

Aula 06

Bentonitas



PMT 5846 – Ciência e Tecnologia de Argilas

Prof. Antonio Carlos Vieira Coelho
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais EPUSP - 2020



Introdução

- **O que é bentonita?** Bentonita é uma argila; portanto, é constituída essencialmente por um ou mais argilominerais acessórios ou impurezas.
- **Bentonita** “é uma argila que contém essencialmente argilominerais do grupo das esmectitas (anteriormente chamado de grupo da montmorilonita), não importando sua origem ou ocorrência” *(segundo definição apresentada pelo Prof. Ralph E. Grim em conferência plenária do Congresso Internacional de Argilas da AIPEA em Madrid em 1972).*
- As espécies mineralógicas (argilominerais) mais comuns do grupo das esmectitas são as seguintes:
 - Montmorilonita (propriamente dita);
 - Hectorita;
 - Série da Nontronita/Beidelita;
 - Saponita;
 - Volconscoíta;
 - Stevensita.
- As bentonitas constituídas essencialmente por montmorilonita e hectorita tem emprego industrial. Pequenas quantidades de saponita são também utilizadas.



- As espécies mineralógicas ou argilominerais mais comuns do grupo das esmectitas são as seguintes:
- **Montmorilonita:** $(yM^+)(Al_{2-y}Mg_y) Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
- **Hectorita:** $(yM^+) (Mg_{3-y}Li_y) Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
- **Nontronita:** $(xM^+) Fe_2(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
- **Beidelita:** $(xM^+) Al_2(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
- **Saponita:** $(xM^+) Mg_3(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
- **Volconscoíta:** $(0,3Ca^{2+}) (Cr^{3+},Mg,Fe^{2+})_2 (Si,Al)_4 O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$
- **Stevensita:** $Ca_{0.15}Na_{0.33}Mg_{2.8}Fe^{2+}_{0.2}Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
- **Sauconita:** $(0,3Na^+) Zn^{2+}_3 (Si,Al)_4 O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$



Esmectitas x Talco/Pirofilita e Micas

- **Estrutura cristalina das esmectitas** – O grupo das esmectitas tem a estrutura cristalina em camadas 2:1. Outros argilominerais que tem estruturas cristalinas 2:1, os quais estão relacionadas estruturalmente com o grupo das esmectitas, são o grupo do **talco/pirofilita** e o grupo das **micas**.
- O grupo do **talco/pirofilita** é constituído por:
 - **Talco** : fórmula da cela unitária cristalina $Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4$;
 - **Pirofilita** : cela unitária $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4$;
 - o talco é o equivalente magnésiano da pirofilita: $6 Mg^{2+} \equiv 4 Al^{3+}$.
- O grupo das **micas** é constituído por 30 espécies mineralógicas; uma delas, de ocorrência frequente, é a **mica muscovita***, de aplicações industriais variadas.
 - A mica muscovita tem fórmula de cela unitária $K_2[Al_4(AlSi_3)O_{20}(OH)_4]$.

* Em português, aparecem igualmente os termos **muscovita** e **moscovita**



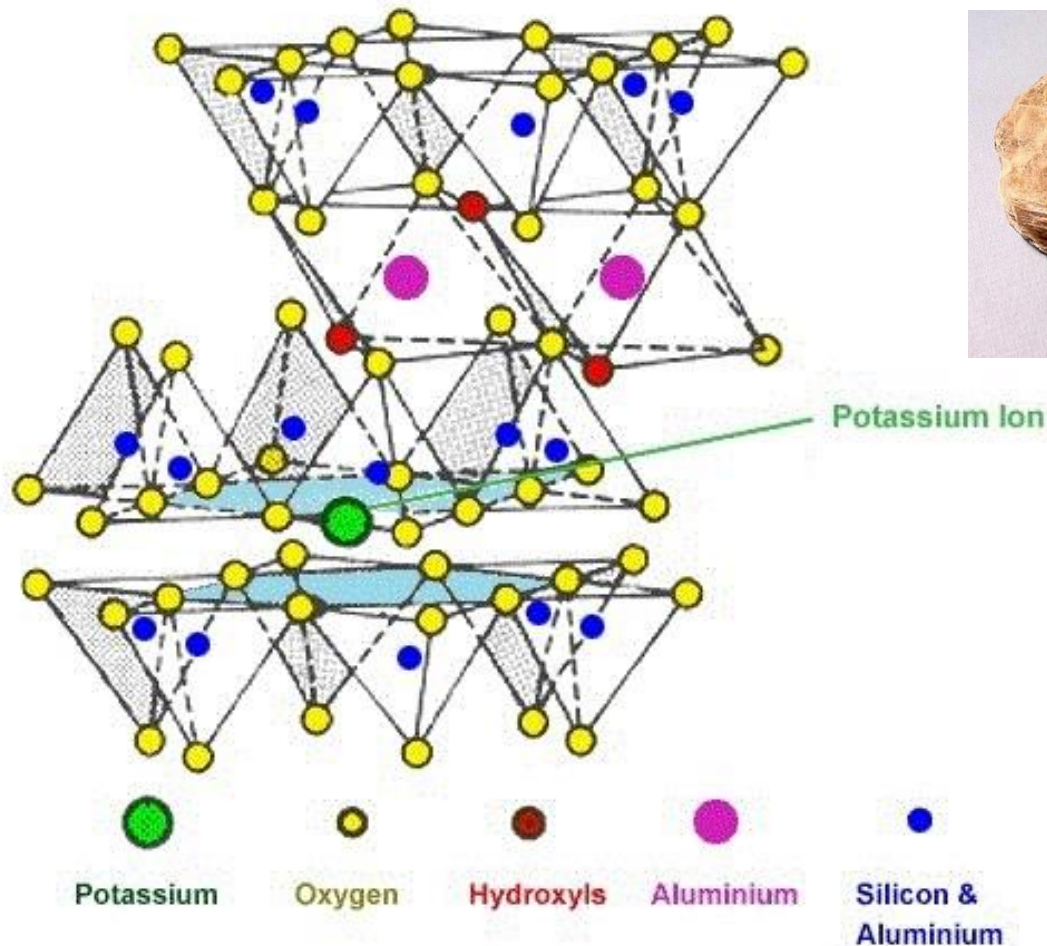
Cargas Eléctricas: Talco/Pirofilita e Micas

- Comparando as fórmulas das celas unitárias dos três – talco, pirofilita e mica muscovita – conclui-se que, por grupo O_{20} , a carga eléctrica final é zero para o talco e para a pirofilita.
- No entanto, devido à substituição isomórfica de $2Si^{4+}$ dos $8Si^{4+}$ por $2Al^{3+}$, a cela unitária da mica muscovita tem carga eléctrica negativa igual a $(-2,0)$. Essa carga negativa $(-2,0)$ é neutralizada por $2K^+$, que se localizam regular e periodicamente entre as camadas 2:1 consecutivas, tornando zero a carga eléctrica dos cristal de mica muscovita.
- Esses íons potássio são “fixos” na estrutura cristalina da mica, devido ao seu grande raio catiônico e à “grande força de atração entre as camadas 2:1”, minimizando as distâncias entre elas. Esses íons potássio da mica muscovita são descritos como “intercalados irreversivelmente” nas “galerias” ou espaços interlamelares entre as camadas 2:1.



Cargas Elétricas: Talco/Piروفilita e Micas

Esses íons potássio são “fixos” na estrutura cristalina da mica, devido ao seu grande raio catiônico e à “grande força de atração entre as camadas 2:1”, minimizando as distâncias entre elas. Esses íons potássio da mica muscovita são descritos como “intercalados irreversivelmente” nas “galerias” ou espaços interlamelares entre as camadas 2:1.





Cargas Elétricas: Esmeclitas

- Todas as esmeclitas tem estruturas cristalinas intermediárias em relação aos dois extremos: talco/pirofilita e mica muscovita.
- As diferenças são devidas ao fato de haver substituições isomórficas nas camadas 2:1 (Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} ; Mg^{2+} por Li^{+} na folha octaédrica; Si^{4+} por Al^{3+} na folha tetraédrica), gerando, em consequência, um desbalanceamento (falta) de carga elétrica positiva na cela unitária.
- Portanto, a carga elétrica da cela unitária dos argilominerais esmeclíticos é negativa; seu valor está, essencialmente, entre (-0,6) e (-1,4) por grupo O_{20} .
- Esse valor (*intermediário entre zero – talco/pirofilita - e (-2,0) – micas*) leva a propriedades diferentes de troca (ou de reversibilidade de troca) dos cátions neutralizantes e a características especiais na separação ou inchamento ("*swelling*") das "galerias" entre as camadas 2:1 (*que são os espaços interlamelares*).



Fórmulas: Montmorilonita e Hectorita

- As **fórmulas gerais** das celas unitárias da montmorilonita e da hectorita, neutralizadas por cátions trocáveis reversivelmente, são as seguintes:
 - Montmorilonita: $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
 - Hectorita: $M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$onde **M** é um cátion monovalente (Na^+); **x** é o grau de substituição isomórfica, que segundo diferentes autores varia entre 0,5 e 1,4.
- As **fórmulas usuais** das celas unitárias de montmorilonita-Na de Wyoming, USA, e de hectorita de Hector, California, USA, são:
 - **Montmorilonita-Na de Wyoming** : $Na_{0,66} (Al_{3,34} Mg_{0,66}) Si_8 O_{20} (OH)_4$
 - **Hectorita-Na de Hector** : $Na_{1,05} (Mg_{4,95} Li_{1,05}) Si_8 O_{20} (OH)_4$.

Propriedades e Usos Industriais

- **Propriedades importantes e principais usos industriais de bentonitas**
 - Murray resumiu as principais propriedades físicas e químicas das esmectitas, constituintes essenciais das bentonitas (**Tabela I**) e os principais usos industriais atuais das bentonitas (**Tabela II**).
- A seguir, trataremos dos principais tipos de bentonitas usadas como Argilas Industriais e de algumas aplicações.

Important physical and chemical properties of smectites

2:1 Expandable layers

High layer charge

High base exchange capacity

Very thin flakes

High surface area

High absorption capacity

High swelling capacity

High viscosity

Thixotropic

Color: tan, olive green, brown, blue-gray, white

Tabela I

Tabela II

Applications of smectites

Drilling muds	Dessicants	Pharmaceuticals
Foundry bonds	Detergents	Pillared clays
Iron ore pelletizing	Emulsion stabilizers	Plasticizers
Cat litter	Fertilizer carrier	Rubber filler
Absorbents	Food additive	Sealants
Adhesives	Fulling wool	Seed growth
Aerosols	Herbicide carrier	Soil stabilization
Animal feed bonds	Industrial oil absorbent	Slurry trench stabilization
Barrier clays	Insecticide and pesticide carrier	Suspension aids
Bleaching earths	Medicines	Tape joint compounds
Catalysts	Nanoclays	Water clarification
Cement	Organoclays	
Ceramics and refractories	Paint	
Cosmetics	Paper	
Crayons	Pencil leads	
De-inking newsprint		
Deodorizers		

Aplicações – Adsorção e Reatividade

Table 10.1.3. Uses of clay minerals based on their adsorption properties and reactivity

Clay family	Industry	Uses	Activation*
Bentonite	Agriculture, horticulture	Soil improvement, composting	r, s
		adsorption of mycotoxins	o
	Chemical industry	Sulphur production: refining, decolouration, bitumen extraction	r, a
		Catalysts	r, a, s
		Carriers for pesticides	r, a, s, o
		Dehydrating agents	r, a, s
	Cleaning industry	Adsorbents for radioactive materials	r, a, s, o
		Regeneration of organic fluids for dry cleaning	a
		Polish and dressings	r, s
		Additives for washing and cleaning agents and soap production	r, s
	Environmental technology	Forest and water conservation: fire extinguishing powders, binding agents for oil on water	r, a
		Animal husbandry, manure treatment, cat litter	r, s
		Water and waste water purification	r, s, a
		Sewage sludge pelletizing	r, a
		Barriers	r, s

*r: raw bentonite, a: acid-activated bentonite, s: soda-activated bentonite, o: organo-bentonite.

Aplicações – Adsorção e Reatividade



Table 10.1.3. Uses of clay minerals based on their adsorption properties and reactivity

Clay family	Industry	Uses	Activation*
	Food stuff industry	Refining, decolouration and stabilization of vegetable and animal oils and fats	r, a
		Fining of wine, juices, beer stabilisation, purification of saccharine juice and syrup	r, a, s
	Mineral oil industry	Refining, decolouration, purification and stabilization of mineral oils, fats, waxes and paraffins	r, a
	Paper making	Pigment and colour developer for carbonless copying paper	a
		Adsorption of impurities in circulation water	r, a, s
		De-inking in waste-paper recycling	r, a, s
	Cosmetics, pharmaceuticals	Powders, tablets, drug carrier, odour control, liquid absorption	r, a, s, o

*r: raw bentonite, a: acid-activated bentonite, s: soda-activated bentonite, o: organo-bentonite.



Aplicações – Reologia

Table 10.1.2b. Uses of bentonites based on their rheological properties

Area of applications	Uses	Activation*
Agriculture, horticulture	Soil improvement	r, s
Building industry	Supporting dispersions for cut-off diaphragma wall constructions, shield tunneling, subsoil sealing, antifriction agents for pipejacking and shaft sinking additions to concrete and mortar	r, s r, s
Ceramics	Plasticising of organic masses, improvement of strength, fluxing agents	r, a
Foundries	Binding agents for moulding and core sands	r, s
	binding agents for anhydrous casting sands	o
	thickening of blackwashes	o

*r: raw bentonite, a: acid-activated bentonite, s: soda-activated bentonite, o: organo-bentonite.



