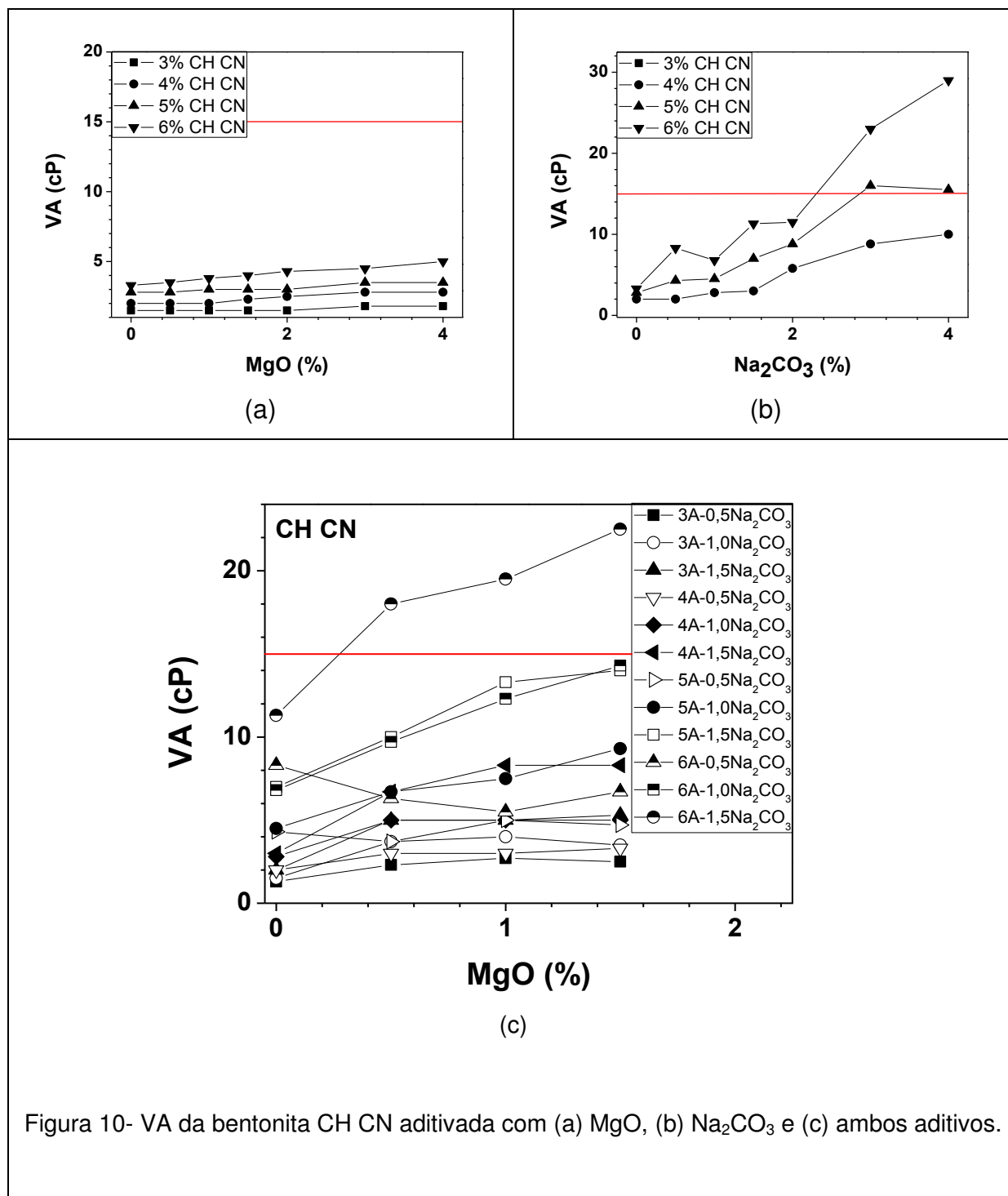
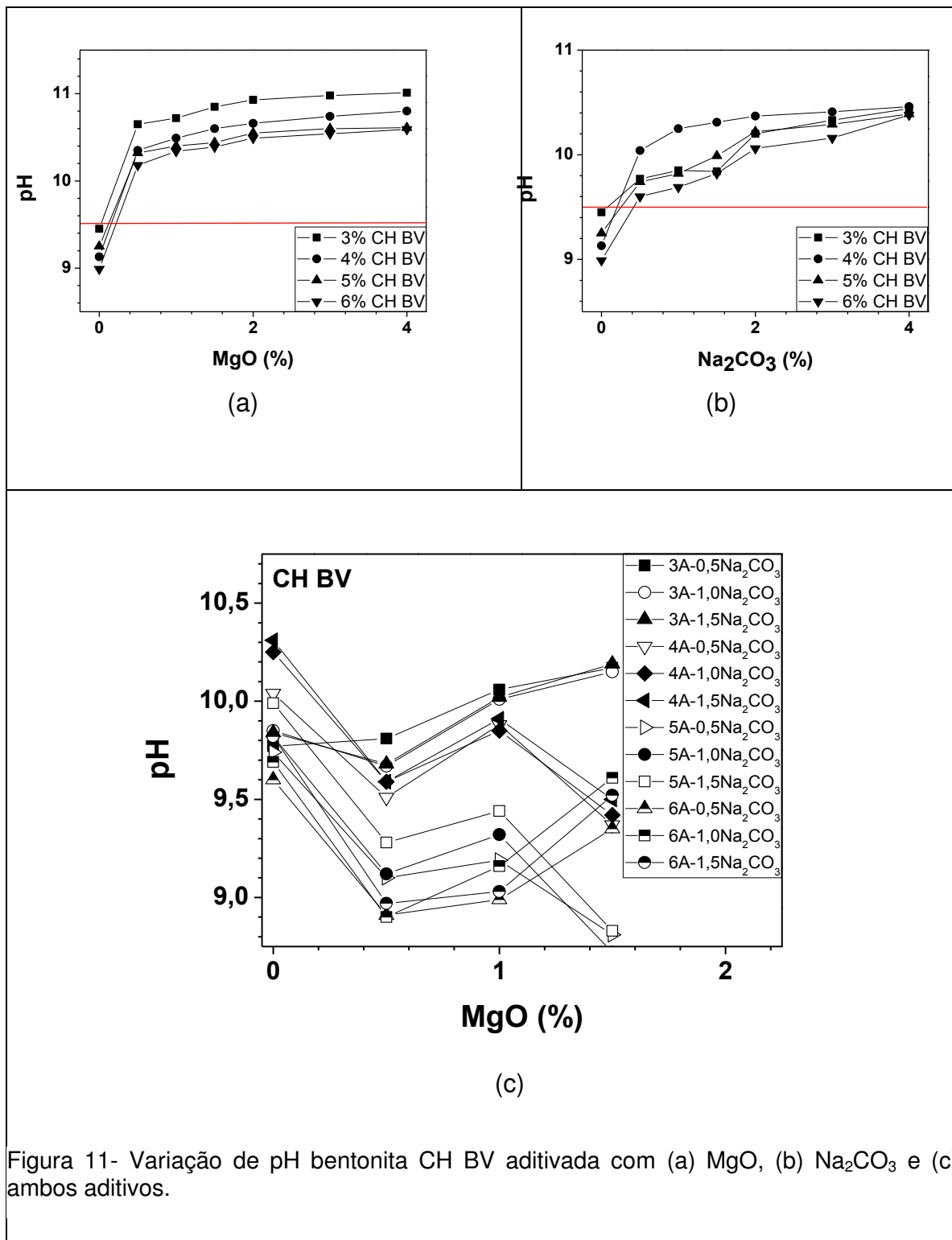


