



## Avaliação da caracterização mineralógica de diversos depósitos de argilas esmectíticas do estado da Paraíba utilizando análise estatística de variância

A. J. A. Gama<sup>1\*</sup>, R. R. Menezes<sup>2</sup>, G. A. Neves<sup>2</sup>, A. L. F. de Brito<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

<sup>2</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

<sup>3</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande

\*Aprígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande, PB – CEP 58429 – 900

(Recebido em 09/06/2015; revisado em 02/07/2015; aceito em 03/07/2015)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

Atualmente mais de 80% das argilas bentoníticas industrializadas produzida no Brasil na forma sódica para uso em diversas aplicações industriais são provenientes dos depósitos do município de Boa Vista - PB. Recentemente foram descobertos novos jazimentos situados nos municípios de Cubati - PB, Pedra Lavrada - PB, Sossego - PB, e por último em Olivedos - PB, havendo necessidade de estudos sistemáticos visando desenvolver toda sua potencialidade industrial. Assim sendo, este trabalho teve como objetivo analisar a caracterização química de diversos depósitos de argilas esmectíticas de varias regiões do Estado da Paraíba através da análise de estatística de variância. As análises químicas foram determinadas por fluorescências de raios X (EDX). Em seguida foram realizadas análises de estatísticas de variância e teste de Tukey usando o soft estatístico MINITAB® 17.0. Os resultados evidenciaram que a composição química das argilas bentoníticas dos novos depósitos apresentaram valores diferentes de sílica, alumínio, magnésio e cálcio em relação às argilas do município de Boa Vista e às argilas importadas.

**Palavras-chave:** Bentonita; caracterização; planejamento experimental.

### Abstract:

Currently over 80% of industrialized bentonite clay produced in Brazil in sodium form for use in various industrial applications come from the deposits in Boa Vista - PB. Recently they were discovered new bentonite deposits situated in the municipalities of Cubati - PB, Drawn Stone - PB, Sossego - PB, and last in olive groves - PB, requiring systematic studies to develop all its industrial potential. Therefore, this study aimed to evaluate chemical characterization several deposits of smectite clays from various regions of the state of Paraíba through the analysis of statistical variance. Chemical analysis form determined by fluorescence x-ray (EDX). Then analyzes were carried out of variance statistics and Tukey test using the statistical soft MINITAB® 17.0. The results showed that the chemical composition of bentonite clay of new deposits showed different amounts of silica, aluminum, magnesium and calcium in relation clays in Boa Vista, and clays imported.

**Keywords:** Bentonite; characterization; experimental planning.

### 1. Introdução

Os depósitos de argilas bentonitas no Brasil encontram-se nos Estados de São Paulo, Bahia, Piauí e Paraíba, sendo este último responsável por 86% das argilas bentoníticas industrializadas na forma sódica para uso em diversas aplicações, com destaque para pelotização de minério de ferro, fluidos de perfuração, tintas, cosméticos, fundição, clarificação de óleo etc. Os maiores depósitos são oriundos do Município de Boa Vista - PB, que atualmente encontram-se em fase de exaustão devido à exploração desordenada há mais de 50 anos, resultando no esgotamento das variedades mais nobres e havendo um sério prejuízo na qualidade do produto final. Outros novos depósitos foram descobertos nos

Municípios de Cubati - PB, Pedra Lavrada - PB, Sossego - PB, sendo o mais recente no Município de Olivedos - PB, fato esses que podem representar uma interessante alternativa tecnológica à futura escassez das argilas bentoníticas do Município de Boa Vista – PB [1-5].

As argilas esmectíticas são materiais constituídos por um, ou mais, argilomineral esmectítico e alguns minerais acessórios (principalmente quartzo, cristobalita, mica e feldspatos). Os argilominerais esmectíticos são aluminossilicatos de sódio, cálcio, magnésio, ferro, potássio e lítio, que incluem: montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, beidelita e volconsoíta. Esses argilominerais são trifórmicos, di ou trioctaédricos, podendo apresentar substituição isomórfica do Si por Al nas posições tetraédrica

\*Email: agama@reitoria.ufcg.edu.br (A. J. A. Gama)

e nas posições octaédricas o cátion pode ser o Al, Mg, Fe, entre outros [6]. Nesse sentido, as argilas esmectíticas podem variar em muito em relação a sua composição física, química e mineralógica, onde essa variação depende de sua formação geológica, o que pode comprometer em muito sua aplicação industrial