Aplicações – Reologia

Table 10.1.2b. Uses of bentonites based on their rheological properties

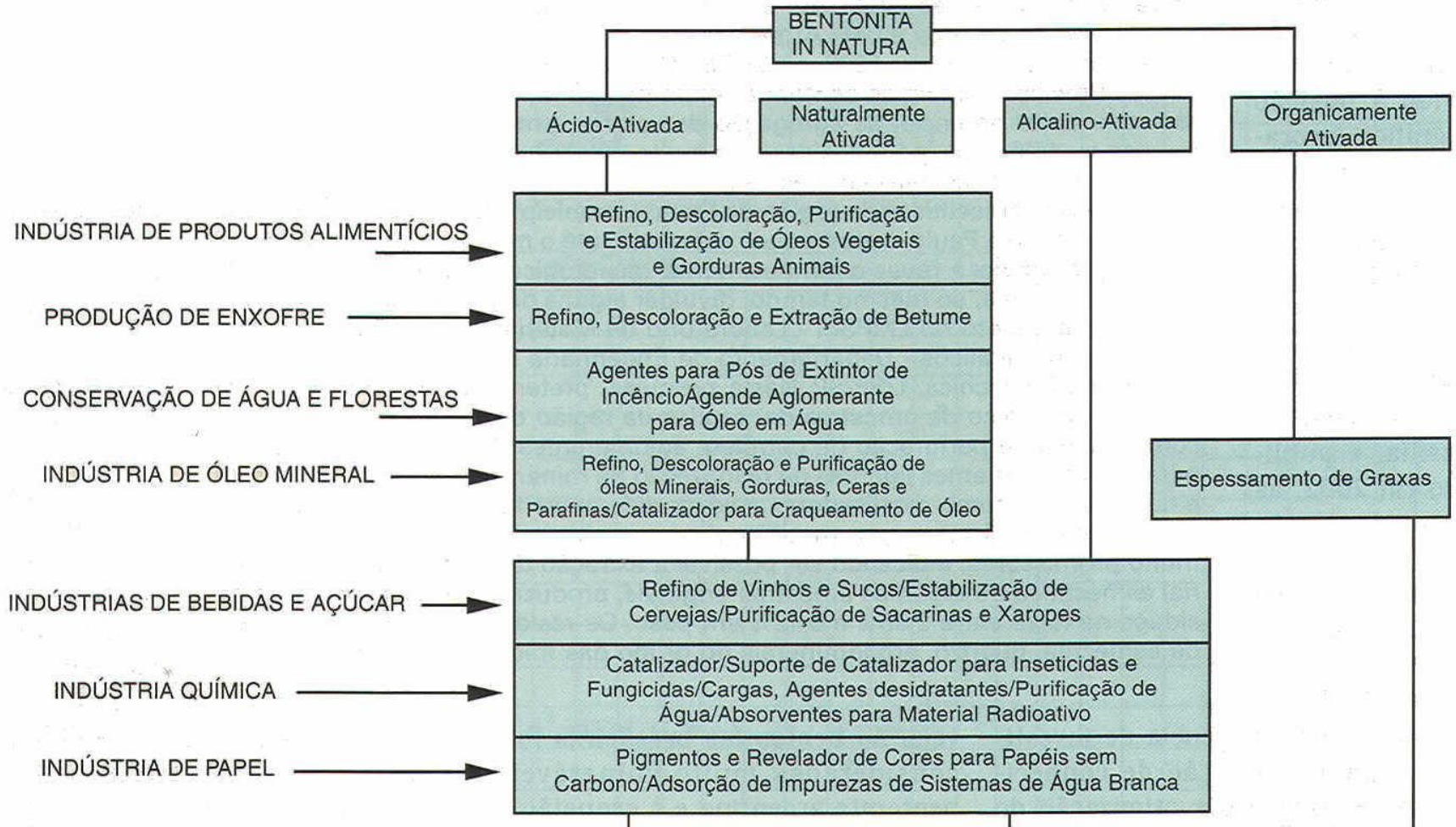
Area of applications	Uses	Activation*
Mineral oil industry	Drilling fluids	r, a, o
	thickening of greases	o
Paints, varnishes	Thickening, thixotroping, stabilising, anti-settling agents	s, o
	coating materials, sealing cement, additives for waxes and adhesives	s, o
Pharmaceutical industry, cosmetics	Bases of creams, ointments and cosmetics	r, a, s
	Stabilisation of emulsions	r, o
Tar exploitation	Emulsification and thixotroping of tar-water emulsions, tar and asphalt coatings, additives for bitumen	a, o

*r: raw bentonite, a: acid-activated bentonite, s: soda-activated bentonite, o: organo-bentonite.



Aplicações de Bentonitas

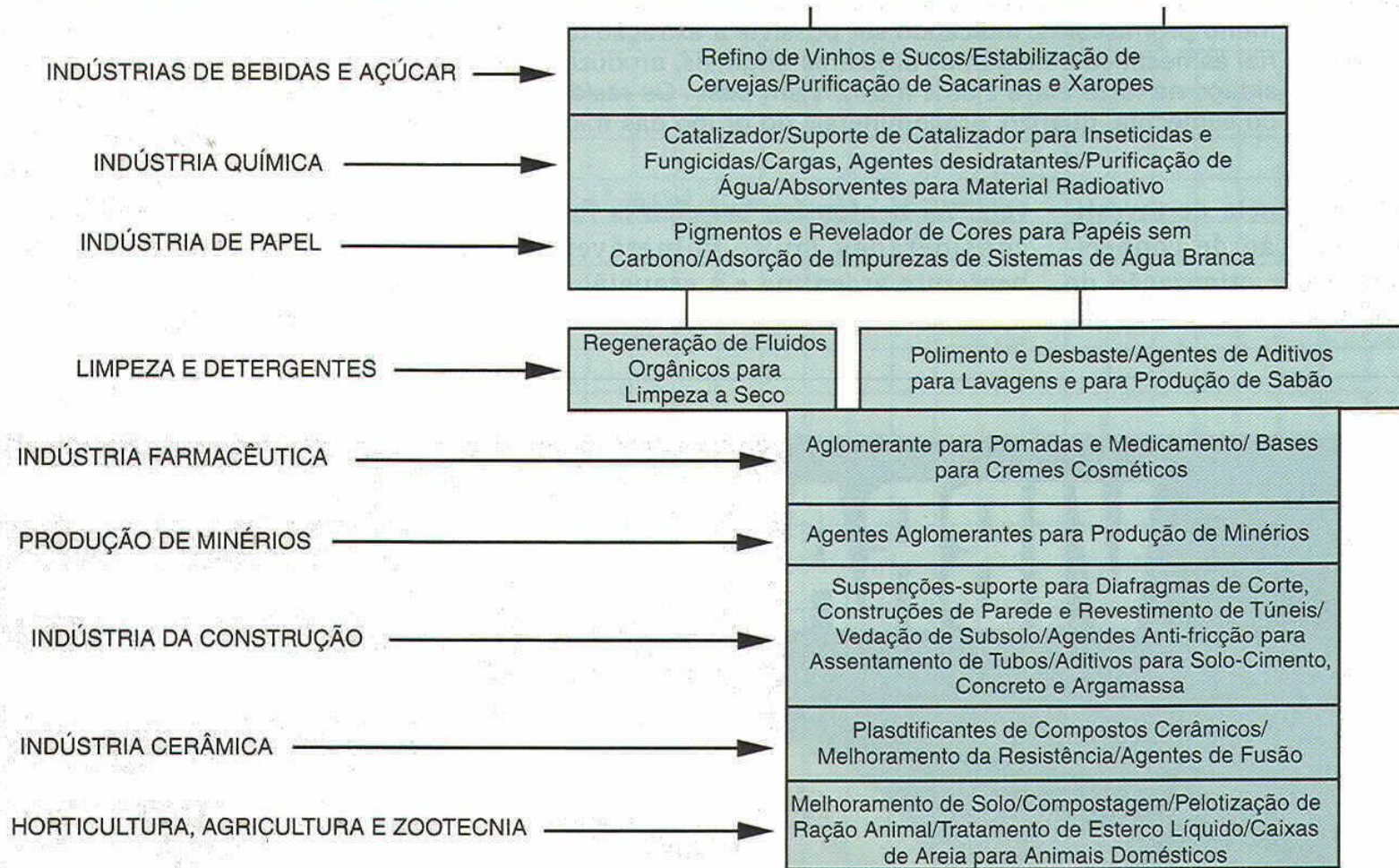
Quadro 1 - Principais áreas de aplicação das bentonitas





Aplicações de Bentonitas

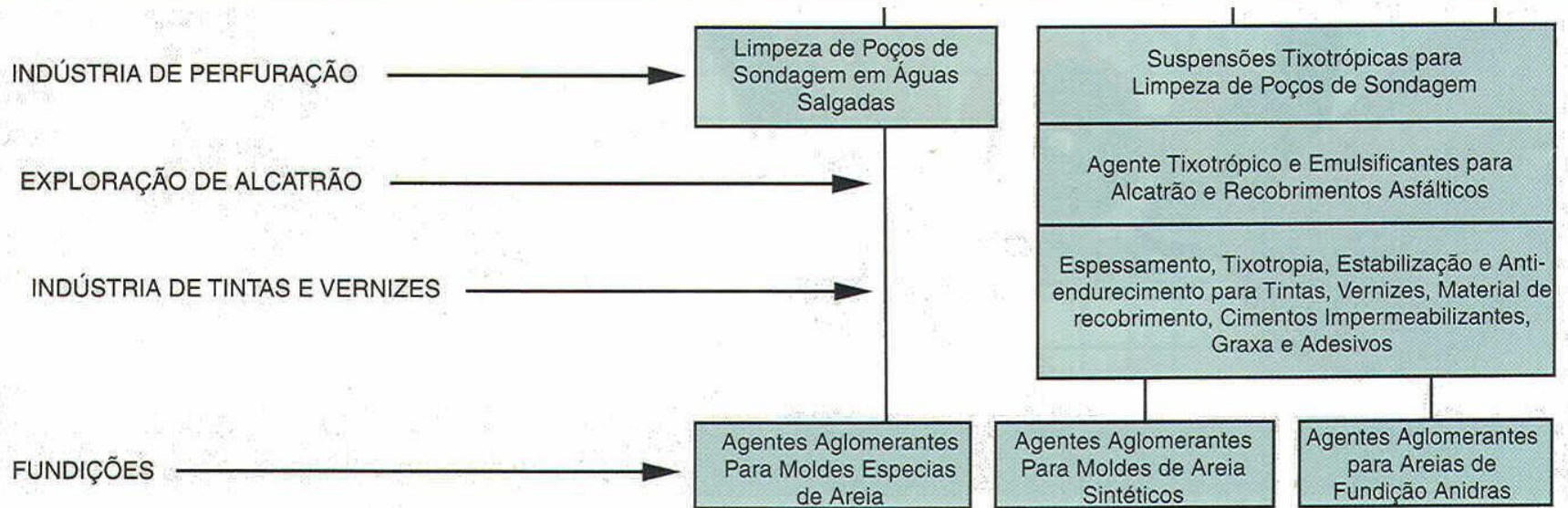
Quadro 1 - Principais áreas de aplicação das bentonitas



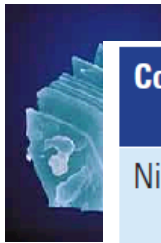


Aplicações de Bentonitas

Quadro 1 - Principais áreas de aplicação das bentonitas



BRASIL MINERAL - nº 220 - Agosto de 2003



Commodity	World rank	Percent of total world production	Commodity	World rank	Percent of total world production
Niobium	1	95	Aluminium (primary)	6	4
Tantalum	2	19	Phosphate rock	6	4
Iron ore	2	17	Pig iron	6	4
Bauxite	2	13	Magnesium metal (primary)	6	1
Rare earth minerals	2	1	Talc	7	5
Asbestos	3	13	Chromium ores & concentrates	7	3
Alumina	3	10	Tin (smelter)	7	3
Graphite	3	4	Zirconium minerals	7	2
Kaolin	4	10	Salt	8	3
Cobalt (mine)	4	7	Lithium minerals	8	2
Manganese ore	5	8	Magnesite	8	2
Tin (mine)	5	5	Bentonite	9	3
Vermiculite	5	4	Steel (crude)	9	3
Beryl	5	0.1	Nickel (mine)	10	4
Sillimanite minerals	5	0.1	Tungsten (mine)	10	1

Table 1 Brazil's top 10 world rankings by commodity, with proportion of world total produced.

Fonte: Mineral information and Statistics for the BRIC countries 1999-2008. British Geological Survey. 2010

World Mine Production and Reserves:⁶ Global reserves are large, but country-specific data are not available.

	Bentonite		Mine production Fuller's earth		Kaolin	
	2018	2019 ^a	2018	2019 ^a	2018	2019 ^a
United States	4,670	4,700	¹ 1,880	² 12,000	5,530	5,500
Brazil (beneficiated)	520	520	—	—	1,800	1,800
China	5,600	5,600	—	—	3,200	3,200
Czechia	277	280	—	—	⁷ 3,620	⁷ 3,600
Germany	395	390	—	—	4,300	4,300
Greece	⁷ 1,360	⁷ 1,400	53	60	—	—
India	800	810	6	6	⁷ 4,000	⁷ 4,000
Iran	360	360	—	—	790	790
Mexico	470	470	110	110	330	330
Senegal	—	—	178	180	—	—
Spain	175	180	625	630	⁷ 450	⁷ 450
Turkey	1,500	1,500	20	—	1,400	1,400
Ukraine	110	110	—	—	2,400	2,400
United Kingdom	—	—	—	—	1,000	1,000
Other countries	2,230	2,200	345	350	13,400	13,000
World total (rounded)	18,500	18,500	¹ 3,220	¹ 3,300	42,200	42,000

World Resources: Resources of all clays are extremely large.

Substitutes: Clays compete with calcium carbonate in filler and extender applications; diatomite, organic pet litters, polymers, silica gel, and zeolites as absorbents; and various siding and roofing types in building construction.

^aEstimated. E Net exporter. — Zero.

¹Does not include U.S. production of attapulgite.

²Data may not add to totals shown because of independent rounding.

³Includes refractory-grade kaolin.

⁴Defined as production (sold or used) + imports – exports.

⁵Defined as imports – exports.

⁶See Appendix C for resource and reserve definitions and information concerning data sources.

⁷Includes production of crude ore.

CLAYS



■ **Bentonita Branca (Montmorilonita Branca)**

- A montmorilonita propriamente dita, contendo apenas os íons Si, Al, Mg, O e H (que são "incolores"), possui uma cela unitária incolor; se o cátion trocável M for incolor (por exemplo Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), o cristal é incolor. De outro lado, se houver substituições isomórficas na camada 2:1 por cátions "coloridos", tais como Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{3+} , ou esses cátions constituírem a população de cátions trocáveis M, a bentonita é colorida. Obviamente, matéria orgânica e minerais acessórios como impurezas também podem colorir as bentonitas.
- A fórmula de uma montmorilonita-Na de South Dakota, USA, de cor creme esverdeada devido à substituição parcial de Al^{3+} por Fe^{2+} é:
 - $\text{Na}_{1,08} (\text{Al}_{3,22} \text{Fe}_{0,36} \text{Mg}_{0,46}) (\text{Si}_{7,74} \text{Al}_{0,26}) \text{O}_{20} (\text{OH})_4$.
- Os **depósitos de bentonita branca são raros** devido às condições peculiares de formação geológica (ausência de matéria orgânica e de rochas contendo ferro e outros metais com cátions coloridos durante a decomposição de cinzas vulcânicas ricas em sílica). São constituídas essencialmente por montmorilonita-Na (sem ferro estrutural) e sílica coloidal.



