

Método para análise de tamanho de partícula por espalhamento de luz para Bentonita Chocolate

Debora Turon Wagner

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia, PUC-RJ

Isabele Bulhões Aranha

Orientadora, Eng. Química, M. Sc.

Resumo

Foi desenvolvida uma metodologia de análise de tamanho de partícula para argila Bentonita Chocolate, utilizando-se a técnica de espalhamento de luz, com o uso do equipamento Mastersizer 2000. Foram avaliados os efeitos da concentração do dispersante. Fixando o tempo de 24 horas de sedimentação, verificou-se que a Bentonita Chocolate diluída em água gera gráfico monomodal devido à sua má dispersão. Ao utilizar Hexametáfosfato de Sódio como dispersante, tanto com e sem auxílio do ultra-som, o gráfico gerado foi bimodal, mostrando que o Hexametáfosfato de Sódio foi capaz de estabilizar a dispersão melhor que a água. Para frações muito finas, concluiu-se que a teoria de Fraunhofer apresenta erro, e, em contrapartida, a teoria de Mie fornece resultados bem próximos à realidade. Assim sendo, a melhor condição encontrada para análise desta argila foi pela teoria de Mie, com 24h de sedimentação, utilizando 0.05% de Hexametáfosfato de Sódio, com auxílio de ultra-som.

1.0 - Introdução

Argilominerais são silicatos de alumínio hidratados, pertencentes à família dos filosilicatos e que constituem a fração predominante coloidal dos solos, sedimentos e rochas. Em geral, estes minerais possuem uma estrutura cristalina bem definida, mas apresentam freqüentemente substituições isomórficas na rede, não permitindo uma definição única de sua fórmula química. A estrutura dos argilominerais é basicamente composta por camadas constituídas de folhas de sílica e de alumina intercaladas. Existe um forte potencial repulsivo na superfície das camadas resultante da substituição isomórfica. Estes dois fatores contribuem para o aumento da distância entre as camadas quando em presença de água. A esmectita, então, possui uma rede capaz de sofrer expansão, na qual todas as superfícies das camadas estão disponíveis para a hidratação e troca de cátions, sendo esta a sua principal característica. A carga superficial encontrada na argila bentonita chocolate é negativa, permitindo assim a troca catiônica.

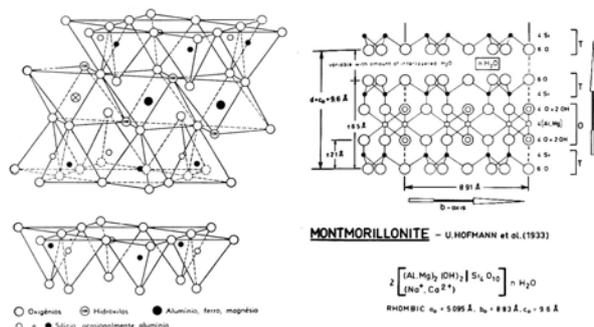


Gráfico 1- Esquemas estruturais de uma montmorilonita (filossilicato do grupo das esmectitas) (Dana, 1983; van der Marel, 1976))

A amostra estudada neste trabalho é uma Bentonita Chocolate, proveniente de Boa Vista, PB, cujo componente principal é uma Montmorillonita, do grupo das esmectitas. As esmectitas representam uma classe de argilominerais com unidade estrutural tipo 2:1 que possuem carga superficial entre 0,2 e 0,6 por fórmula unitária e que apresentam inchamento (afastamento das camadas) quando em presença de água. Sua estrutura é constituída por duas camadas de tetraedros, compostas de um átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio, localizados nos vértices dos tetraedros, com uma camada de octaedro no meio, composta de um átomo de alumínio ou magnésio ligado a átomos de oxigênio ou hidroxila. A substituição isomórfica de certos átomos da rede cristalina dos argilominerais por outros átomos de valência diferente gera um desbalanceamento elétrico. As substituições de Si, nos tetraedros, por cátions trivalentes (Al^{3+} ou Fe) e de Al, nos octaedros, por cátions divalentes (Mg^{2+} ou Fe^{2+}) levam a uma deficiência de cargas e a um potencial negativo na superfície do argilomineral. A carga negativa superficial é compensada por cátions denominados cátions trocáveis. A capacidade de troca catiônica pode ser definida como a soma dos cátions trocáveis que um mineral pode adsorver a um pH específico, isto é a medida das cargas negativas superficiais do mineral. Nos argilominerais estas cargas podem ser originadas de: substituições isomórficas na estrutura; ligações quebradas de bordas e superfícies externas; dissociação de grupos hidroxila acessíveis. As cargas negativas originadas de substituições isomórficas são denominadas cargas permanentes e são independentes do pH, enquanto os outros dois tipos são dependentes do pH e são denominadas cargas variáveis. Os altos níveis de CTC dos argilominerais podem ser atribuídos a alta área superficial de troca de cátions.