Para entender melhor as variações da composição química, física e mineralógica das argilas esmectíticas em relação sua origem geológico, existe as técnicas estatísticas de análise, que servem como ferramenta bastante importantes ao relaciona as variáveis em estudo de maneira sistemática, proporcionando a obtenção das respostas desejadas em um menor tempo. Diversas técnicas de planejamento experimental e análise estatística dos dados são empregadas para a otimização de diversos sistemas. Neste sentido, a análise de variância (ANOVA) é o método mais utilizado para avaliar se um modelo construído é adequado ao sistema em avaliação [7,8].

A análise de variância supõe três pressupostos básicos: i) a homocedasticidade, isto é, variância constante nas combinações dos níveis dos fatores, ii) independência entre os ensaios e, iii) distribuição normal para a variação aleatória (média do erro igual a zero e variância  $\sigma^2$  constante). Essas suposições são testadas mediante a aproximação dos dados a um modelo de regressão, desse ajuste são encontrados os valores de resíduos, ou seja, a diferença entre o valor medido e o valor estimado [9].

Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar a caracterização química de argilas esmectíticas de diversos depósitos do estado Paraíba utilizando a técnica de planejamento experimental. O planejamento fatorial adotado foi do tipo *one-way* (único fator), com três tratamentos e quatro repetições em cada tratamento

## 2. Materiais e Métodos

As argilas esmectíticas estudadas foram provenientes dos municípios de Pedra Lavrada, Sossego e Boa Vista - PB. Foram coletadas varias amostras de jazimentos diferentes, em seguidas essas amostras passaram por um processo de beneficiamento compreendendo: secagem em estufa a 60° C, moagem em moinho de bolas e paneiramento em peneira ABNT N° 200 (0,074mm). Após a etapa de beneficiamento, as argilas foram submetidas aos ensaios de caracterização química fluorescência de raios X (EDX 720 da Shimadzu).

A análise de variância adotada foi do tipo *one-way* (único fator), com três tratamentos e quatro repetições em cada tratamento. O fator adotado na pesquisa foi à origem da argila, e os tratamentos foram Pedra Lavrada, Sossego e Boa Vista, regiões do Estado da Paraíba. O objetivo do experimento foi determinar se a origem da argila esmectíticas influencia na composição química da mesma em termos de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>); óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); óxido de magnésio (MgO) e óxido de cálcio(CaO). O procedimento foi utilizado para inferir se tais diferenças realmente existem a determinado nível de confiança [10]. Neste trabalho foi usado o software estatístico MINITAB 17.0 [11]

## 3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 ilustra os resultados da composição mineralógicas das argilas esmectíticas dos municípios de Pedra Lavrada, Sossego e Boa Vista, PB, com base em estudos anteriores [1-5].

Tabela 1. DRX das argilas esmectíticas de Pedra Lavrada, Sossego e Boa Vista

Município	Composição Mineralógica
Pedra Lavrada	Esmectita, caulinita, quartzo, feldspato
Sossego	Esmectita, caulinita, quartzo e feldspato
Boa Vista	Esmectita e quartzo

Observando-se as composições na Tabela 1, verifica-se que as argilas dos novos depósitos apresentaram composições mineralógicas semelhantes, ou seja, caulinita, quartzo e feldspato, a exceção da argila de Boa Vista. As argilas de Boa Vista argilas apresentaram menor quantidade de minerais acessórios do que as dos novos depósitos. Teores elevados de minerais acessórios restringem o uso industrial, principalmente em relação a novas aplicações. Essa diferença mineralógica poderá ter implicações nos teores de Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O, no entanto, no presente estudo, essas óxidos não serão levados em consideração em virtude do seu baixo teor nas argilas analisadas e por não serem os óxidos mais influentes nas propriedades finais das bentonitas (considerando que são oriundos dos feldspatos). Comparando as composições mineralógicas das argilas estudadas com a da argila Closite Na<sup>+</sup> americana, determinada por Ferreira [12], referência em utilização de bentonitas para fluidos de perfuração, verifica-se que a argila norte americana apresenta um grau de pureza mais elevado, apresentando apenas o argilomineral esmectítico em sua composição.