■ **Bentonita Branca (Montmorilonita Branca) (cont.)**

- Hectorita-Na e saponita-Na são também os constituintes de algumas bentonitas brancas comerciais atuais.
- *White bentonites are rare and are usually a calcium variety. About 150,000 tons of white bentonite is consumed annually for niche markets including detergents, ceramics, paper, cosmetics, paint, and wine clarification. White bentonite occurrences are in Texas and Nevada in the US, Greece, Turkey, Italy, Morocco, and Argentina.*
- *The FOB price of most bentonites is very low ranging from US\$35 to US\$110 per ton. White bentonites, depending on their purity, range in price from US\$200 to US\$1,500 per ton.*
- Um detalhe importante: se a bentonita branca tiver que satisfazer as especificações para uso farmacêutico e cosmético, a suspensão aquosa é comumente seca por nebulização para ficar adequada para o controle microbiológico e produzir um pó de fácil escoamento (“free flowing”).

Informação
de 2002

Murray, H. – *Industrial Clays Case Study. Report No. 64. Mining, Minerals and Sustainable Development. International Institute for Environment and Development. Março 2002.*

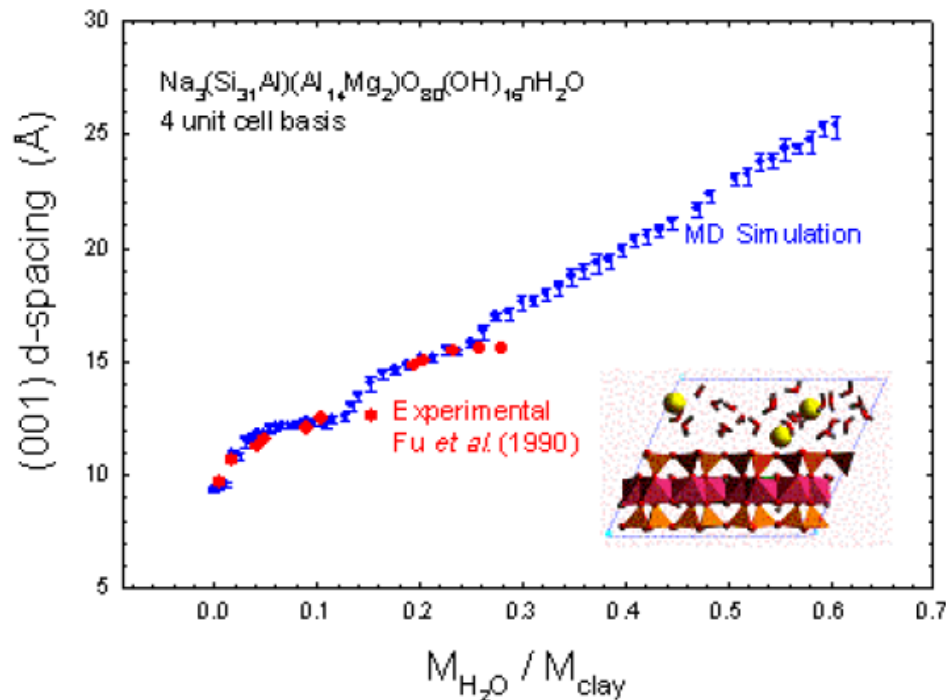


Cátions Trocáveis

- **Cátions Intercalados Reversivelmente** (*ou cátions trocáveis*)
 - A carga negativa da cela unitária da montmorilonita é neutralizada pelos cátions Na^+ ou Ca^{2+} hidratados.
 - Esses cátions estão hidratados devido ao fato de que, na Natureza, as bentonitas-Na e -Ca são formadas em ambientes aquáticos salinos.
 - Porque eles são hidratados, seus diâmetros são bem maiores do que os respectivos diâmetros catiônicos anidros; em consequência, a atração pelas camadas 2:1 negativas é menor e a distância entre elas é maior do que na forma anidra.
 - Assim, água e moléculas orgânicas também polares são atraídas pelos cátions Na^+ ou Ca^{2+} trocáveis que estão dentro das galerias e podem intercalar entre as camadas 2:1, provocando a expansão da estrutura cristalina na direção perpendicular à superfície das camadas 2:1 → **é o fenômeno do inchamento** ("*swelling*").
 - No caso da bentonita-Na em água, esse inchamento pode atingir valores tão elevados quanto 14 vezes o volume original do fragmento sólido de argila.

■ Cátions Intercalados Reversivelmente (ou *cátions trocáveis*)

- A distância entre as camadas 2:1 varia de 0,95nm (9,5Å) para a montmorilonita-Na "anidra" até 2,25nm (22,5Å) para a mesma montmorilonita-Na com 4 camadas de moléculas de água por cela unitária intercaladas nas galerias.



Swelling behavior for a smectite clay derived from molecular dynamics simulations. Expansion of clay interlayer with increasing water content is denoted directly by X-ray diffraction measurement of the basal (001) d-spacing.



CTC – Capacidade de Troca de Cátions (*em inglês CEC*)

- **Capacidade de Troca de Cátions**
 - A troca reversível de cátions é avaliada pelo valor da grandeza chamada “**Capacidade de Troca de Cátions (CTC)**”.
 - A CTC é definida como o número de miliequivalentes de um cátion monovalente trocável por 100g de argila seca a 100°C.
- A CTC é **medida** experimentalmente.
 - Cation exchange capacity is usually measured in soil testing labs.
 - There are a number of methods for determining CEC, but for a given sample results from different methods are not consistent.
 - One **direct method** is to replace the normal mixture of cations on the exchange sites with a single cation such as **ammonium (NH_4^+)**, to replace that exchangeable NH_4^+ with another cation, and then to measure the amount of NH_4^+ exchanged (which was how much the soil had held).



Capacidade de Troca de Cátions **CTC** (*em inglês CEC*)

- A CTC é medida **experimentalmente**.
 - The 'ammonium acetate method' is time consuming. However, the **methylene blue method** is much faster and is still widely used, despite being less reliable.
 - Commonly, soil testing labs estimate CEC by summing the calcium, magnesium and potassium measured in the soil testing procedure with an estimate of exchangeable hydrogen obtained from the buffer pH.
 - This method is named **Effective CEC Method (CEC_e)**.
 - Generally, CEC values arrived at by this summation method will be slightly lower than those obtained by direct measures.



Cálculo “Teórico” da CTC

A seguir, será ilustrado como pode ser calculado o valor da CTC a partir de uma fórmula como a da **montmorilonita-Na de Wyoming**.

- Calcular a “massa molecular” da cela unitária $[\text{Na}_{0,66} (\text{Al}_{3,34} \text{Mg}_{0,66}) \text{Si}_8 \text{O}_{20} (\text{OH})_4]$ da **montmorilonita-Na anidra**:
 - “massa molecular” = 749,18g
- Essa “massa molecular” tem 0,66 Na^+ trocável por cela unitária, o que corresponde em miliequivalentes de Na^+ :
 - $1 \text{Na}^+ = 1 \text{ equivalente(Eq) de } \text{Na}^+ = 1000\text{mEq}$; logo $0,66 \text{Na}^+ = 660\text{mEq } \text{Na}^+$
- Portanto, se 749,18g de argila possuem 660mEq Na^+ trocável, em 100g de argila (\equiv valor da CTC) teremos:

$$CTC = \frac{660 \times 100}{749,18} = 88 \text{ mEq}/100\text{g}$$

- Esse valor é a ordem de grandeza usual dos valores de CTC das bentonitas-Na de valor comercial.
- A CTC das **esmeclitas-Na** acha-se na **faixa de 80 a 130 mEq/100g**, e a CTC das **esmeclitas-Ca** entre **40 e 70mEq/100g**.



■ **Bentonitas Sódicas e Cálcicas**

- Há alguns depósitos de bentonita em que, naturalmente, a porcentagem de sódio trocável reversivelmente (medida em % Na_2O) é elevada, podendo atingir 3,3%, sendo o teor de cálcio próximo de zero; essas bentonitas pouco comuns foram chamadas de “bentonitas sódicas” ou “bentonitas-Na”.
- Bastante comuns são os depósitos de bentonitas em que a porcentagem de cálcio trocável reversivelmente (medida em % CaO) pode atingir 2,75 e a porcentagem de sódio é próxima de zero; são as “bentonitas cálcicas” ou “bentonitas-Ca”.
- Esses dois tipos costumam ser caracterizados pelas suas “capacidades de inchamento” quando umedecidos ou colocados em água.
- **Bentonita-Na** tem elevada capacidade de inchamento; após o inchamento em água forma sistemas tixotrópicos viscosos ou gelatinosos.
- **Bentonita-Ca** tem uma capacidade de inchamento muito pequena em comparação com bentonita-Na, devido à diferença nos processos de hidratação dos cátions; ela apenas desagrega em fragmentos pequenos se colocada em água.



■ **Bentonitas Sódicas e Cálcicas**

- Existe um ensaio de laboratório, normatizado, denominado **“Inchamento de Foster”**, que diferencia numericamente esses dois extremos de bentonita.
- O **Inchamento de Foster** é o volume ocupado, após inchamento em água, de 1g de bentonita seca a 60°C e moída.
- **Bentonita-Na** tem um valor de inchamento superior a 15mL/g de bentonita.
- **Bentonita-Ca** tem valor igual ou inferior a 1mL/g de bentonita.
- De outro lado, podem ser encontradas na Natureza, com bastante frequência, bentonitas contendo simultaneamente cálcio e sódio em teores cujas somas equivalem aos valores extremos mencionados anteriormente.
- Colocadas em água, as camadas sódicas incham e as cálcicas não; o volume da bentonita Na/Ca inchada tem valor intermediário entre os volumes inchados da bentonita se ela fosse 100% sódica ou 100% cálcica; o mesmo valor intermediário acontece no ensaio de Inchamento de Foster.



- **Bentonitas Sódicas e Cálcicas** *(final)*
 - Devido à raridade no número de depósitos de bentonita-Na e o interesse industrial nessa argila pelas propriedades físicas e químicas especiais, um grande número de bentonitas-Ca ou Na/Ca são transformadas, por troca de cátions, em bentonitas-Na.
 - Essas bentonitas tratadas são chamadas de “Na-exchanged bentonites” ou “bentonitas com ativação alcalina” (para diferenciar da “ativação ácida” e da “ativação térmica”).
 - **O Brasil produz e utiliza bentonita-Na obtida por ativação alcalina e importa bentonita-Na natural.**



■ Hectorita

- Hectorita é um argilomineral esmectítico lítio-magnésiano com características pouco usuais, uma vez que tem substituição significativa do Mg^{2+} por Li^+ e de $(OH)^-$ por F^- nas folhas octaédricas das camadas 2:1. Portanto, hectorita necessita condições químicas muito especiais para sua formação na Natureza; em consequência, as bentonitas hectoríticas são raras e são constituídas essencialmente por hectorita-Na, sem ferro.
- Essas bentonitas também tem cor branca e não contém sílica cristalina.
- Os depósitos mais importantes estão no oeste dos EUA, em Hector, California, e no Amargosa Valley, Nevada.
- A fórmula detalhada da hectorita –Na de Hector é a seguinte:
 - $(Na_{0,56} K_{0,02} Ca_{0,02}) (Mg_{5,30} Li_{0,66} Al_{0,04}) Si_8 O_{20} (OH)_{2,70} F_{1,30}$



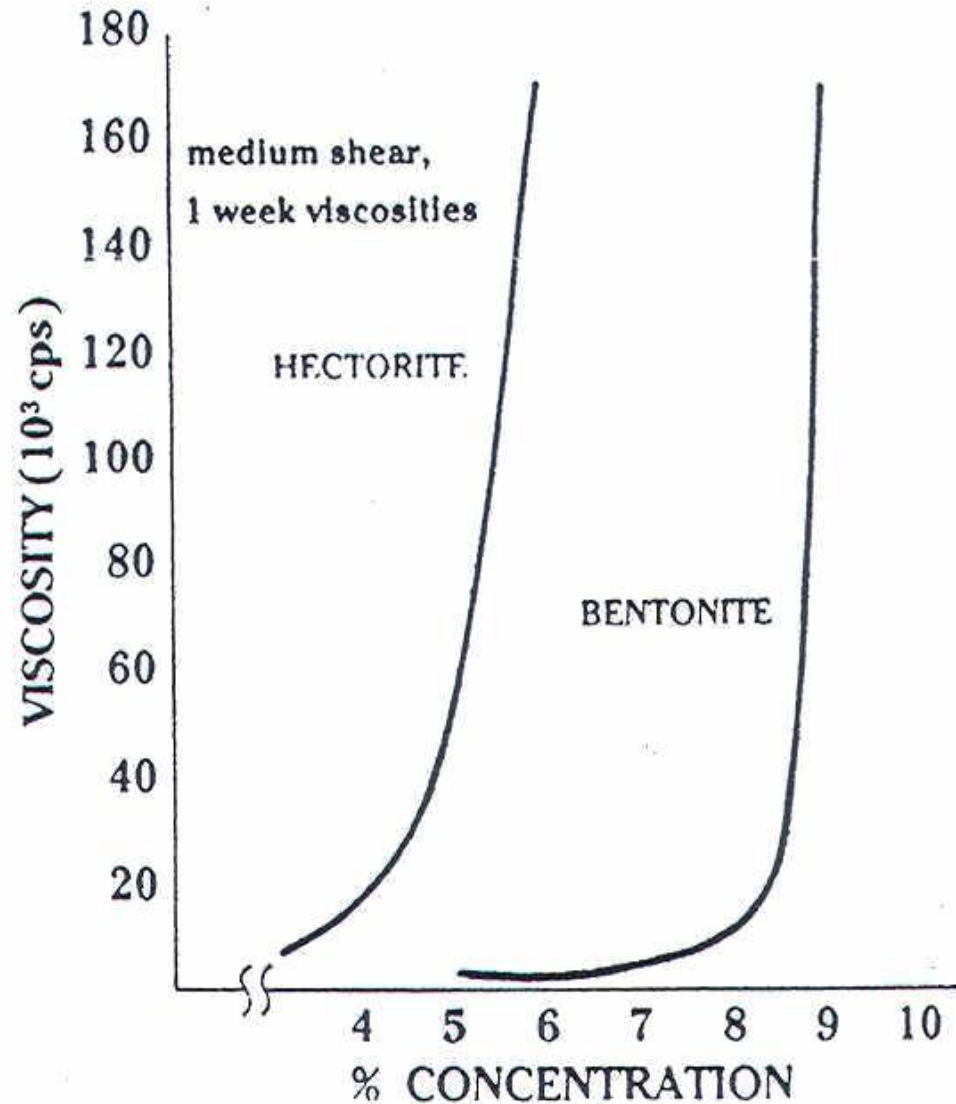
■ Hectorita

- Bentonitas hectoríticas sódicas são muito valiosas em termos de exploração comercial por possuírem propriedades muito procuradas, especialmente viscosidade muito grande e outras propriedades reológicas superiores às da montmorilonita sódica.
- A **Figura 1** mostra esquematicamente a evolução comparativa da viscosidade tixotrópica de suspensões aquosas de montmorilonita-Na e hectorita-Na em função da concentração (g/100mL); os seguintes fatos podem ser observados:
 - a. Para o mesmo valor de viscosidade, a concentração de hectorita é a metade daquela da montmorilonita;
 - b. As curvas de crescimento das viscosidades tem um formato aproximadamente parabólico ascendente;
 - c. O crescimento torna-se quase vertical para valores da ordem de 4% para a amostra de hectorita e de 8% daquela da montmorilonita;
 - d. Acima dessas concentrações, as dispersões, de muito viscosas, passam a pastas e gelificam reversivelmente se o sistema for deixado em repouso (tixotropia).