Figura 10- VA da bentonita CH CN aditivada com (a) MgO, (b) Na₂CO₃ e (c) ambos aditivos.

Os resultados de pH da bentonita CH BV aditivada com MgO, Na₂CO₃ e ambos aditivos estão apresentados na Figura 11. Os pH's de dispersões que satisfizem as normas da API (2003) e ISO (2008) variam na faixa de 8,81 a 10,44 situando-se no entorno do valor crítico do pH 9,5 que corresponde, segundo

Karagüzel *et al.* (2010), a um valor a partir do qual, caso haja disponibilidade de Mg, será formado o $Mg(OH)_2$ que precipitará juntamente com as partículas de argila.



Os resultados de pH da bentonita CH CN aditivada com MgO , Na_2CO_3 e ambos aditivos estão apresentados na Figura 12 e também satisfazem as normas da API (2003) e ISO (2008) variando na faixa de 7,20 a 10,58, indicando que as adituações proporcionam um meio básico às composições bentoníticas.

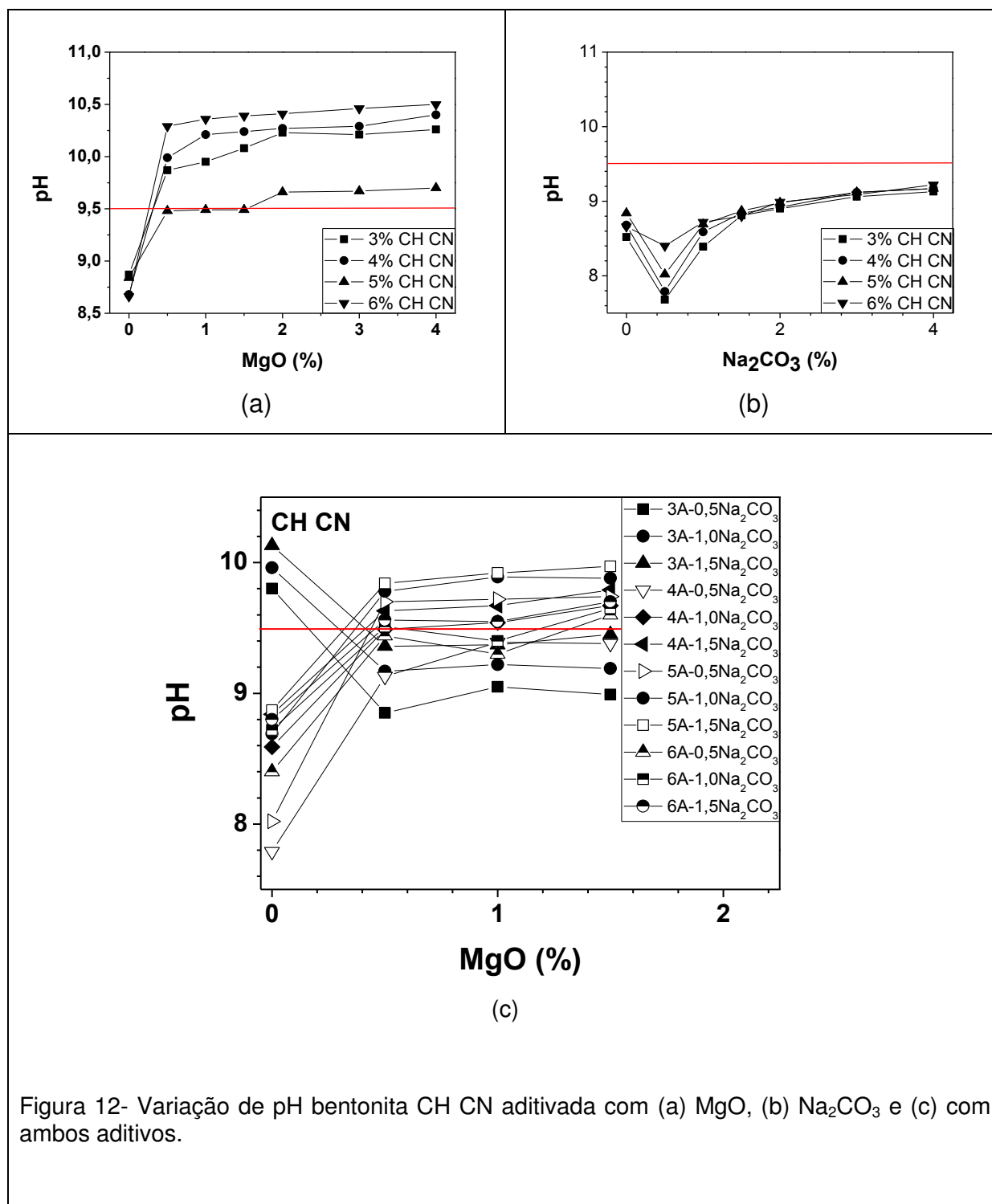
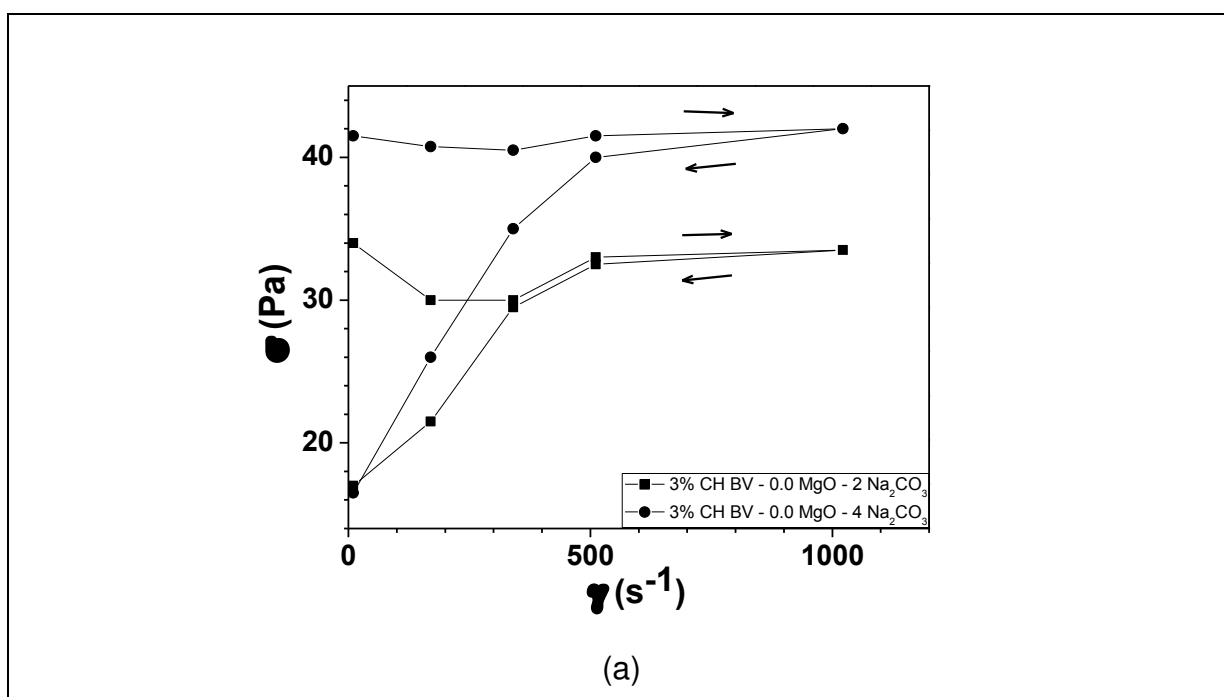
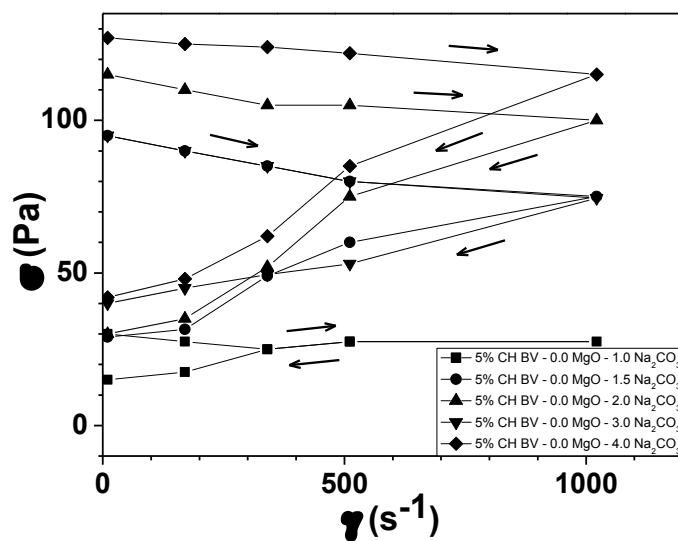