A Tabela 2 apresenta a composição química das argilas esmectíticas dos Municípios de Pedra Lavrada, Sossego e Boa Vista, PB com as variáveis respostas estudadas, composição percentual de: dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de magnésio (MgO) e óxido de cálcio (CaO).

Analisando os valores da Tabela 2, verifica-se que as argilas esmectíticas do estado da Paraíba apresentaram teores elevados de sílica(SiO<sub>2</sub>) e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Esses valores são provenientes da camada tetraédrica do argilomineral esmectítico ou dos minerais acessórios como sílica livre, mica e feldspato. Os teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são originários da camada octaédrica presente no argilomineral ou de minerais acessórios com hematita, goetita e ilmenita. Os teores de MgO e CaO são originários dos carbonatos de cálcio ou magnésio presentes nas amostras analisadas e nos cátions presentes na estrutura do mineral esmectítico para balanceamento de cargas, os cátions trocáveis. Comparando esses valores com os da argila americana Closite Na<sup>+</sup> determinados por Ferreira [12], verifica-se que a argila norte americana apresenta na sua composição química teores de sílica e ferro inferiores as argilas estudadas nestas pesquisa.

A Tabela 3 mostra os valores da análise de variância (ANOVA) para teores dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) das argilas esmectíticas dos Municípios de Pedra Lavrada - PB, Sossego - PB e, Boa Vista - PB. Os tratamentos da ANOVA são: Pedra Lavrada, Sossego e Boa Vista; havendo quatro repetições por tratamento.

Tabela 2. Composição Química das Argilas Esmectíticas dos Municípios do Estado da Paraíba

Origem	Repetições	Vr <sup>a</sup> ( $\text{SiO}_2$ )	Vr <sup>a</sup> ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	Vr <sup>a</sup> ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	Vr <sup>a</sup> ( $\text{MgO}$ )	Vr <sup>a</sup> ( $\text{CaO}$ )	Outro Óxidos
Pedra Lavrada, PB	1	53,7	34,1	7,5	2,0	0,1	2,6
	2	59,3	32,4	3,4	2,4	0,5	2,0
	3	54,6	30,8	8,0	2,3	0,0	3,7
	4	56,2	34,5	4,2	2,5	0,5	1,6
Sossego, PB	1	54,8	26,6	3,4	3,1	5,9	3,0
	2	57,0	25,6	8,6	3,1	5,5	2,6
	3	53,5	29,8	4,8	6,7	4,7	1,2
	4	53,1	31,9	6,6	5,4	0,7	2,3
Boa Vista, PB	1	62,0	23,6	7,4	3,5	1,8	1,8
	2	57,3	26,7	9,3	3,1	0,7	3,0
	3	76,3	14,3	6,1	2,1	0,3	0,9
	4	65,2	21,5	7,6	2,9	0,9	1,9

<sup>a</sup>Vr = Variável resposta.

Tabela 3. Análise de Variância - Dióxido de Silício

Fontes de Variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma Quadrática (SQ)	Média Quadrática (MQ)	Valor p	Valor F
Local de Origem	2	266,3	133,16	0,029	5,37
Erro	9	223,3	24,81		
Total	11	489,6			
$R^2 = 54,1\%$		$R = 0,74$			

Tabela 4. Análise de Variância - Óxido de Alumínio

Fontes de Variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma Quadrática (SQ)	Média Quadrática (MQ)	Valor p	Valor F
Local de Origem	2	265,1	132,57	0,005	10,18
Erro	9	117,2	13,02		
Total	11	382,3			
$R^2 = 69,3\%$		$R = 0,83$			

Tabela 5. Análise de Variância - Óxido de Ferro

Fontes de Variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma Quadrática (SQ)	Média Quadrática (MQ)	Valor p	Valor F
Local de Origem	2	7,122	3,561	0,345	1,20
Erro	9	26,675	2,964		
Total	11	33,797			
$R^2 = 21,1\%$		$R = 0,46$			

Tabela 6. Análise de Variância - Óxido de Magnésio

Fontes de Variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma Quadrática (SQ)	Média Quadrática (MQ)	Valor P	Valor F
Local de Origem	2	11,12	5,561	0,041	4,67
Erro	9	10,73	1,192		
Total	11	21,85			
$R^2 = 50,9\%$		$R = 0,71$			