- **Hectorita** (*final*)

Figura 1 – Comparação entre as Viscosidades Aparentes de dispersões aquosas de bentonita-Na (Wyoming) e Hectorita-Na (Hector) em função das concentrações





■ **Hectorita** (*cont.*)

- É por essa razão que a hectorita é considerada uma esmectita hidrofílica de grande eficiência.
- Hectorita e bentonita montmorilonítica branca são casos da categoria de Argilas Industriais, cujas características são as de serem argilas especiais muito raras, que necessitam tecnologias avançadas para a produção de pequeno número de toneladas para nichos de mercado locais e internacionais.
- *Hectorite was sold for such products as cleaners, cosmetics, pharmaceuticals, paint, polishes, and waxes* ⁽¹⁾.
- *The United States accounted for almost all world hectorite production with 50,000 t/yr. Hectorite was used primarily as a rheological agent* ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Virta, R.L. *Clay and Shale. 2011 Mineral Yearbook . USGS.* ⁽²⁾ Virta, R.L. *Clay and Shale. 2004 Mineral Yearbook . USGS.*



■ **Hectorita Sintética (Laponita)**

- A demanda por hectorita-Na devido aos valores melhores de suas propriedades em relação às de montmorilonita-Na branca (bentonita branca) e devido à raridade dos depósitos comerciais, mesmo nos EUA (onde existem os maiores depósitos conhecidos), foi um incentivo à pesquisa para processos de produção de hectorita-Na sintética. As linhas de pesquisa se orientaram no emprego de temperaturas baixas (até 90°C) ou hidrotérmicas (até 200°C).
- Newmam (1962) patenteou para a Laporte Industries (UK) um processo de produção de hectorita-Na sintética, apresentando as propriedades da hectorita natural. O produto, que atualmente é designado como de 1ª geração, foi chamado de "Laponite B"; tem fórmula da cela unitária :
 - $\text{Na}_{1,0} (\text{Mg}_{5,0} \text{Li}_{1,0}) \text{Si}_{8,0} \text{O}_{20} (\text{OH})_{3,0} \text{F}_{1,0}$.
- Na época, já havia outras Laponitas comerciais, como a "Laponite S".

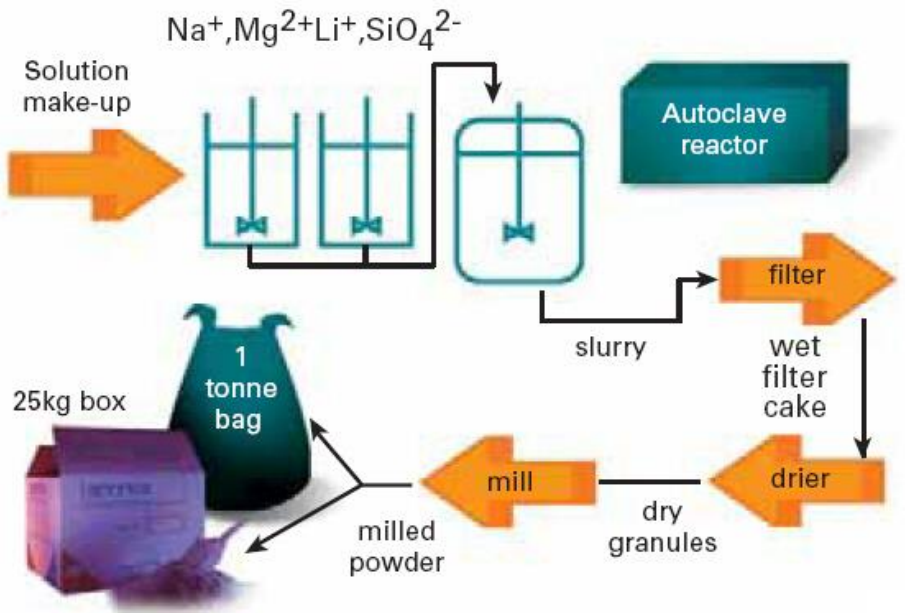


■ **Hectorita Sintética (Laponita)**

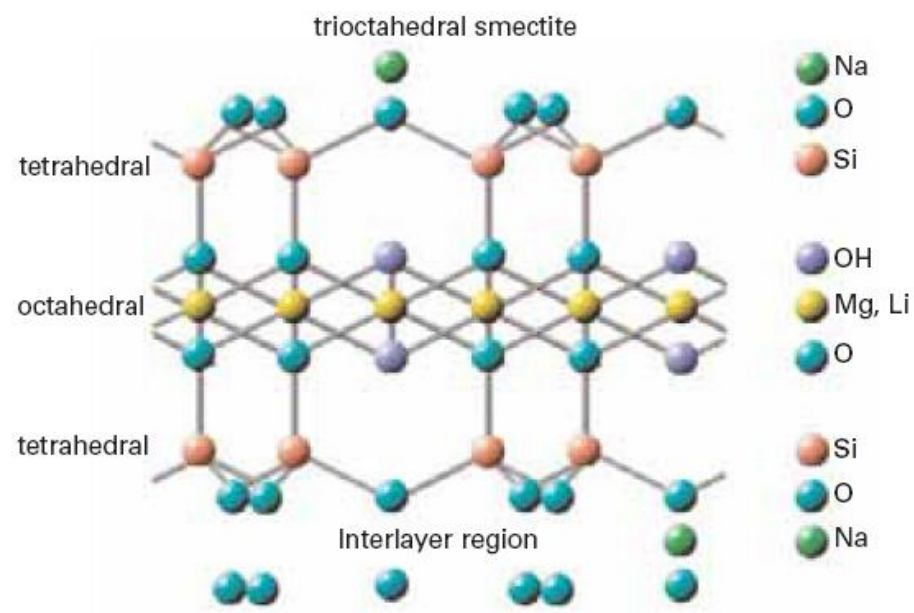
- Outros processos de síntese de produtos semelhantes à hectorita-Na natural foram desenvolvidos na Laporte, porém sem flúor; foram chamadas de 2ª geração.
- Um exemplo é a “Laponita RD”: ela tem propriedades de dispersão em água e de gelificação melhores do que os produtos de 1ª geração.
- Outro exemplo da 2ª geração é a “Laponita CP”, cuja fórmula da cela unitária é:
 - $\text{Na}^{+}_{0,60} [(\text{Mg}_{5,10} \text{Li}_{0,60} \square_{0,30}) \text{Si}_{8,0} \text{O}_{19,40} (\text{OH})_{4,60}]^{0,60-}$.



Production flow diagram



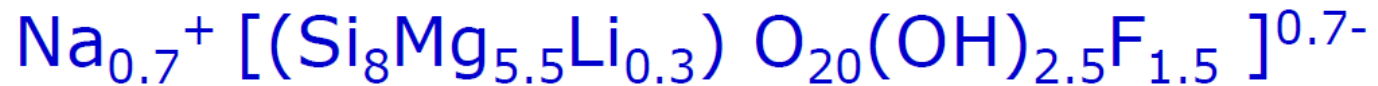
Idealised structural formula





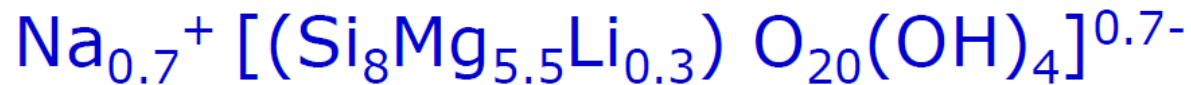
Empirical chemical formulae

- **Type 1- INCI- sodium magnesium fluorosilicate-** optimised for film forming properties, e.g. Laponite JS & B



- and

- **Type 2- INCI- sodium magnesium silicate-** optimised for rheological properties, e.g. Laponite RD, RDS, S482, XLG & XLS





Comparison of primary particles

Californian hectorite



Wyoming bentonite



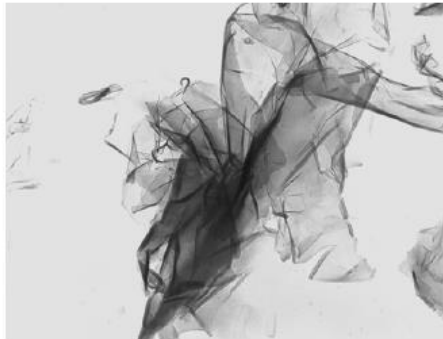
Laponite 100nm



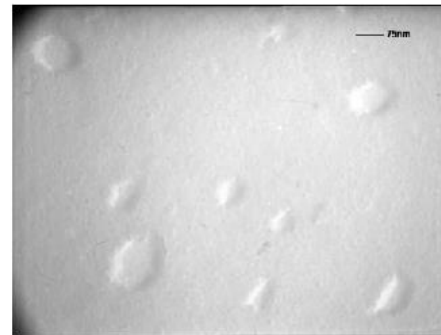
Gel formation-House of cards



Layered silicate morphology



Montmorillonite



Laponite
(mag. ~15x higher)



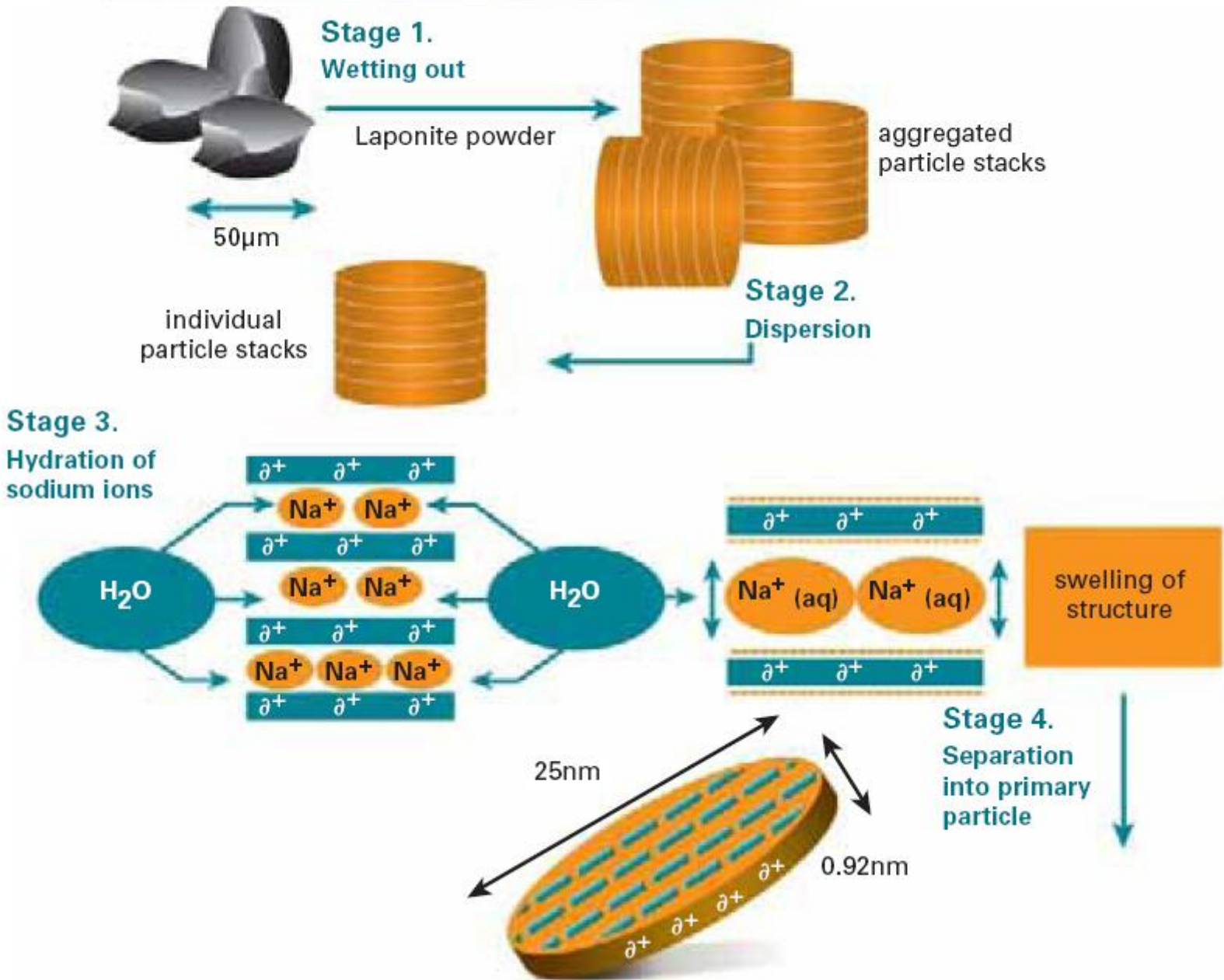
Hectorite

1µm Hectorite



ROCKWOOD
ADDITIVES

Addition of Laponite to water (schematic)





■ **Hectorita Sintética (Laponita)**

- A linha de produtos “Laponita”, desenvolvidos e por longa data propriedade da empresa Rockwood Additives (UK), atualmente são propriedades da empresa alemã **BYK Additives GmbH**.
- Tradicionalmente dois tipos ou graus (“grades”) básicos de produtos eram e continuam sendo comercializados:
 - a. Graus formadores de géis aquosos: Laponitas “RD”, “XLG”, “D”, “DF”;
 - b. Graus formadores de sóis aquosos: Laponitas “RDS”, “XLS”, “OS”, “S”, “JS”.
- “Laponitas” podem formar sóis aquosos muito viscosos, incolores e transparentes, especialmente em comparação com montmorilonita-Na. Por exemplo, a mesma viscosidade do sol com 6% de montmorilonita-Na é obtida com 2% de Laponita.
- Sóis aquosos de Laponitas tem comportamento tixotrópico não-usual.
- Diferentemente também de outras duas esmectitas, Laponitas produzem géis aquosos incolores, transparentes e altamente tixotrópicos.