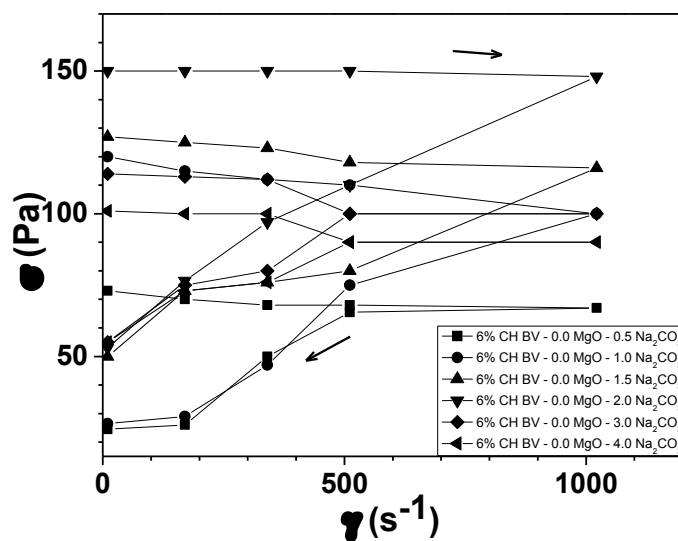
Figura 12- Variação de pH bentonita CH CN aditivada com (a) MgO , (b) Na_2CO_3 e (c) com ambos aditivos.

A Figura 13 ilustra as curvas de comportamento reológico de dispersões bentoníticas com argila CH BV ativadas com Na_2CO_3 . Ao passo que se aumentou a concentração da argila e do aditivo, maiores os valores de tensões obtidos. As suspensões com 3% CH BV-0.0% MgO-2.0% Na_2CO_3 , 5% CH BV-0.0% MgO-1.0% Na_2CO_3 e 6% CH BV-0.0% MgO-4.0% Na_2CO_3 apresentam comportamentos pseudoplásticos com tensão de escoamento e tixotrópicos, onde nas maiores taxas de cisalhamento a tensão se manteve constante. Verificou-se também a elevada tensão de escoamento após o término do ensaio, aspecto característico de estruturas gelificadas. O principal fator responsável pela formação dessas estruturas rígidas tridimensionais é a atração entre as partículas da suspensão. Partículas com elevada área superficial específica ou que apresentam cargas elétricas superficiais de sinais opostos, por exemplo, são mais susceptíveis à atuação das forças de atração (Oliveira *et al.*, 2000). A suspensão 6% CH BV-0.0% MgO-2.0% Na_2CO_3 apresentou os maiores valores de tensão de todas as composições.





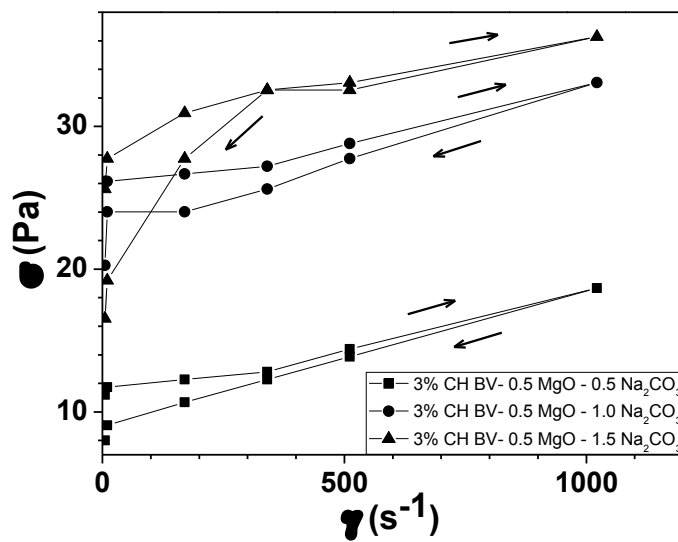
(b)