Tabela 7. Análise de Variância - Óxido de Cálcio

Fontes de Variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma Quadrática (SQ)	Média Quadrática (MQ)	Valor p	Valor F
Local de Origem	2	35,41	17,703	0,008	8,61
Erro	9	18,49	2,055		
Total	11	53,90			
$R^2 = 66,7\%$		$R = 0,81$			

Analisando valores contidos na Tabela 3, verifica-se que os resultados dos teores de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) são significativamente diferentes por apresentarem valor de  $p \leq 0,05$  ( $P = 0,029$ ). O valor de  $F$  corrobora com o valor de  $p$ , sendo o valor de  $F_{\text{calculado}} = 5,37$  e o valor de  $F_{\text{tabelado}} = 4,26$ , ou seja, valor de  $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ . De acordo com esses resultados podemos concluir que as amostras em estudo apresentaram valores de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) estatisticamente diferentes, ao nível de significância de 5%, sendo provavelmente atribuído a origem geológica de cada jazimento, ou seja, presença de minerais acessórios tais como sílica livre, mica, feldspato e argilominerais presentes. Em relação ao valor de  $R^2$  (54,1%) e  $R$  (0,74), observa-se que existe uma correlação moderada entre a origem das argilas e o percentual de dióxido de silício.

A Tabela 4 mostra os valores de análise de variância (ANOVA) para teores de óxido alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) das argilas esmectíticas dos Municípios de Pedra Lavrada - PB, Sossego - PB e, Boa Vista - PB. Os tratamentos da ANOVA são: Pedra Lavrada, Sossego e Boa Vista, PB.

Analisando valores contidos na Tabela 4, constata-se que os resultados dos teores de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) são significativamente diferentes por apresentarem valor de  $p \leq 0,05$  ( $p = 0,005$ ). O valor de  $F$  ratifica o valor de  $p$ , sendo  $F_{\text{calculado}} = 10,18$  e  $F_{\text{tabelado}} = 4,26$ , ou seja, valor de  $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ . Pelo exposto, podemos concluir que as amostras em estudo apresentaram valores de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) significativamente diferentes, provavelmente em virtude de variações nos teores de argilominerais presentes nas argilas. Em relação ao valor de  $R^2$  (69,3%) e  $R$  (0,83), observa-se que existe uma correlação moderada entre a origem das argilas e o percentual de óxido de alumínio.

A Tabela 5 mostra os valores de análise de variância (ANOVA) para teores de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) das argilas esmectíticas dos Municípios de Pedra Lavrada - PB, Sossego - PB e, Boa Vista - PB. Os tratamentos da ANOVA são: Pedra Lavrada, Sossego e Boa Vista, PB.

Analisando os valores da Tabela 5, verifica-se que os resultados dos teores de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) não são significativamente diferentes por apresentar valor de  $P = 0,345$  ( $P > 0,05$ ). O valor de  $F$  ratifica com o valor de  $P$ , sendo o valor  $F_{\text{calculado}} = 1,20$  e o valor de  $F_{\text{tabelado}} = 4,26$  ( $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ ). Pelo revelado, podemos concluir que as amostras em estudo não apresentaram valores de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) estatisticamente diferentes, ao nível de significância de 5%, sendo provavelmente atribuído a uma origem geológica muito semelhante. Em relação ao valor de  $R^2$  (21,1%) e  $R$  (0,46), podemos concluir que não existe correlação entre a origem das argilas e o percentual de óxido de ferro.

Isso é muito importante porque indica que mesmo podendo haver diferenças nos teores de sílica e alumina nas argilas dos diferentes municípios, e conseqüentemente do teor de quartzo e/ou argilomineral presente, o teor de ferro se mantém o mesmo. O teor de ferro terá implicações direta no uso da argila para fins cerâmicos, com influência na cor de queima do material e na sua temperatura de processamento,

reduzindo-a. Ademais, o ferro também é muito importante na definição da atividade ácida da argila e no seu comportamento adsorptivo, assim, com base nos resultados, há uma indicação que as argilas podem vir a ter comportamentos adsorptivos semelhantes.

A Tabela 6 e 7 mostram os valores de análise de variância (ANOVA) para teores de óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) e do óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), respectivamente, das argilas esmectíticas dos Municípios de Pedra Lavrada - PB, Sossego - PB e, Boa Vista - PB. Os tratamentos da ANOVA são: Pedra Lavrada, Sossego e Boa Vista, PB.