1.2 - Fundamentos da técnica do Malvern

1.2.1 – Equipamento

O Mastersizer 2000 é um aparelho utilizado para medir o tamanho das partículas, ou mais especificamente, a distribuição dos diferentes tamanhos de partículas em uma amostra através da difração de raio laser, realizando uma medição rápida e confiável de ampla variedade de tipos de amostras, em um só aparelho, com alta resolução. Possui unidade de dispersão aquosa e a seco. Alguns materiais só podem ser medidos em dispersões aquosas como as argilas (esmectita, caulinita, etc), ou materiais que têm a tendência a aglomerar quando secos como o dióxido de titânio. Para as análises aquosas, o acessório utilizado foi Hydro 2000MU. O equipamento possui um

sistema de detectores com luz vermelha, que detectam o espalhamento frontal, lateral e posterior. A fonte de luz vermelha é o Laser néon de Hélio, cujo comprimento de onda define a faixa de tamanho de partícula que o aparelho mede. Nesse caso, como $\lambda=632,8$ nm, o Mastersizer mede de 0,1 a 1000 microns.

1.2.2 – Teorias

Para a adequação da medida na elaboração das curvas de distribuição granulométrica podem ser utilizados dois princípios de medida denominados: Mie e Fraunhofer. A teoria de Mie descreve a medida de tamanho de partícula por esferas homogêneas de tamanho arbitrário. Para partículas não esféricas, a teoria de Mie considera o diâmetro esférico equivalente por volume-peso. É necessário que se saiba o índice de refração da partícula. Essa teoria não tem limitação quanto ao tamanho de partícula a ser medido. Assim sendo, atualmente, essa teoria é a mais rigorosa, gerando resultados bem próximos à realidade. A teoria de Fraunhofer, por ser uma aproximação, não leva em consideração o índice de refração do material. Essa teoria tem uma grande limitação, pois para partículas muito pequenas, ou seja, com tamanho muito inferior ao comprimento de onda do feixe a ser utilizado, neste caso, inferior a 632,8 nm, o resultado apresenta maior erro. Além disso, partículas planas ou transparentes não podem ser medidas através dessa teoria.

1.2.3 – Outras técnicas

Além do Malvern para determinação da distribuição granulométrica de materiais em geral, encontram-se a peneira e o sedígrafo. O tamanho mínimo que pode ser medido em peneira é de 37 microns; logo, para tamanhos abaixo de 37 microns, esse método não pode ser utilizado. O Sedígrafo mede partículas abaixo de 45 microns, porém, não é indicado para partículas muito pequenas por ter como princípio a lei de Stokes, que considera a velocidade terminal de sedimentação das partículas. Assim sendo, o tempo de análise de partículas pequenas seria enorme.

1.3 - Materiais

Reagentes utilizados: Água Deionizada, Hexametáfosfato de Sódio, $(\text{NaPO}_3)_n$.

A argila utilizada: Bentonita Chocolate, da Mina Bravo de Campina Grande - Paraíba, Brasil.

Equipamentos: Malvern: Mastersizer 2000–APA 2000, Centrífuga: HIMAC–CR21GII, Estufa a vácuo: Nova Ética–MOD404, Balança: OHAUS–Adventurer–AR2140, Mixer: Hamilton–Beach Commercial.

2.0 - Objetivo

Desenvolver metodologia de análise de tamanho de partícula para a bentonita chocolate, utilizando espalhamento de luz, e avaliar os efeitos da concentração do dispersante, com o uso do equipamento Mastersizer 2000.