Laponita

LAPONITE – Properties and Benefits

Property	Benefits
Synthetic layered silicate	<ul style="list-style-type: none">• High purity• Colourless dispersion• Excellent consistency• Free from abrasives
Colloidal sized primary crystal	<ul style="list-style-type: none">• Produces clear gels or sols in water to give ultra-clear products• Disperses rapidly in water without the need for high shear
Inorganic material	<ul style="list-style-type: none">• Cannot support microbial growth• Not affected by high temperature• Non-yellowing• Non-toxic• Non-flammable• Free from crystalline silica



Summary of Laponite grades and characteristics:

Gel forming grades	Temporary Sol forming grades	Permanent sol forming grades	Function
RD, B	RDS	S482 SL25	For rheology control in surface coatings, household products and general and industrial applications
XLG	XLS		High purity, low heavy metal, controlled microbiological content for rheology control in personal care/ cosmetic applications
D, DF	DS		Rapid dispersion in sorbitol solution for rheology control in toothpaste applications
	S, JS	S482 SL25	High sol stability grades for electrically conductive, antistatic and barrier films.

Note: Laponite SL25 is a 25% solids content ready-for-use liquid dispersion

Contact Rockwood if you need special grades to suit your particular requirements.



■ **Esmectitas (Bentonitas) Organofílicas**

- Prof. R.M. Barrer do Imperial College, UK, mostrou que, assim como o Na^+ da montmorilonita-Na é trocável pelo cátion amônio NH_4^+ , ele pode ser trocado pelo cátion quaternário de amônio $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$, cuja sigla é TMA. Esse experimento foi a origem da síntese de uma grande quantidade de esmectitas de diferentes cátions quaternários de amônio – os “Quats”.
- Esses compostos eram hidrofóbicos e não dispersáveis em água, isto é, não formavam sóis e géis aquosos. O Dr. J.W. Jordan, da National Lead Industries, USA, mostrou que a bentonita-Na de Wyoming, USA, trocada com cátions quaternários de amônio monosubstituído, com cadeia alquílica desde C1 até C18 por radical, pode dispersar em alguns líquidos orgânicos, formando sóis e géis análogos aos formados em água pela bentonita-Na.



- **Esmectitas (Bentonitas) Organofílicas**

- Esses compostos híbridos “esmetctitas-organofílicos” tem grande número de aplicações:

A process based on the exchange capacity is used to make special products from Na-montmorillonite which are termed organo-clays. In this process, the exchangeable ions on the montmorillonite surface are replaced with alkylamine cations which produce a hydrophobic surface (Jordan, 1950). These organic-clad Na-montmorillonites are used as thickeners in paints, greases, oil-based drilling fluids, and to gel various organic liquids.



- **Esmectitas (Bentonitas) Organofílicas** (*cont.*)
 - Bentonita, Hectorita e Laponita são normalmente utilizadas na produção de esmectitas organofílicas; hectorita, em especial, para produtos cosméticos. Exemplos de esmectitas organofílicas utilizadas em produtos cosméticos são os seguintes:
 - a. Hectorita – “ditallowbenzilamônio”;
 - b. Hectorita – “ditallowdimetilamônio” (“Quaternium-18 Hectorite”);
 - c. Hectorita – “steralkonium”;
 - d. Bentonita – “ditallowdimetilamônio” (“Quaternium-18 Bentonite”);
 - e. Bentonita – “steralkonium”;
 - f. Bentonita – “Quaternium-18-benzalkonium” .



- **Esmectitas (Bentonitas) Organofílicas** *(final)*
 - Nomes comerciais como “Bentone”, “Claytone”, “Tixogel”, “Cloisite” e “Baragel”, com siglas específicas, são usados para esses compostos híbridos esmectitas-cátions quaternários de amônio.
 - Atualmente, a pesquisa mais intensa de vanguarda sobre nanocompósitos argila-polímeros, utiliza esmectitas naturais (montmorilonita branca; hectorita; saponitas) e sintéticas (“Laponitas” e “fluoro-hectoritas”).



“ Nanoclays ”

■ **Nanoargilas**

- Atualmente, é muito empregada a expressão “nanoargilas” (“nanoclays”). Nanoargilas são argilas ultrafinas, usualmente consideradas como tendo dimensões menores do que $0,2\mu\text{m}$; uma dimensão, pelo menos, está na faixa de 1 a 100nm. Montmorilonita-Na, hectorita-Na e “Laponitas” são nanoargilas.
- Apesar de montmorilonita-Na e hectorita-Na sejam facilmente dispersáveis e delamináveis em água, algumas Laponitas do grau “Produtor de Sóis” tem maior delaminação.
- A Tabela IV a seguir mostra, para fins comparativos, as análises químicas de bentonita-Na e -Ca, de hectorita-Na natural e de duas laponitas, “Laponita B” e “Laponita RD”.



Tabela IV – Análises Químicas de Algumas Esmectitas

% Óxidos	Mo-Na	Mo-Ca	Hc	L-B	L-RD
P.F.	6,85	7,99	2,24	5,52	7,55
SiO ₂	55,44	51,14	55,86	51,42	55,6
Al ₂ O ₃	20,14	19,76	0,13	-----	0,08
Fe ₂ O ₃	3,67	0,83	0,03	0,04	0,04
FeO	0,30	traços	-----	-----	-----
MgO	2,49	3,22	25,03	24,37	25,1
CaO	0,50	1,62	traços	0,08	0,06
Na ₂ O	2,75	0,04	2,68	3,60	3,29
K ₂ O	0,60	0,11	0,10	-----	0,20
TiO ₂	0,10	-----	-----	-----	0,15
F	-----	-----	5,96	5,12	-----
LiO ₂	-----	-----	1,05	1,29	0,70
Umidade (105oC)	7,63	14,81	9,90	7,33	5,76
TOTAL	100,47	99,52	102,98	98,77	98,53

LEGENDA

Mo-Na : Bentonita-Na, Upton, Wyoming, USA; **Mo-Ca** : Bentonita-Ca, Polkville, Mississippi, USA; **Hc** : Hectorita-Na, Hector, California; **L-B** : "Laponita B"; **L-RD** : "Laponita-RD"; ----- : não encontrado



Nanocompósitos e “Pillared Clays”

- **Nanocompósitos Bentonita - Polímeros**

Another recently developed concept is to use Na-montmorillonites in plastic compositions called nanocomposites. The Na-montmorillonite is delaminated to produce extremely thin, small particles which can then be treated with organic molecules to cause them to interact with the plastic polymers to produce exceedingly strong and heat-resistant products. These products are now being used in certain automotive plastic components.

Pillared clays are another recent development in which the ions on the Na-montmorillonite are exchanged with specific chemicals such as Al hydroxide which goes into the interlayer position. By controlling the amount of chemical added, pore sizes can be regulated. These pillared clays can be tailored for specific catalyst and absorbent uses.

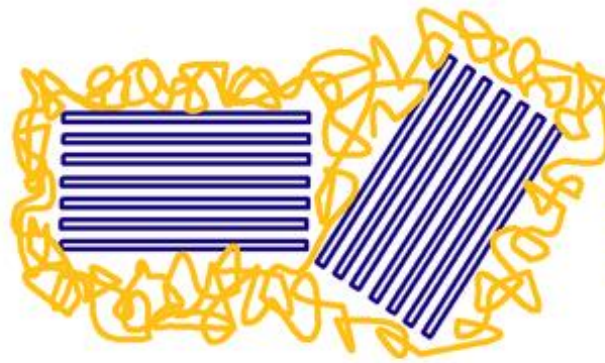
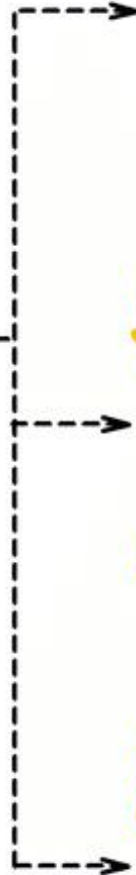


Clay

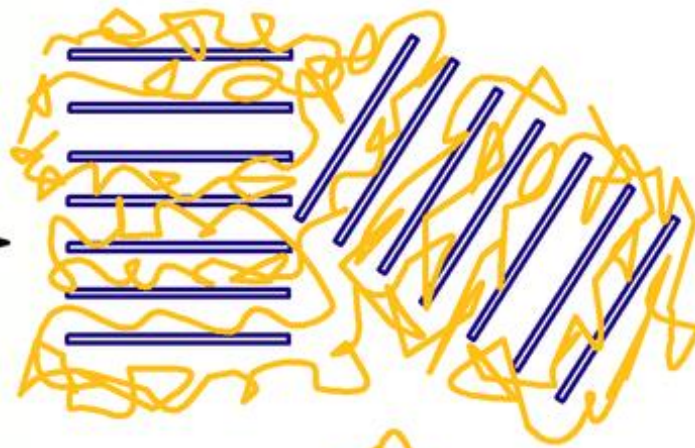
+



Polymer



Phase separated structure



Intercalated structure

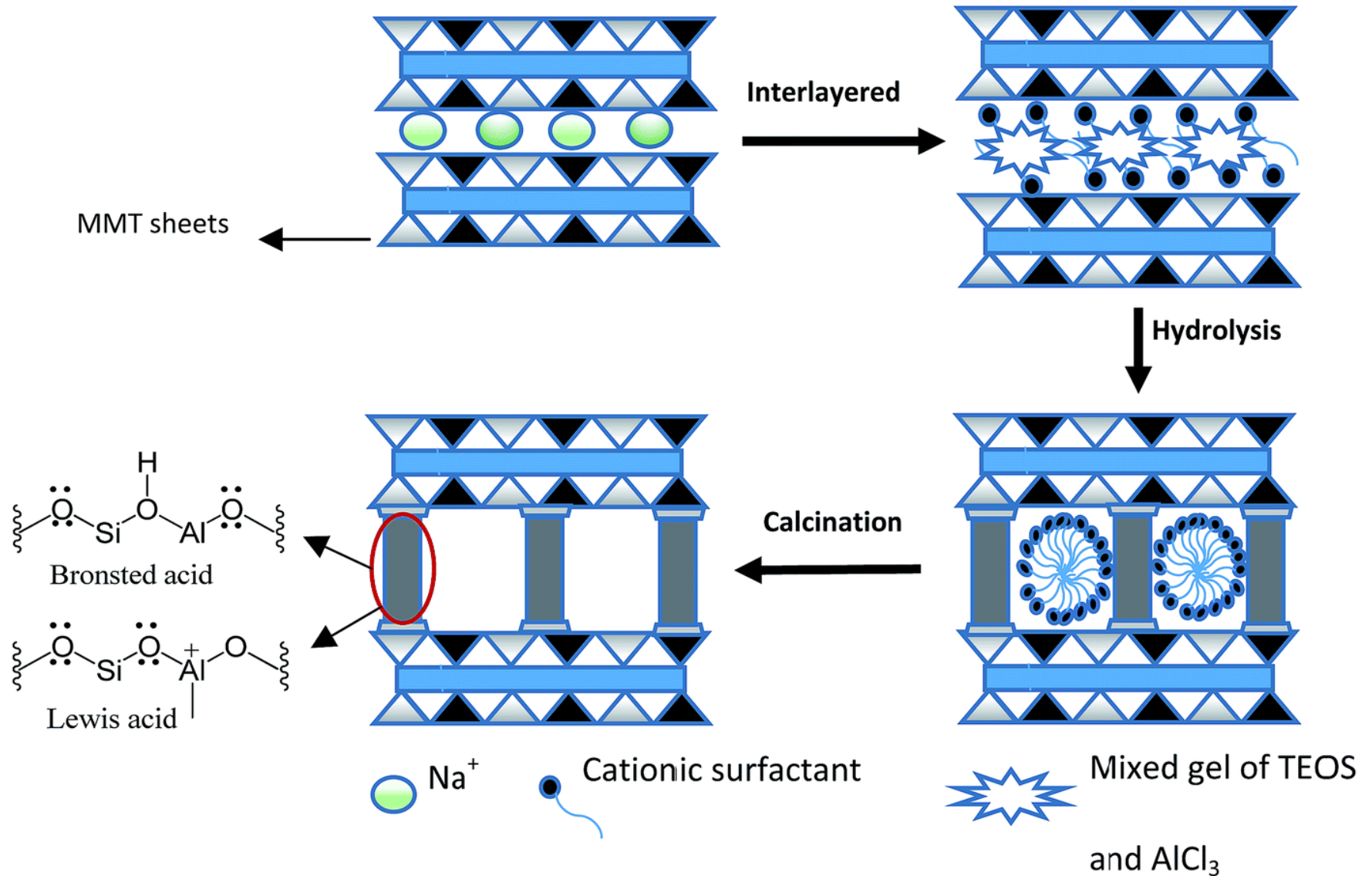


Exfoliated structure

Nanocompósitos



"Pillared Clays"





Tamanho e Morfologia dos Cristais

■ Tamanho e Morfologia dos Cristais de Esmeclitas

- Essas duas propriedades são bastante diferentes entre os microcristais de montmorilonita-Na, de hectorita-Na natural e de hectoritas-Na sintéticas ou Laponitas.
- A **Tabela III** mostra, comparativamente, quais são as diferenças nas três esmeclitas.