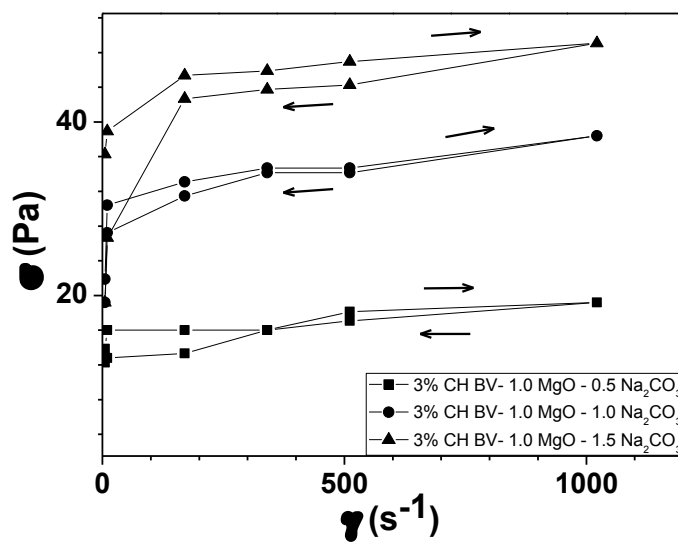
(c)

Figura 13- Curvas de comportamento reológico de dispersões bentoníticas com (a) 3%, (b) 5% e (c) 6% da argila CH BV ativada com Na_2CO_3 .

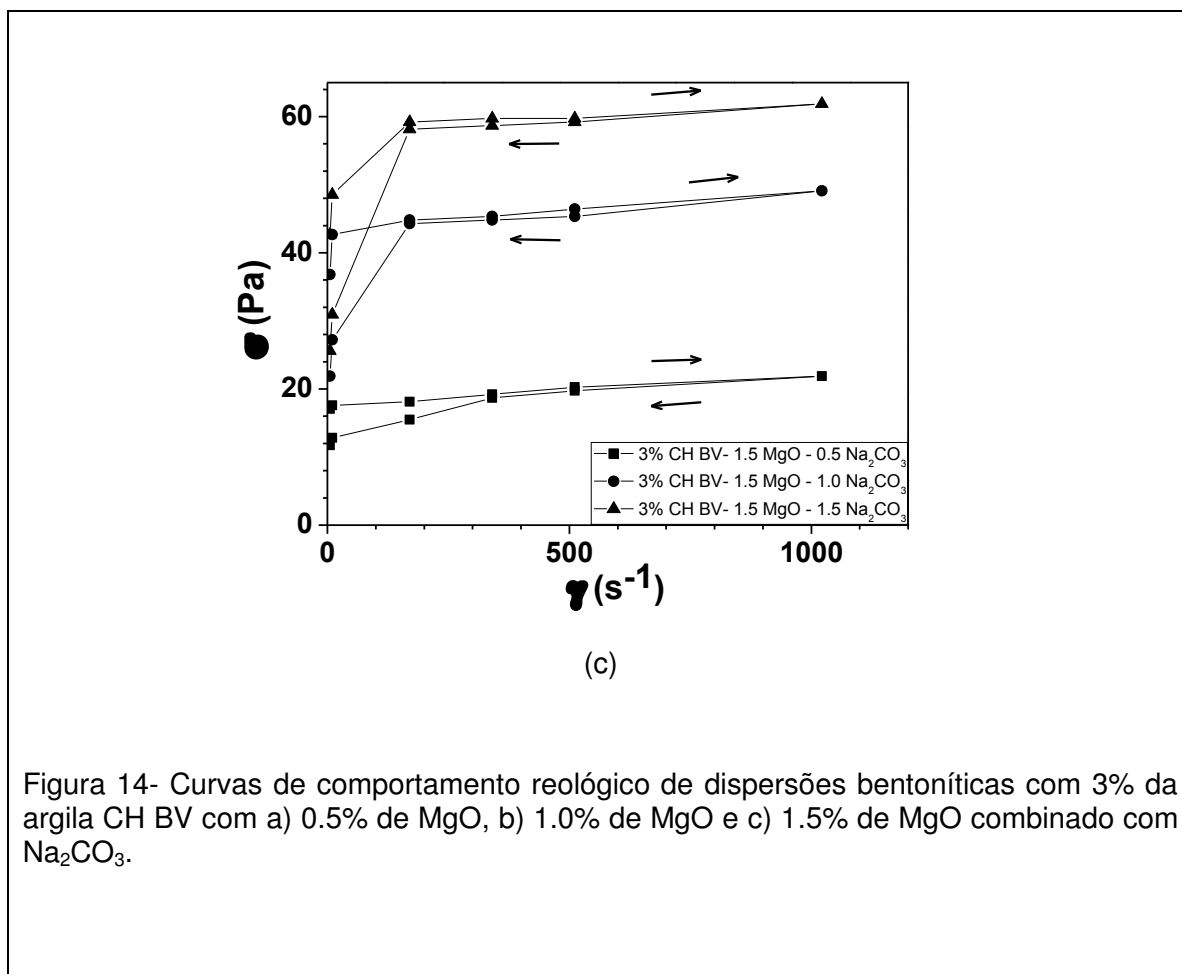
A Figura 14 ilustra as curvas de comportamento reológico de dispersões bentoníticas com 3% da argila CH BV ativada com MgO e Na_2CO_3 . Todas as composições possuem pseudoplástico com tensão de escoamento e tixotrópico.



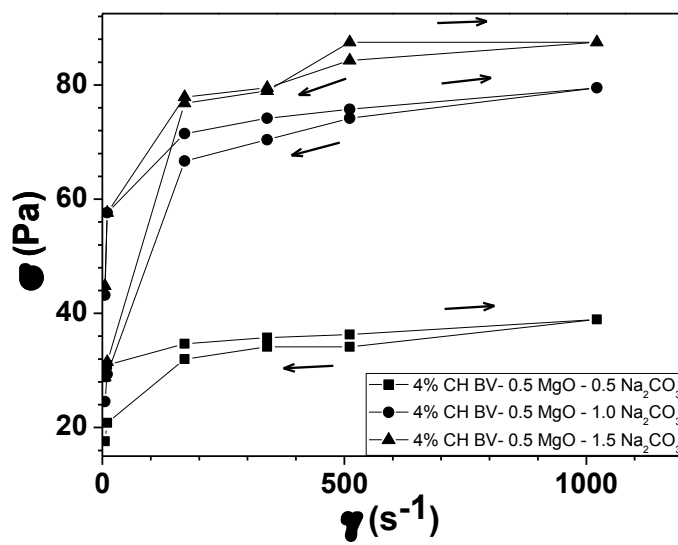
(a)