3.0 - Metodologia

3.1 - Preparação do fracionamento

Para obtenção de uma amostra representativa, passou pelo processo de homogeneização e quartejamento. A amostra foi cominuída em moinho até chegar a 105 mm (150 mesh). Depois de homogeneizada, foram retiradas nove alíquotas de 20g. Cada alíquota foi adicionada à 200ml de água deionizada, e com o auxílio de um mixer foi agitada por 15 minutos. Depois de homogeneizada, o fracionamento foi feito da seguinte forma: o material agitado foi passado em peneira de abertura 270 mesh (53 microns) para separar a fração grossa com ajuda da água deionizada. Garantindo assim que o quartzo ficou retido na peneira e a argila foi depositada na proveta graduada, completando-se a 1000 mL. Utilizamos o bastão de agitação, com pelo menos 10 oscilações, para garantir que a mistura tenha sido homogeneizada. As amostras foram deixadas em repouso em provetas de 1000 mL para sedimentação nos tempos de 6h, 24h, 32h, 48h, 56h, 72h, 96h, 108h e 194h. Foi montado um sistema de vácuo para retirar os 20 cm superiores da proveta graduada. Desses 20 cm, foi retirada uma alíquota para que obtivéssemos em 700 mL de água, 14% de obscuração. Para análise, no Mastersizer 2000, da variação da concentração do dispersante, as alíquotas retiradas foram centrifugadas, secas na estufa a vácuo, e pesadas 0,2 g.

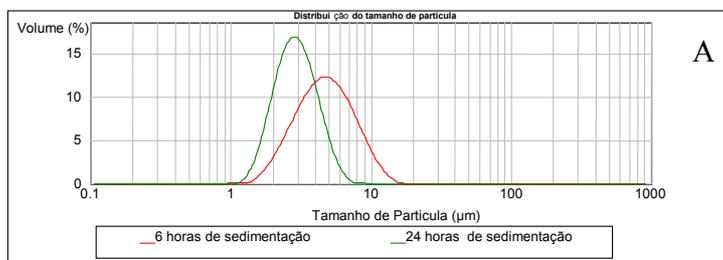
3.2 – Parâmetros utilizados no Malvern

Os parâmetros utilizados em todas as análises foram: Nome da partícula: Montmorillonita; modelo de análise: partícula esférica; rotação: 1700 rpm; volume dispersante: 700mL; Índice de refração do dispersante: 1.330; faixa de tamanho medido: 0.1 a 1000 microns; tempo de agitação: 20 min; número de medidas: cinco medidas com intervalo de 5s. Para o cálculo pela teoria de Mie, foi considerado o índice de refração da partícula sendo 1.560. Já para o cálculo pela teoria de Fraunhofer, o índice de refração da partícula foi desconsiderado. O uso do ultra-som foi feito por 5 min a 6.00Hz.

4.0 - Discussão

4.1 – Determinação do tempo de sedimentação

Foram retiradas nove alíquotas referentes aos tempos 6h, 24h, 32h, 48h, 56h, 72h, 96h, 108h e 194h de sedimentação da argila Bentonita Chocolate para análise de tamanho de partícula. Água foi usada como dispersante. Os resultados obtidos foram:



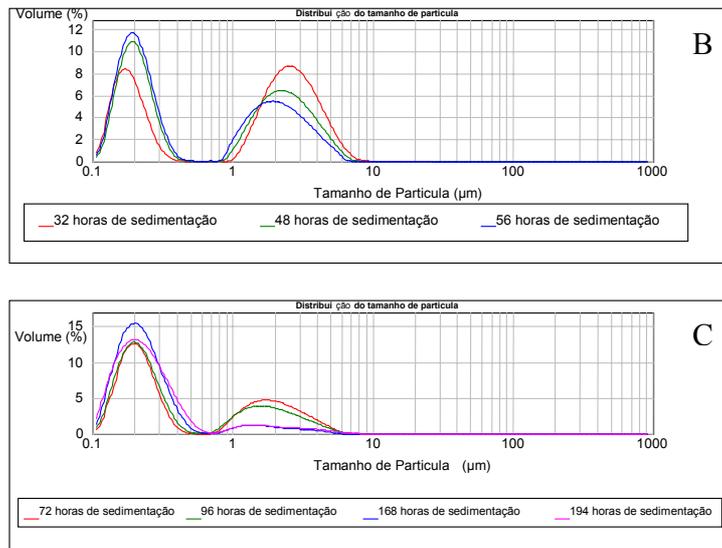


Gráfico 2 - Curvas granulométricas da argila bentonita chocolate nos tempos de A) 6h e 24h, B) 32h, 48h e 56h, e C) 72h, 96h, 168h e 194h

Para tempos de sedimentação de até 24h, as curvas apresentaram-se como uma distribuição gaussiana, tornando-se mais estreita com o aumento do tempo de sedimentação, obtendo-se uma dispersão mais homogênea. Para os tempos de sedimentação maiores do que 24 horas, as curvas tornam-se bimodais, apresentando uma diminuição e um pequeno deslocamento, para menores valores de diâmetro de partícula, do segundo pico, à medida que aumentamos o tempo de sedimentação.