Tabela III – Morfologia e Dimensões dos Cristais de Três Esmeclitas Diferentes

Esmeclita	Morfologia	Diâmetro	Espessura
Montmorilonita-Na	Lamelas sub-euédricas (placas de perfil irregular, às vezes angular)	0,1 μ m a 2,0 μ m de diâmetro	1nm a 20nm
Hectorita-Na	Ripas muito delgadas	0,1 μ m a 2,0 μ m de comprimento e 50nm a 0,2 μ m de largura	3nm a 8nm
“Laponita” ou hectorita-Na sintética	Placas com a forma de discos	25nm de diâmetro	0,92nm



- **Tamanho e Morfologia dos Cristais de Esmectitas** *(cont.)*
 - Essas diferenças são consideradas como as responsáveis pelas diferenças apontadas anteriormente entre as propriedades reológicas dos sóis e géis desses três tipos de esmectitas sódicas.
 - As **Figuras 2, 3 e 4** a seguir são, respectivamente, micrografias eletrônicas de transmissão de uma bentonita-Na branca, de uma hectorita-Na natural e de "Laponita RD", visando apresentar as três "morfologias" da Tabela III.



Figura 2 – MET de bentonita branca de Wyoming, USA.

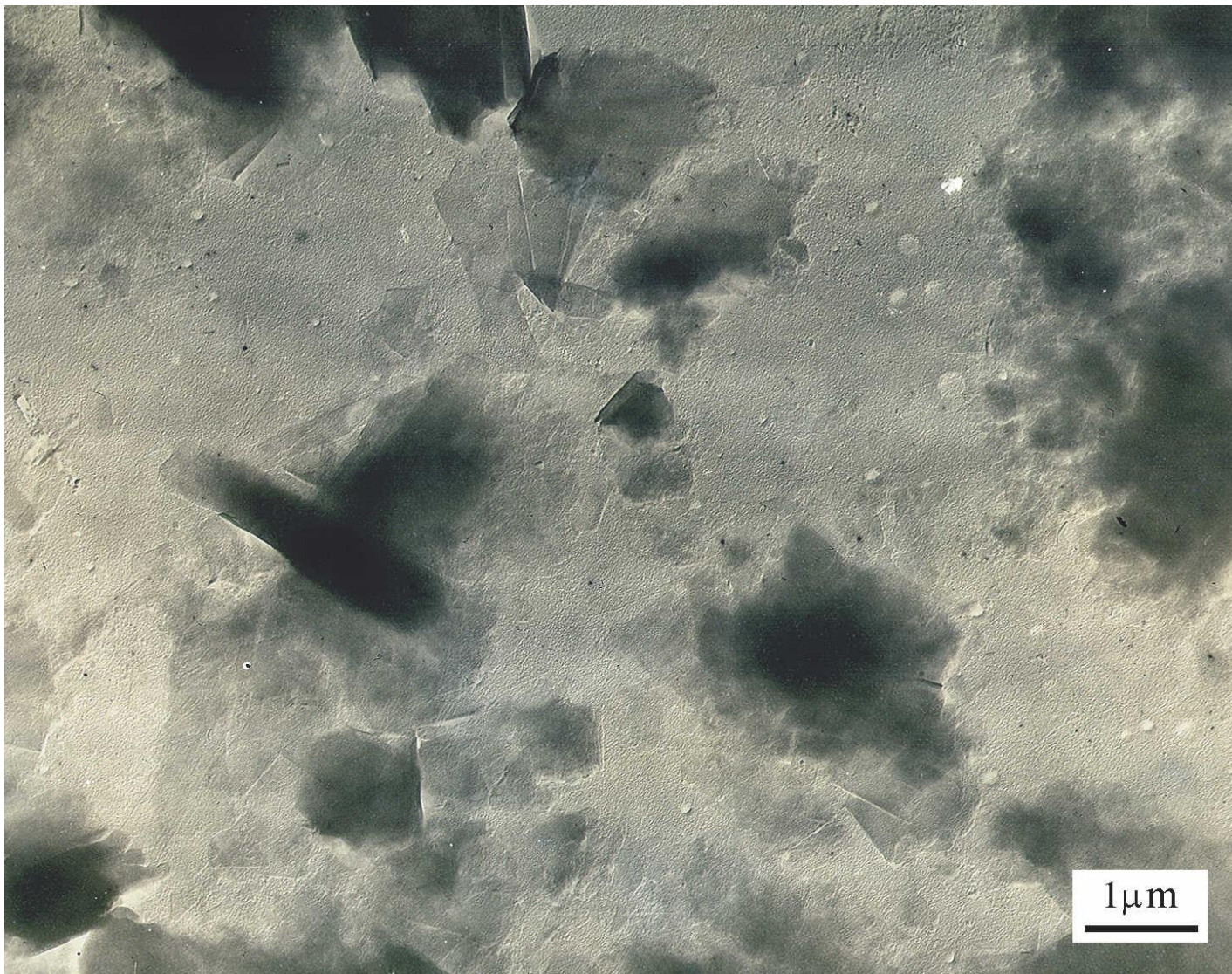




Figura 3 – MET de hectorita-Na natural

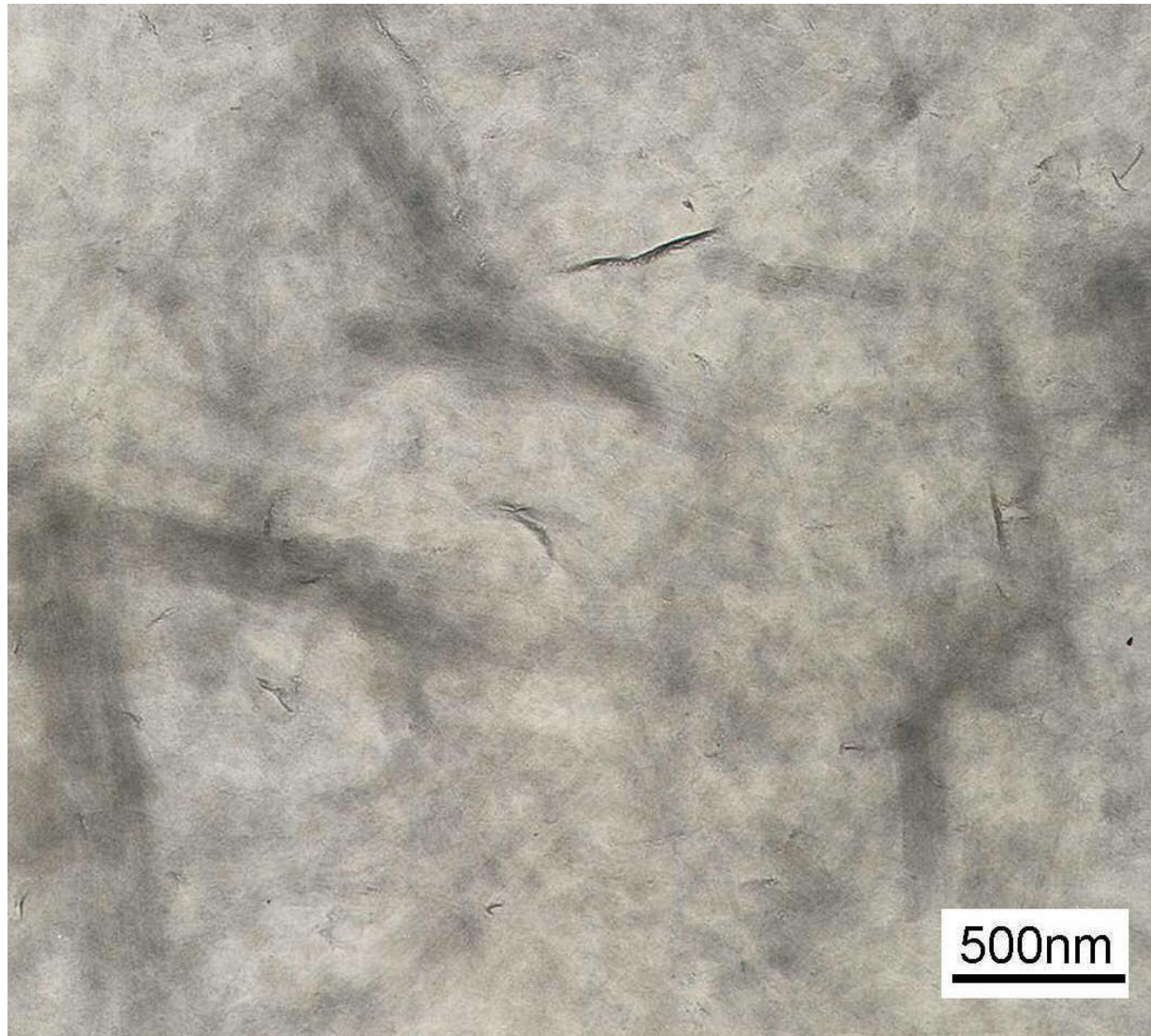
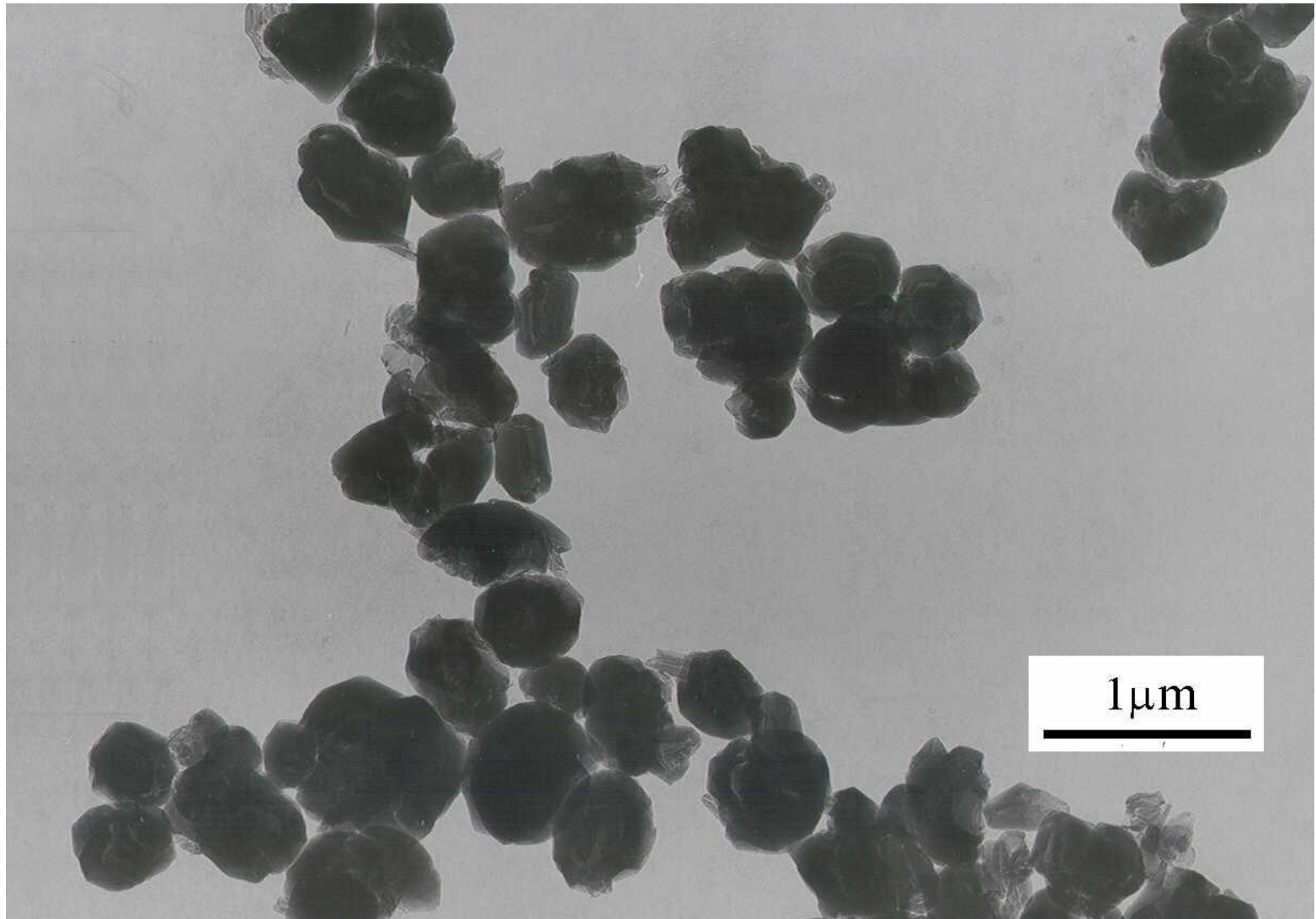




Figura 4 – MET de laponita





Interação Esmeclita - Compostos Orgânicos

- Argilominerais podem reagir com diferentes tipos de compostos orgânicos de diferentes formas.
- Uma vasta gama de compostos orgânicos pode se intercalar em argilominerais 2:1:
 - Moléculas orgânicas neutras
 - Moléculas polares
 - **Cátions orgânicos** (podem deslocar os cátions inorgânicos presentes no espaço interlamelar)
 - Corantes catiônicos
 - Complexos catiônicos
 - Monômeros e polímeros
 - Polipeptídeos e proteínas



Adsorção – Intercalação

- A **adsorção** (*e também a intercalação*) de moléculas neutras e de moléculas polares em esmectitas é causada por uma ou várias das interações químicas seguintes:
 - Pontes de hidrogênio
 - Interações íon-dipolo
 - Ligações de van der Waals
 - Ligações coordenadas ("*coordination bonds*")
 - Reações ácido-base
 - Reações de transferência de carga
- A **intercalação** de moléculas neutras não é necessariamente acompanhada pelo deslocamento dos cátions presentes no espaço interlamelar.



...muitas moléculas grandes ***não intercalam diretamente*** ...

Exemplo : Intercalação de ácidos graxos de 10 a 18 carbonos

Esmectita-Ca intercala etanol e serve de intermediário para...

... intercalação de hexanol ou octanol, que serve de intermediário para...

... intercalação de ácidos graxos C10 a C18.