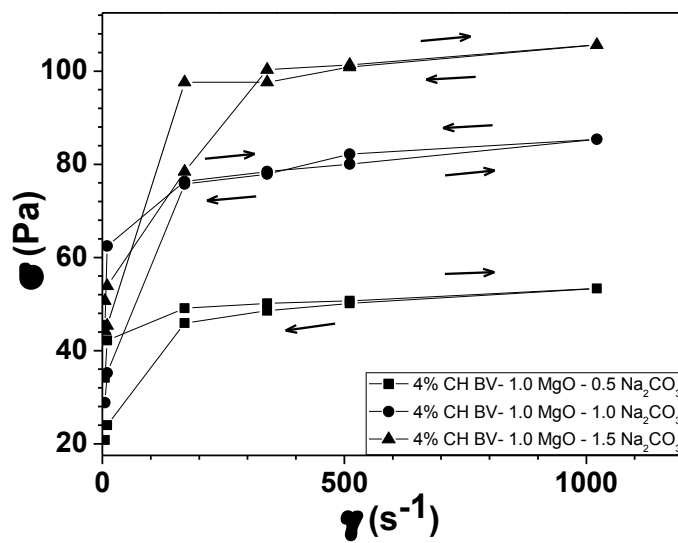
(b)



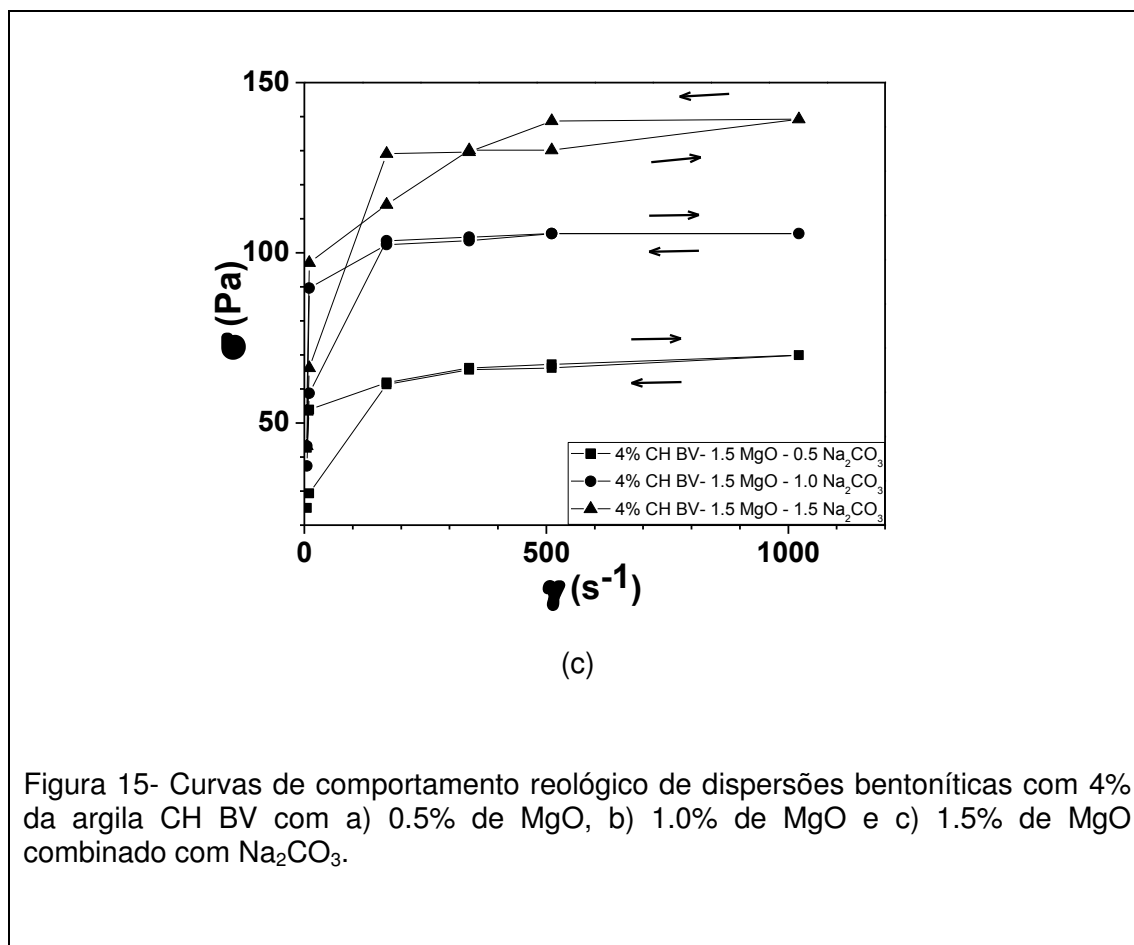
As curvas de comportamento reológico de dispersões bentoníticas com 4% da argila CH BV ativada com MgO e Na₂CO₃, estão presentes na Figura 15. A grande maioria das dispersões apresenta comportamentos pseudoplásticos com tensão de escoamento e tixotrópicos. Entretanto, as composições 4% CH BV-1.0% MgO-1.0% Na₂CO₃ e 4% CH BV-1.5% MgO-1.5% Na₂CO₃ apresentam dois comportamentos reológicos diferentes: em baixas taxas de cisalhamento caracterizou-se um comportamento tixotrópico e, em taxas de cisalhamento elevadas, um comportamento reopético. No intervalo entre 100 s⁻¹ a 200 s⁻¹, o fluxo de dispersões no viscosímetro Fann 35A passa de um regime laminar para turbulento, que pode acarretar este tipo de fenômeno.



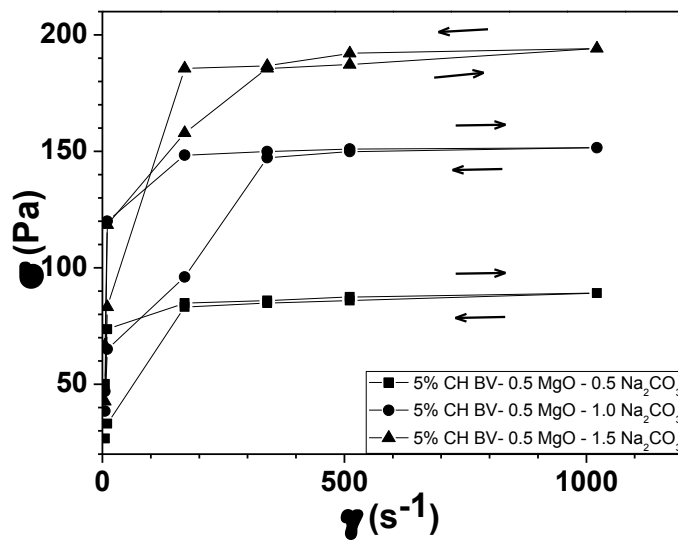
(a)