4.2 - Avaliação da concentração do dispersante Hexametáfosfato de Sódio

Pesou-se quatro alíquotas de 0,2g da argila Bentonita Chocolate, obtidas com tempo sedimentação de 24h, para serem analisadas no Malvern utilizando-se as seguintes concentrações de dispersante: 0.05%, 0.10%, 0.50%, e 1.00%. Além das variações da concentração, foram feitas análises calculadas através das teorias de Mie, com e sem ultra-som, e Fraunhofer, com e sem ultra-som.

Os resultados obtidos foram:

- Comparação de diferentes concentrações pela teoria de Mie

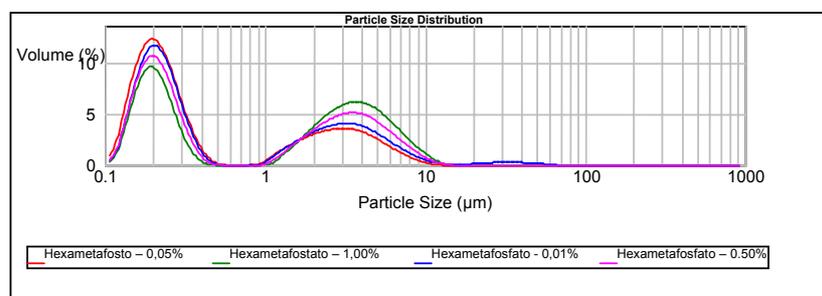


Gráfico 3 - Curvas de distribuição granulométrica da argila chocolate, obtidas pela teoria de Mie, utilizando-se concentração de dispersante de 0,05%.

- Comparação de diferentes concentrações pela teoria de Mie com ultra-som

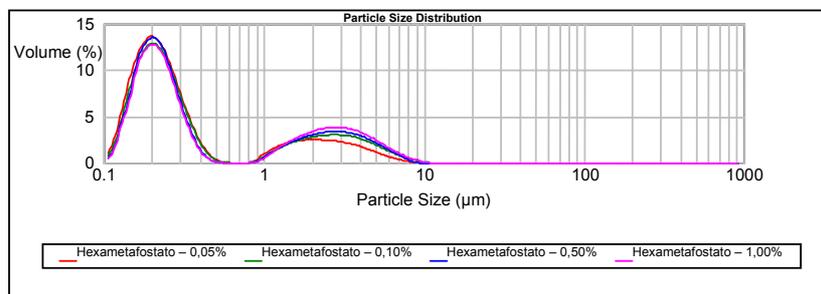


Gráfico 4 - Curvas de distribuição granulométrica da argila chocolate, obtidas pela teoria de Mie, utilizando-se concentração de dispersante de 0,05%, com auxílio de ultra-som.

- Comparação de diferentes concentrações pela teoria de Fraunhofer

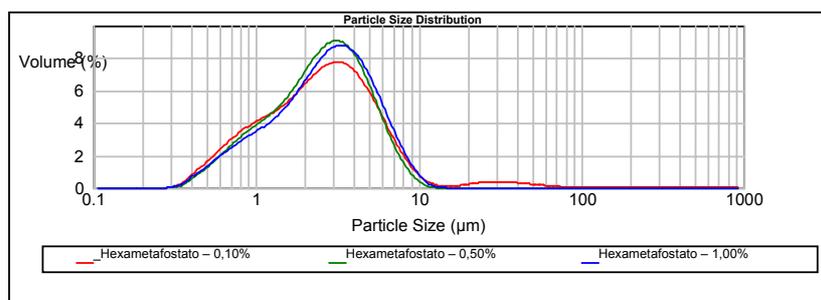


Gráfico 5- Curvas de distribuição granulométrica da argila chocolate, obtidas pela teoria de Fraunhofer, utilizando-se concentração de dispersante de 0,05%.