Obs.: moléculas de ácidos graxos com menos de 10 carbonos podem ser intercaladas diretamente

*(Brindley e Moll, American Mineralogist **50**, 1355-1370. 1965).*

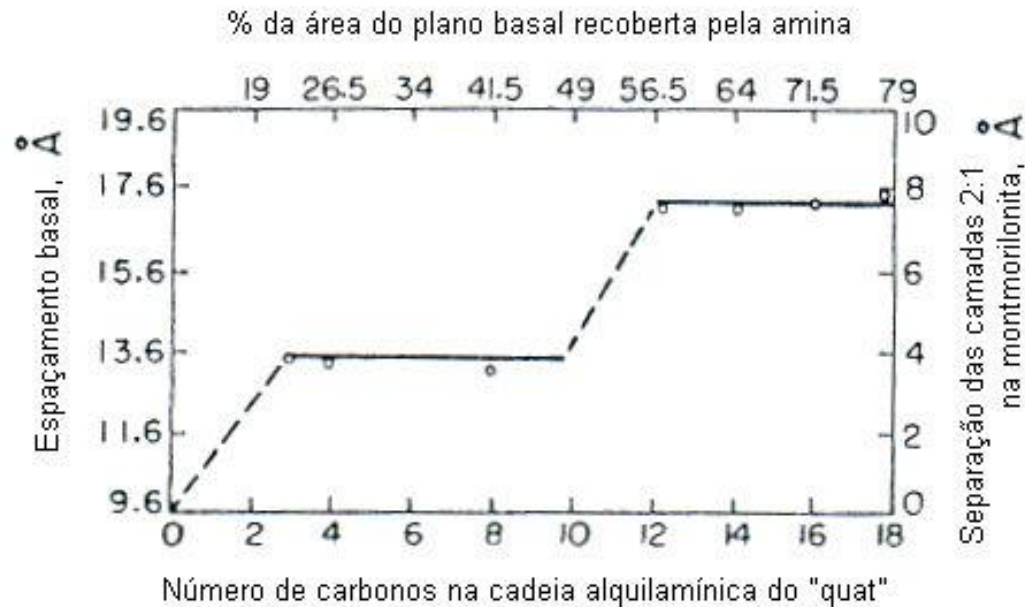


Intercalação

- O **arranjo** e a **orientação** de **moléculas intercaladas** depende:
 - da **carga da camada 2:1**;
 - do **tipo de ligação**:
 - não-direcional, para o caso de interações ion-dipolo;
 - direcional, para todos os tipos de ligações coordenadas ("coordination bonds");
 - do **poder de polarização dos cátions intercalados**;
 - das **propriedades das moléculas intercaladas**:
 - das tendências de associação dessas moléculas;
 - das interações de van der Waals dessas moléculas com a superfície da camada 2:1 .

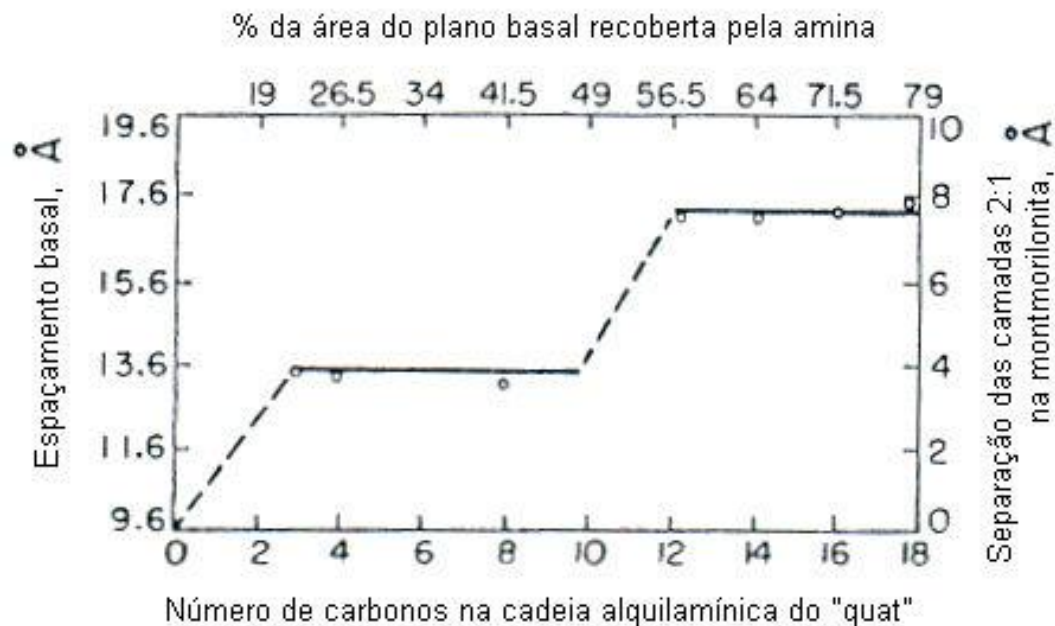


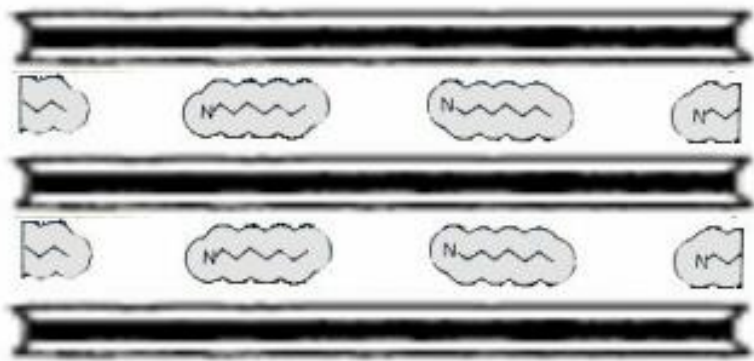
- A estrutura dos compostos de intercalação é comumente proposta levando-se em consideração o tamanho e a forma das moléculas "hospedadas" (= intercaladas) e as variações observadas no espaçamento basal.
- O estudo de séries homólogas de adsorbatos tais como álcoois lineares (n-álcoois) e n-alquilaminas permite que se deduza o arranjo das moléculas no espaço interlamelar a partir das mudanças observadas no espaçamento basal de acordo com o tamanho das cadeias carbônicas.



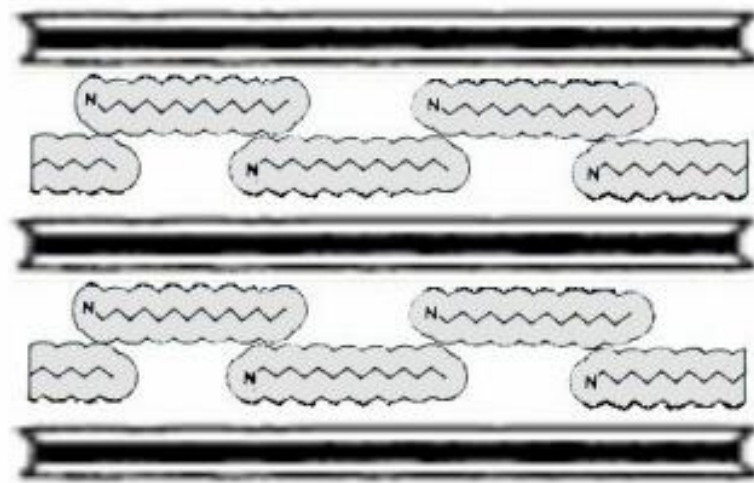


- A organização dos cátions de alquilamônio no espaço interlamelar depende:
 - da carga da camada 2:1;
 - do tamanho da cadeia carbônica:
 - cadeias curtas: monocamada ; $d_{001} \cong 14\text{\AA}$;
 - cadeias longas: camadas duplas, com os eixos das cadeias carbônicas paralelos ao plano basal das camadas 2:1 ; $d_{001} \cong 18\text{\AA}$.



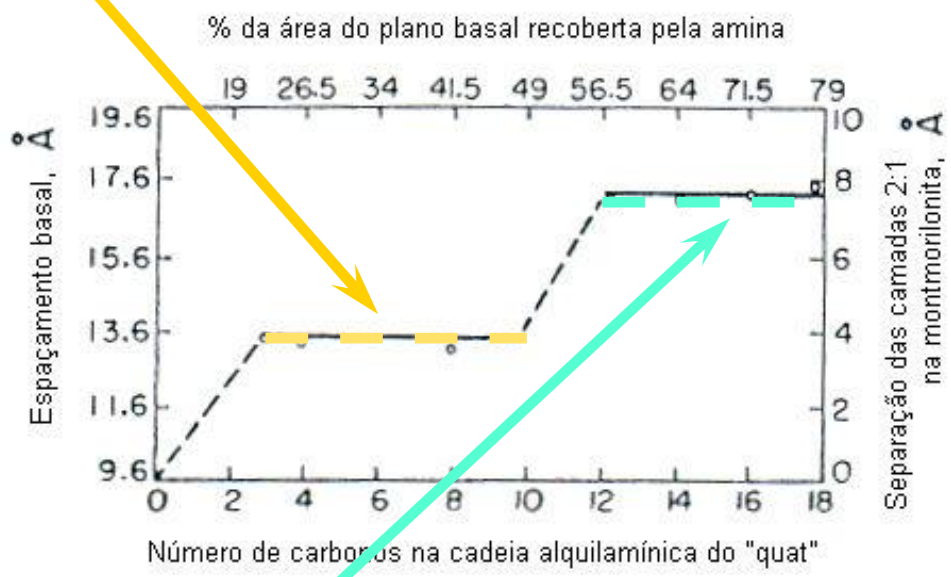


(a)



(b)

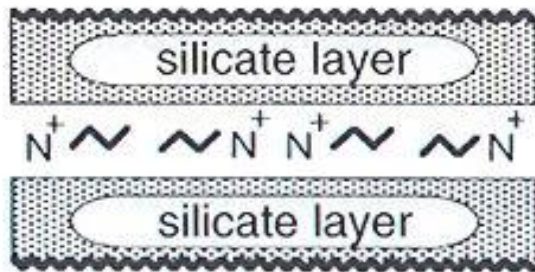
monocamada



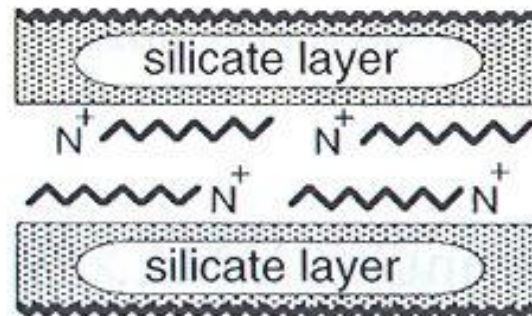
camada dupla



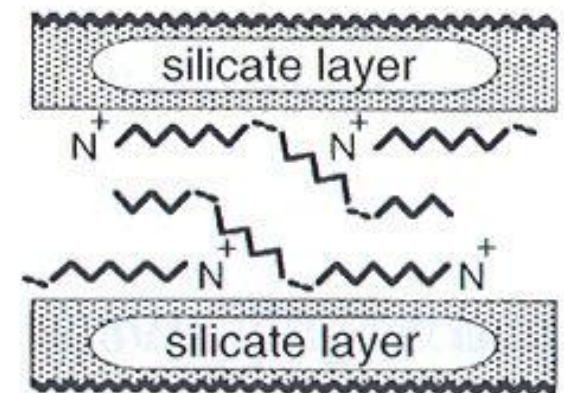
- A troca dos cátions inorgânicos intercalados, quantitativa, por íons n-alquilamônio permite a estimativa da carga da camada 2:1 (*"layer charge"*) de esmectitas e vermiculitas.
- Arranjos "pseudo-trimoleculares" são observados no caso de esmectitas com carga muito alta e/ou com cátions surfactantes com cadeias longas; $d_{001} \cong 22\text{\AA}$.