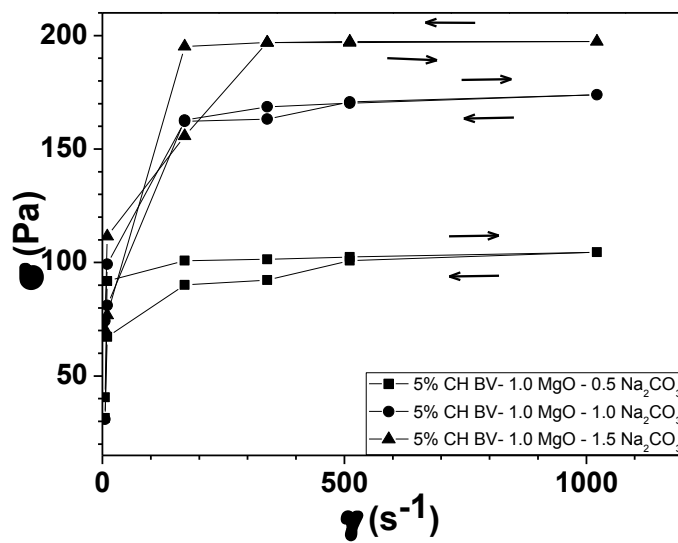
(b)



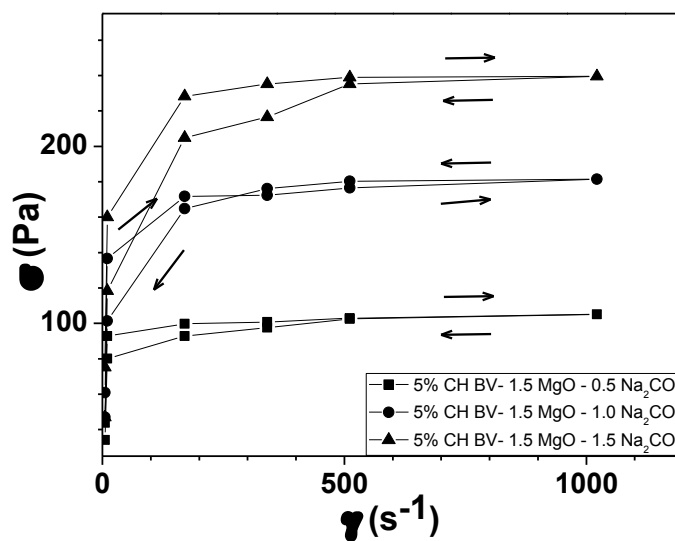
Na Figura 16 observam-se as curvas de comportamento reológico de dispersões bentoníticas com 5% da argila CH BV ativada com MgO e Na₂CO₃. As composições 5% CH BV-0.5% MgO-1.5% Na₂CO₃, 5% CH BV-1.0% MgO-1.5% Na₂CO₃ e 5% CH BV-1.5% MgO-1.0% Na₂CO₃ apresentam comportamento tixotrópico em baixas taxas de cisalhamento e reopético em taxas elevadas. Nos sistemas newtonianos as curvas ascendentes e descendentes são retas e sempre se sobrepõem perfeitamente. A tixotropia é um fenômeno que ocorre quando a curva de volta, a descendente, encontra-se deslocada em um plano inferior à curva ascendente. Este fenômeno está associado a uma recuperação lenta da consistência e organização do material, perdidas durante o cisalhamento. O fenômeno contrário, ou seja, quando a curva descendente se encontra deslocada em um plano superior à curva ascendente, é conhecido como reopexia ou antitixotropia (Netz e George, 2002). As demais composições caracterizam um comportamento pseudoplástico com tensão de escoamento e tixotrópico.



(a)



(b)

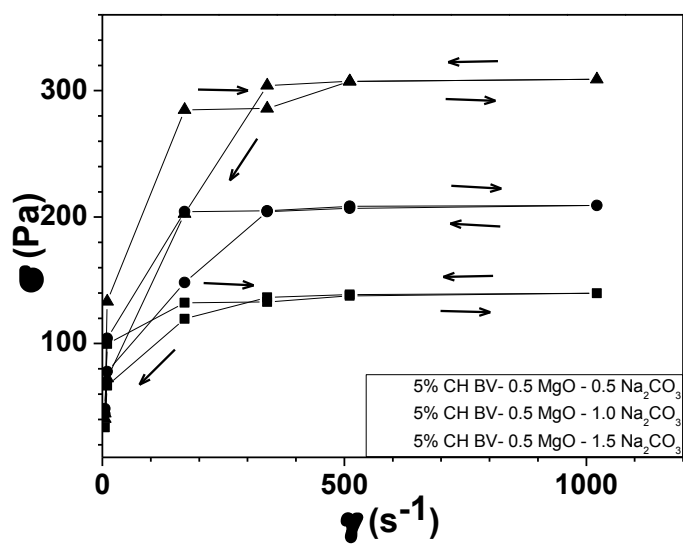


(c)

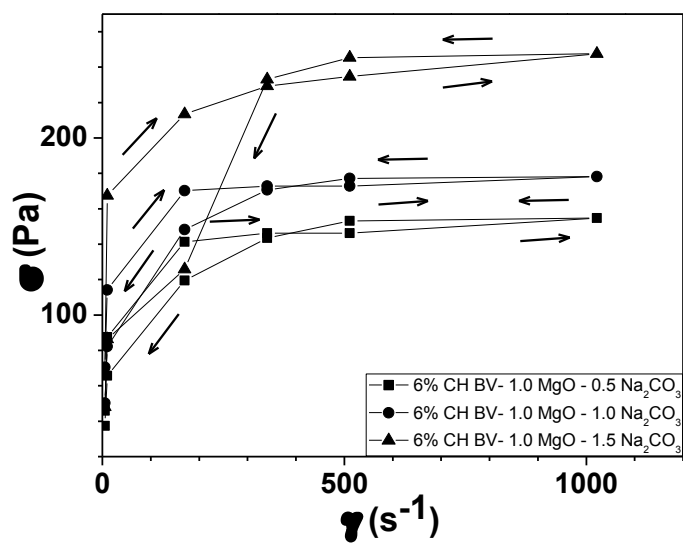
Figura 16- Curvas de comportamento reológico de dispersões bentoníticas com 5% da argila CH BV com a) 0.5% de MgO, b) 1.0% de MgO e c) 1.5% de MgO combinado com Na_2CO_3 .