De acordo com o Gráfico 5, como a faixa de tamanho analisada é muito pequena, o cálculo feito utilizando a teoria de Fraunhofer oferece um resultado mais impreciso, portanto, pode ser descartado. Isto é verificado pelo alargamento do pico para 24h de sedimentação de 0,2 para 10µm. Já a análise feita e calculada pela da teoria de Mie, que é indicada para partículas muito pequenas, indica que a porcentagem em volume para tamanhos de partículas de 0,2 µm aumenta com a diminuição da concentração do dispersante de acordo com o Gráfico 3. A utilização do ultra-som aumentou o teor de finos (de 0,1 a 0,4 µm), e conseqüentemente, diminui a faixa de 1 a 10 µm, de acordo com o Gráfico 4.

4.2.2 – Comparação da dispersão em água com e sem Hexametáfostato de Sódio

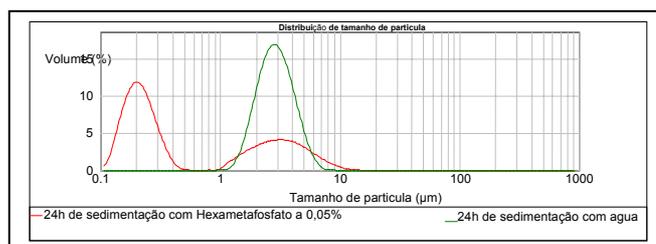


Figura 5- Curvas de distribuição granulométrica da argila chocolate com e sem dispersante

Nota-se que a argila chocolate foi melhor dispersa utilizando Hexametáfosfato de Sódio como dispersante. Ao utilizar Hexametáfosfato de Sódio, observa-se duas faixas de tamanho de partícula que não foram separadas fazendo-se a dispersão apenas com água.

5.0 – Conclusões

Comparando as análises feitas para 24h de sedimentação, podemos notar que fazendo a dispersão somente a água, o gráfico gerado é monomodal; já utilizando-se hexametáfosfato de sódio como dispersante o gráfico obtido é bimodal. Isto mostra que o hexametáfosfato de sódio foi capaz de estabilizar a dispersão melhor que a água.

Observou-se o aumento da concentração de finos com a diminuição da concentração do dispersante. A melhor condição encontrada para análise desta argila foi com 24h de sedimentação, utilizando 0.05% de hexametáfosfato de sódio, com auxílio de ultra-som.

A teoria de Fraunhofer não foi eficaz para a análise da bentonita chocolate, optando-se pela teoria de Mie, que de acordo com a literatura (MAN 0247: Operators Guide, 2003; Xu, 2002) fornece resultados bem próximos à realidade.

De acordo com a lei de Stokes, para obtermos partículas com tamanho de 5 μm , utilizando uma altura de sedimentação de 20 cm, devemos usar um tempo de sedimentação de 148 min (Moore and Reynolds, 1989), ou seja, 2,46 horas.

6.0 – Agradecimentos

Ao CNPQ, aos amigos do SCT, aos meus pais e irmãs.

7.0 – Referencias Bibliográficas

ARANHA, I. B. **Floculação e estabilização de sistemas coloidais** 1999. 26p. Seminário (Mestrado) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

ENGLAND. Malvern Instruments Ltd. 1998,1999. **MAN 0247: Operators Guide**. England, 2003, 108p

KIPPAX, PAUL. **Measuring Particle Size Using Modern Laser Diffraction Techniques**. Paint & Coatings Industry, aug. 2005. Disponível em <[http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000930/\\$file/MRK696-01.pdf](http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000930/$file/MRK696-01.pdf)>

KIPPAX, PAUL. **Why particle sizing?**. Paint & Coatings Industry, aug. 2005. Disponível em <[http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000930/\\$file/MRK696-01.pdf](http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000930/$file/MRK696-01.pdf)>

MOORE, D.M., Reynolds, Jr. R. C., **X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals**. Oxford : Oxford University Press, 1989. 332 p

PEVEAR, D.; ESLINGER, E. **Clay Minerals for petroleum geologists and engineers**. Sepm short course n°22, Tulsa, USA, 1926. 383p.

XU, RENLIANG. **Characterization: Light Scattering Methods**. Miami: Springer, 2002, 420p