monocamada



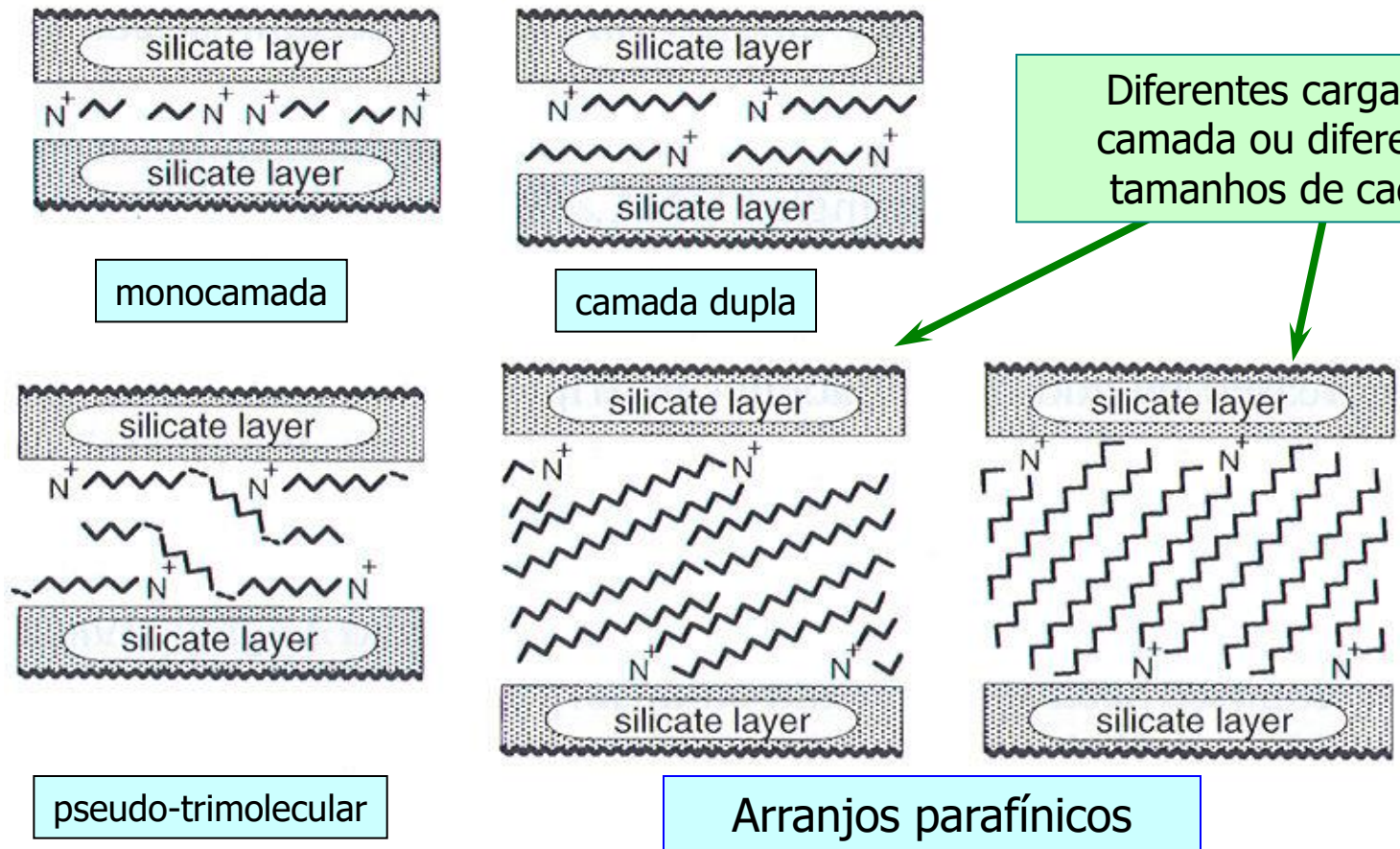
camada dupla

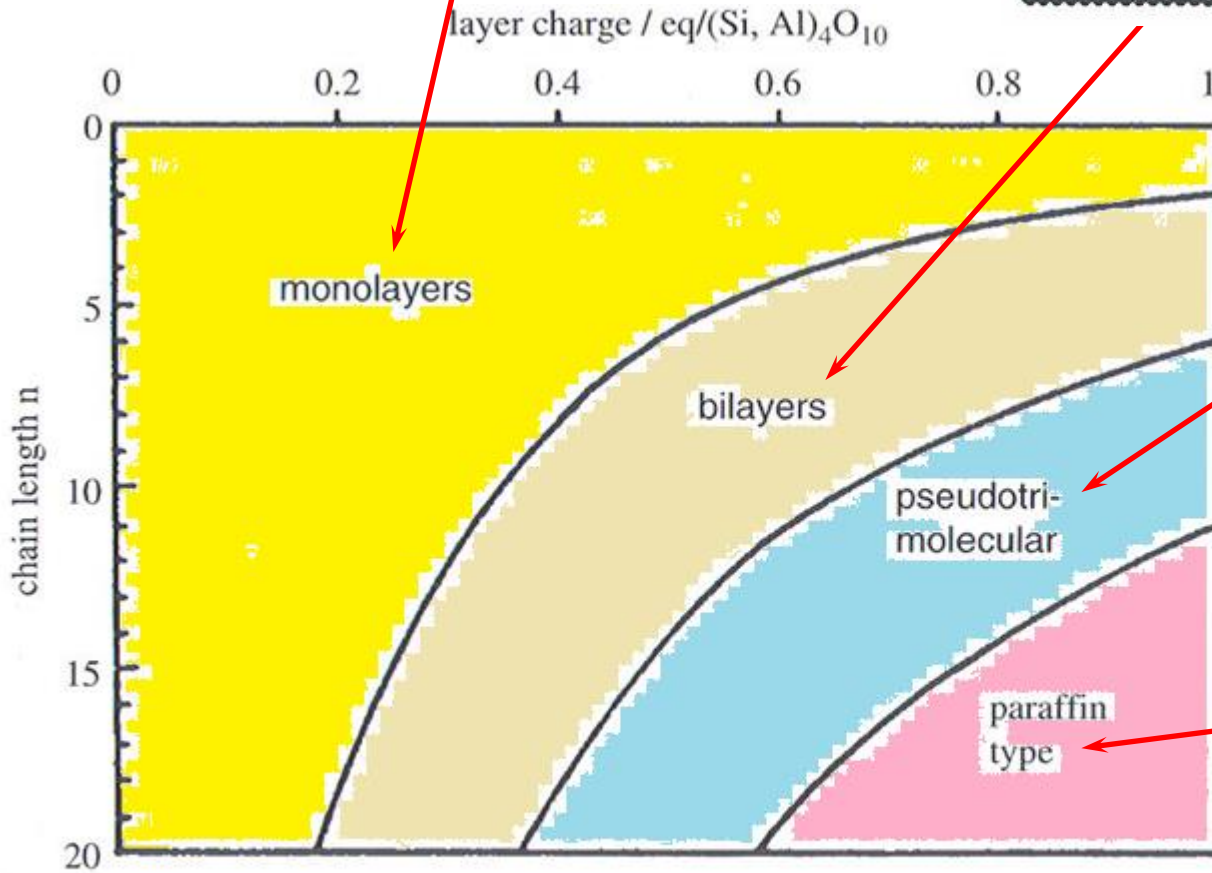
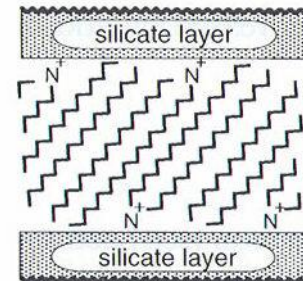
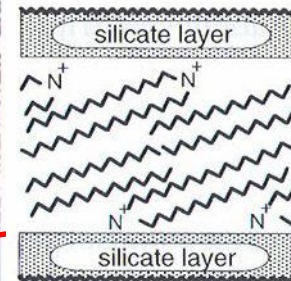
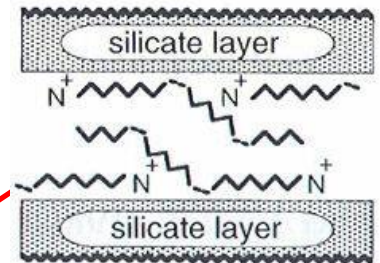
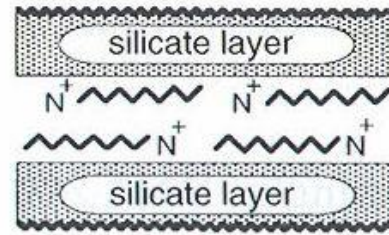
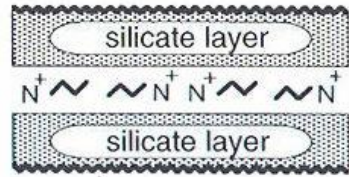


pseudo-trimolecular



- Arranjos “parafínicos” (“*paraffin-type*”) se formam quando são intercalados íons *n*-alquilamônio com ao menos duas cadeias carbônicas longas.





Influence of layer charge and alkyl chain length on the arrangement of alkylammonium ions. n = number of carbon atoms in the n -alkyl chains. From Lagaly, (1986b).

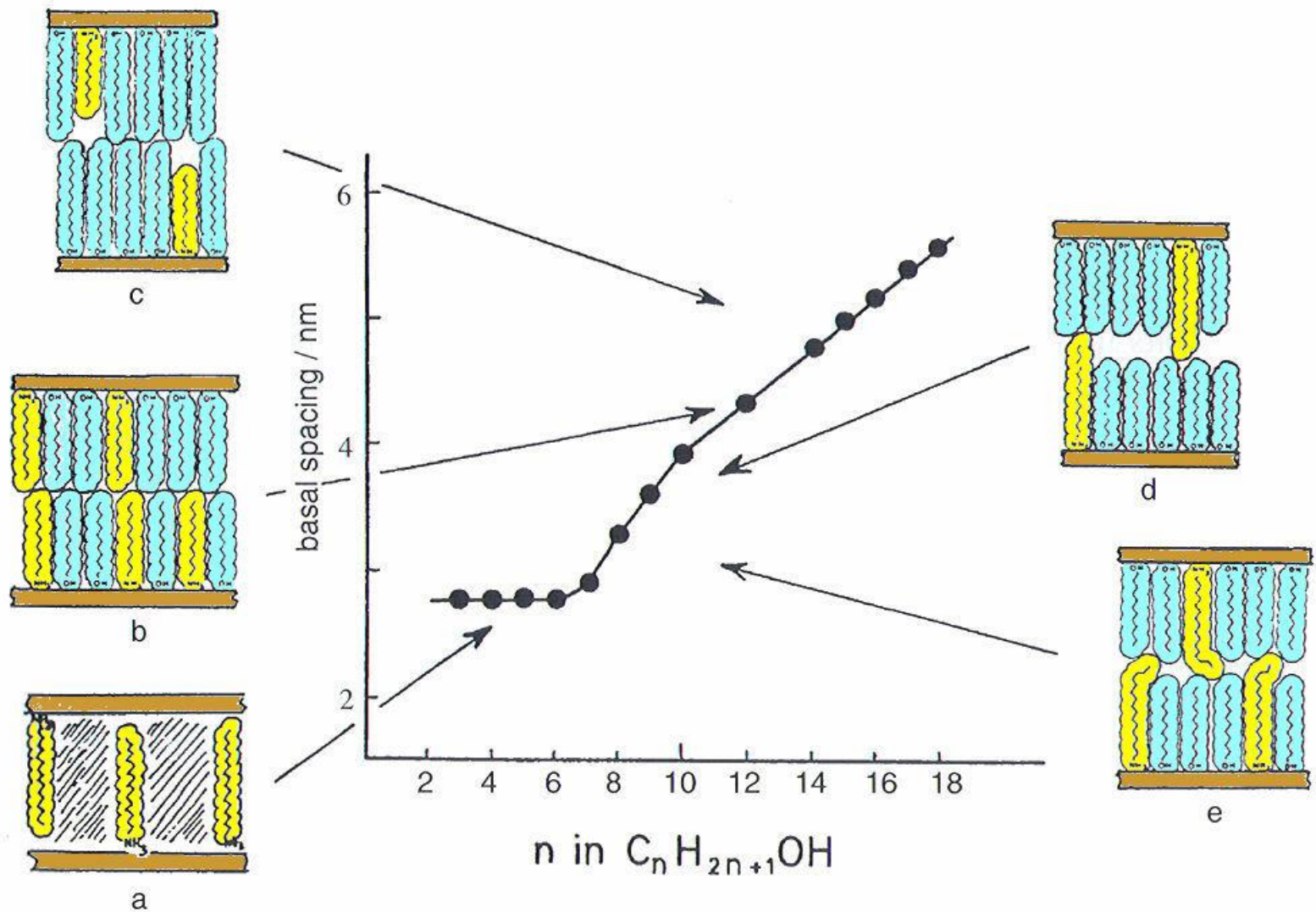
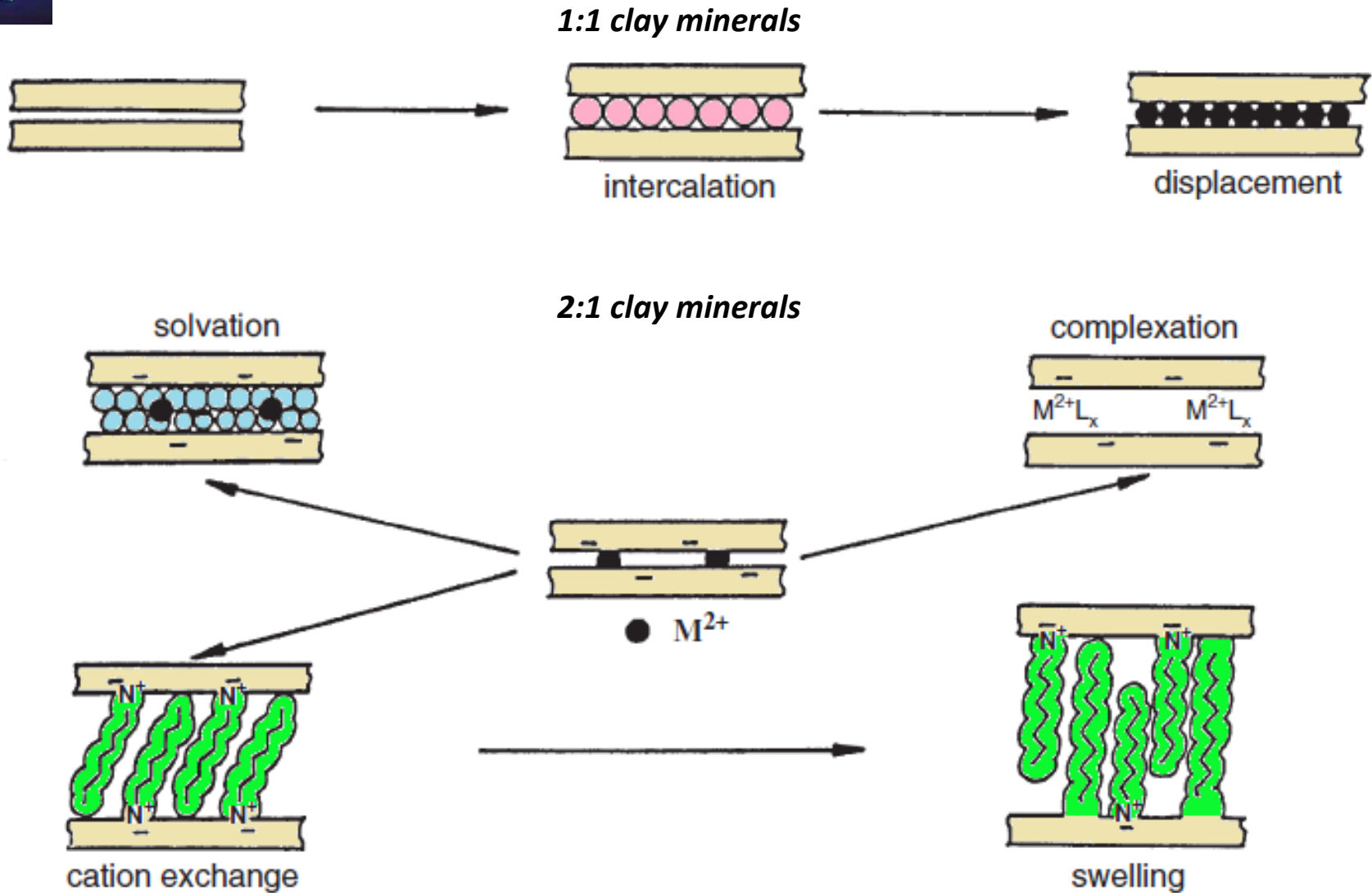


Fig. 7.3.12. Interlayer arrangements of alkyllammonium ions and alkanol molecules. As an example: dodecylammonium montmorillonite and n -alkanols. (a) zeolitic uptake of short chain alcohol molecules, (b) dense bimolecular films for equal chain lengths, (c, d) vacancies in case of differently long chains, and (e) shortening of longer chains by kinks. From Jasmund and Lagaly (1993).

Resumo – Intercalação em Argilominerais



Interlayer reactions of 1:1 and 2:1 clay minerals.