As curvas de comportamento reológico de dispersões bentoníticas com 6% da argila CH BV ativada com MgO e Na_2CO_3 , encontram-se na Figura 17. A grande maioria das composições apresenta comportamentos tixotrópicos e reopéticos. Apenas as composições 6% CH BV-0.5% MgO-1.0% Na_2CO_3 e 6% CH BV-1.5% MgO-1.5% Na_2CO_3 apresentam comportamento tixotrópico. A variação entre os regimes laminar e turbulento no viscosímetro Fann 35A interfere na análise de curvas de histerese, causando duplicidade de comportamentos reológicos em uma considerável parcela de composições estudadas ao longo do trabalho.

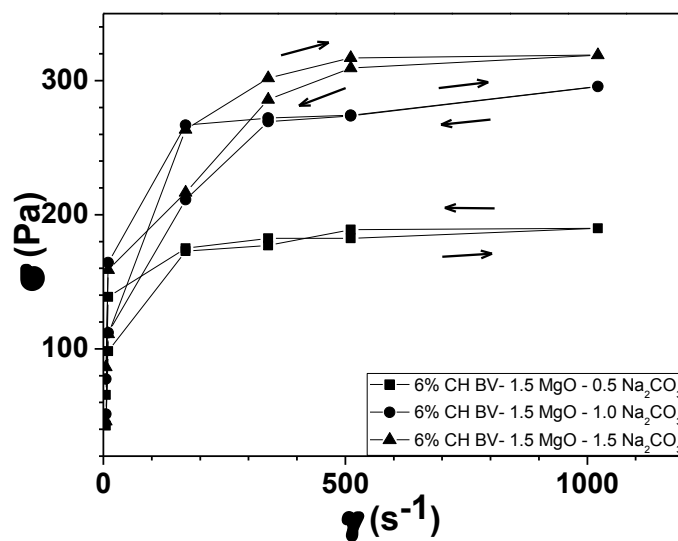
Para todas as dispersões da bentonita CH BV ativada com ambos aditivos, maiores foram os valores de tensão e, conseqüentemente, viscosidade obtidos. Este aumento na viscosidade proporciona maior facilidade de aplicação de tintas e correlatos e garante a espessura ideal da superfície revestida (Kästner, 2001). O resultado indicou que a bentonita CH BV ativada com MgO e Na_2CO_3 pode ser utilizada como espessante de tintas de base água.



(a)



(b)



(c)

Figura 17- Curvas de comportamento reológico de dispersões bentoníticas com 6% da argila CH BV com a) 0.5% de MgO, b) 1.0% de MgO e c) 1.5% de MgO combinado com Na_2CO_3 .

A Figura 18 apresenta a curva de comportamento reológico da dispersão bentonítica 6% CH CN-1.5% MgO-1.5% Na_2CO_3 . Verifica-se o comportamento tixotrópico. Nesta argila, a variação da tensão de escoamento é menor. As curvas ascendente e descendente evidenciam um comportamento pseudoplástico com tensão de escoamento. O efeito proporcionado pelo MgO à argila ativada com Na_2CO_3 foi mais suave se comparado à bentonita CH BV, possivelmente associado ao menor teor de fração argila (partículas coloidais) característico dessa bentonita. O resultado indicou que a bentonita CH CN ativada com MgO e Na_2CO_3 pode ser utilizada como espessante de tintas de base água.

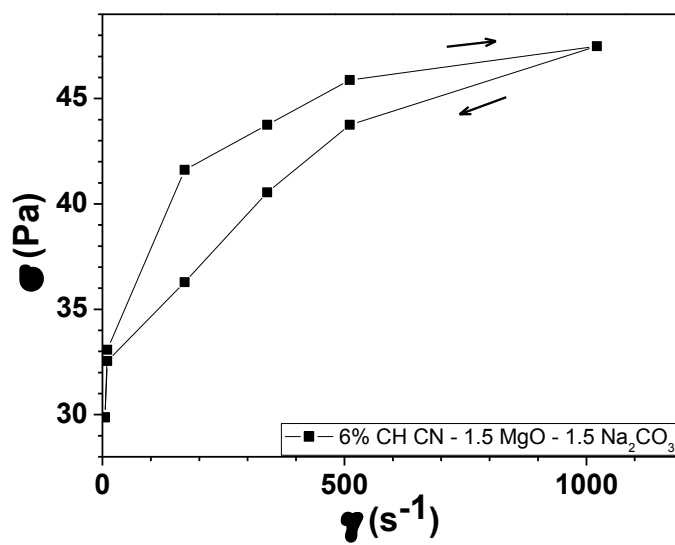


Figura 18- Comportamento reológico da dispersão bentonítica 6% CH CN-1.5% MgO-1.5% Na₂CO₃.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho teve por objetivo avaliar os efeitos da ativação individual e conjunta por Na_2CO_3 e MgO nas propriedades reológicas de argilas bentoníticas policatiônicas do estado da Paraíba visando o uso das mesmas como agentes espessantes de tintas de base água. As seguintes conclusões foram obtidas:

- A ativação apenas com MgO não proporcionou maiores valores de viscosidade às suspensões bentoníticas estudadas;
- A ativação apenas com Na_2CO_3 na forma sólida aumentou a viscosidade das dispersões bentoníticas com argila CH BV e foram observados a partir das curvas de histerese comportamentos reológicos do tipo pseudoplástico com tensão de escoamento e também tixotrópico;
- A ativação com ambos os aditivos conferiu às dispersões de bentonita CH BV valores elevados de viscosidade, caracterizando a formação de estrutura gel, e as composições também mantiveram os comportamentos pseudoplástico com tensão de escoamento e também tixotrópico;
- As bentonitas CH BV e CH CN ativadas com Na_2CO_3 e ambos aditivos podem ser utilizadas como espessantes de tintas de base água segundo normas API e ISO. Verificou-se o efeito sinérgico do Na_2CO_3 e MgO como aditivos modificadores de reologia de suspensões bentoníticas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo matemático da reologia de bentonitas ativadas com aditivos inorgânicos;
- Utilização de outros viscosímetros, como o Brookfield, para avaliar de forma mais clara o efeito do tempo em suspensões bentoníticas ativadas;
- Estudo da utilização de bentonitas ativadas na área de fármacos e cosméticos como emulsificantes, espessantes e antiaglomerantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOU, M.; AL-SABAGH, A.; DARDIR, M. Evaluation of Egyptian bentonite and nano-bentonite as drilling mud. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 22, n. 1, p. 53-59, 2013. ISSN 1110-0621.

ALTHER, G. R. The effect of the exchangeable cations on the physico-chemical properties of Wyoming bentonites. **Applied Clay Science**, v. 1, n. 3, p. 273-284, 1986. ISSN 0169-1317.

AMORIM, L. V. et al. Bentonites from Boa Vista, Brazil: physical, mineralogical and rheological properties. **Materials Research**, v. 7, n. 4, p. 583-593, 2004. ISSN 1516-1439.

AMSTUTZ, G. Developments in Sedimentology. **Soil Science**, v. 100, n. 1, p. 72, 1965. ISSN 0038-075X.

API. **American Petroleum Institute. Recommended Practice for Field Testing Water-based Drilling Fluids**: Washington (DC): American Petroleum Institute 2003.

BARBOSA, M.; AMORIM, L.; FERREIRA, H. Compostos poliméricos como aditivos de argilas bentoníticas. **Cerâmica**, v. 53, p. 354-360, 2007.

BEKKOUR, K. et al. Time-dependent rheological behavior of bentonite suspensions: An experimental study. **Journal of Rheology (1978-present)**, v. 49, n. 6, p. 1329-1345, 2005. ISSN 0148-6055.

BENNA, M. et al. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 218, n. 2, p. 442-455, 1999. ISSN 0021-9797.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. **Handbook of clay science**, v. 1, p. 1-18, 2006.

BRIGATTI, M.; GALAN, E. **Chapter 2 Structures and mineralogy of clay minerals. Handbook of clay science.** F. Bergaya, BKG Theng and G. Lagaly: Elsevier 2006.

CHHABRA, R. P.; RICHARDSON, J. F. **Non-Newtonian flow and applied rheology: engineering applications.** Butterworth-Heinemann, 2011. ISBN 0080951600.

CINKU, K.; KARAKAS, F.; BOYLU, F. Effect of calcinated magnesite on rheology of bentonite suspensions. Magnesia-bentonite interaction. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 50, n. 2, p. 453--466, 2014. ISSN 1643-1049.

DARLEY, H. C.; GRAY, G. R. **Composition and properties of drilling and completion fluids.** Gulf Professional Publishing, 1988. ISBN 087201147X.

DINGER, D. R. **Rheology for ceramists.** Lulu. com, 2010. ISBN 0557814057.

FAZENDA, J. M. Tintas: Ciência e tecnologia. **ABRAFAT-Editora Blucher**, 2009.

FERREIRA, H. et al. Correlações lineares entre áreas específicas de caulins determinadas por diversos métodos: Aplicação a alguns caulins do Nordeste Brasileiro (Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte). **Cerâmica**, v. 18, n. 71, p. 333, 1972.

HARVEY, C.; LAGALY, G. .1 Conventional Applications. **Developments in clay science**, v. 1, p. 501-540, 2006. ISSN 1572-4352.

ISO. **Petroleum and natural gas industries – Drilling Fluids materials – Specifications and tests.** ISO 13500 2008.

KARAGÜZEL, C. et al. Activation of (Na, Ca)-bentonites with soda and MgO and their utilization as drilling mud. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 3, p. 398-404, 2010. ISSN 0169-1317.

KARAKAŞ, F. et al. Na-Bentonite and MgO Mixture as a Thickening Agent for Water-Based Paints. **KONA Powder and Particle Journal**, v. 29, n. 0, p. 96-106, 2011. ISSN 0288-4534.

KÄSTNER, U. The impact of rheological modifiers on water-borne coatings. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 183, p. 805-821, 2001. ISSN 0927-7757.

KAUFHOLD, S. et al. Comparison of methods for distinguishing sodium carbonate activated from natural sodium bentonites. **Applied Clay Science**, v. 86, p. 23-37, 2013. ISSN 0169-1317.

LAGALY, G. et al. Vorgänge bei der Sodaaktivierung von Bentoniten am Beispiel eines Bentonits von Neuseeland. **Keramische Zeitschrift**, v. 33, n. 5, p. 278-283, 1981.

LEBEDENKO, F.; PLÉE, D. Some considerations on the ageing of Na₂CO₃-activated bentonites. **Applied clay science**, v. 3, n. 1, p. 1-10, 1988. ISSN 0169-1317.

LIRA, H. D. L. **Modificações de Propriedades Reológicas de Esmectíticas Sódicas por Tratamento Térmico**. 1988. Dissertação de Mestrado—DEQ/UFPB, Campina Grande, PB.

LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Advances in colloid and interface science**, v. 82, n. 1, p. 43-92, 1999. ISSN 0001-8686.

MACHADO, J. Reologia de fluidos: aplicação na engenharia de petróleo. **Petrobrás, Salvador**, 1983.

MENEZES, R. et al. Caracterização de argilas bentoníticas do município de Sussego, Paraíba, Brasil. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2, p. 36-43, 2008.

MENEZES, R. et al. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica (Bentonite clay from Cubati, Paraíba, Brazil: Physical and mineralogical characterization). **Cerâmica**, v. 55, p. 163-169, 2009.

MEWIS, J.; WAGNER, N. J. Thixotropy. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 147, p. 214-227, 2009. ISSN 0001-8686.

MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied clay science**, v. 17, n. 5, p. 207-221, 2000. ISSN 0169-1317.

_____. **Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays**. Elsevier, 2006. ISBN 0080467873.

MURRAY, H. H. Chapter 6 Bentonite Applications. In: HAYDN, H. M. (Ed.). **Developments in Clay Science**: Elsevier, v. Volume 2, 2006. p.111-130. ISBN 1572-4352.

NETZ, P.; GEORGE, G. Reologia in Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas. **Art. Med., Porto Alegre, RS**, 2002.

OLIVEIRA, I. D. et al. Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico. **Fazendo arte editorial**, v. 224, 2000.

PEREIRA, I. D. S. et al. Estudos de caracterização dos novos depósitos de argilas esmectíticas do município de Sossego, PB. **Cerâmica - Órgão oficial da Associação Brasileira de Cerâmica** 2014. ISSN 0366-6913.

PETROBRAS. Viscosificante para Fluido de Perfuração Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo. **Especificação N- 2604**, 1998.

PUSCH, R. Mechanical properties of clays and clay minerals. **Handbook of Clay Science**, v. 1, p. 247-260, 2006.

RUIZ-HITZKY, E. et al. Handbook of clay science. **Clay Mineral–and Organoclay–polymer Nanocomposite**. Elsevier, 2006.

SÁNCHEZ, E. et al. Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. **Castellón, Espanha: Instituto de Tecnología Cerámica–AICE/ITC**, 1997.

SILVA, A.; FERREIRA, H. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2, p. 26-35, 2008.

SOUZA, H. S.; SANTOS, P. D. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. E. Blucher, 1992.

SOUZA SANTOS, P. D. Ciência e tecnologia de argilas. **Edgard Blucher Ltda, São Paulo–SP**, v. 1, 1989.

VALENZUELA DÍAZ, F. R.; ABREU, L. D. V.; SOUZA SANTOS, P. Efeito de Envelhecimento em Dispersões Aquosas de Esmectitas de Lages, PB,. **Anais do 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, v. 1, p. 224-231, 1993a.

YAMANAKA, H. T. **Guia técnico ambiental tintas e vernizes–Série P+ L**: CETESB–Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental–São Paulo 2006.