Analisando valores contidos na Tabela 6, verifica-se que os resultados dos teores de óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) são significativamente diferentes por apresentarem valor de  $p = 0,041$  ( $p \leq 0,05$ ). O valor de  $F$  ratifica o valor de  $P$ , sendo o valor de  $F_{\text{calculado}} = 4,67$  e o valor de  $F_{\text{tabelado}} = 4,26$  ( $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ ). De acordo com esses resultados podemos concluir que as amostras em estudo apresentaram valores de óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) estatisticamente diferentes, ao nível de significância de 5%. Quanto ao valor de  $R^2$  (50,9%) e  $R$  (0,71), podemos concluir que existe uma correlação moderada entre a origem das argilas e o percentual de óxido de ferro.

Analisando os valores contidos na Tabela 7, verifica-se que os resultados dos teores de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) são significativamente diferentes por apresentarem valor de  $p = 0,008$  ( $p \leq 0,05$ ). O valor de  $F_{\text{calculado}}$  (8,61)  $> F_{\text{tabelado}}$  (4,26) surge que os valores de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) das argilas em estudos variam conforme a procedência da argila. Em relação ao valor de  $R^2$  (66,7%) e  $R$  (0,81), podemos concluir que existe uma correlação moderada entre a origem das argilas e o percentual de óxido de cálcio.

Os dados contidos nas Tabelas 6 e 7 são interessantes por indicar que as argilas apresentam teores de carbonatos diferenciados conforme sua localização, apesar de terem origem geológica semelhante. O teor de carbonato tem significativa influência no comportamento reológico dessas argilas, e conseqüentemente na suas aplicações para fluidos de perfuração, sugerindo que apesar de semelhantes podem ter indicações distintas, no que tange aplicações para uso como agentes viscosificantes.

#### 4. Conclusões

Após os estudos realizados com objetivo de avaliar as composições químicas de diversos depósitos de argilas esmectíticas dos Municípios de Pedra Lavrada, Sossego e Boa Vista, PB, através da Análise de Variância (ANOVA), a um nível de 95% de confiabilidade, pode-se concluir que: existem diferenças estatisticamente significativas nos teores de quartzo, alumina, magnésio e cálcio entre as argilas estudadas neste trabalho, onde essas diferenças poderá provavelmente ser atribuídos formação ou origem geológicas das argilas; que o teor de ferro não apresentou diferença estatisticamente significativa conforme a variação na localização de extração da argila.

## Referências

- [1] Amorim, L. V., Viana, J. D., Farias, K. V., Barbosa, M. I. R., Ferreira, H. C. Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista. Paraíba. Revista Matéria, 11 (1), 30-40, 2006.
- [2] Menezes, R. R., Marques, L. N., Campos, L. A., Ferreira, H. S., Santana, L. N. L., Neves, G. A. Use of statistical design to study the influence of CMC on the rheological properties of bentonite dispersions for water-based drilling fluids. Applied Clay Science, 49, 13-20, 2010.
- [3] Silva, I.A., Costa, J. M. R., Menezes, R.R., Ferreira, H. S., Neves, G. A., Ferreira, H. C. Studies of new occurrences of bentonite clays in the State of Paraíba for use in water based drilling fluids. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 66 (4), 485-491, 2013.
- [4] Pereira, I. D. S., Silva, I. A., Cartaxo, J. M., Menezes, R. R., Santana, L. N. L., Neves, G. A., Ferreira, H. C. Estudos de caracterização dos novos depósitos de argilas esmectíticas do Município de Sossego, PB. Cerâmica 60, 223-230, 2014.
- [5] Pereira, I. D. S., Lisboa, V. N. F., Silva, I. A., Figueirêdo, J. M. R., Neves, G. A., Menezes, R. R. Bentonit e clays from sossego, paraiba, brazil: physical and mineralogical characterization. Materials Science Forum, 798-799, 50-54, 2014.
- [6] Murray H. H. Clays, In Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, PELC, H. (Ed.), v. A7, 5<sup>th</sup> ed. New York: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA; 2006.
- [7] Barros Neto, B., Scarminio, I. S., Bruns, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos. Campinas: UNICAMP; 1995.
- [8] Barros Neto, B., Scarminio, I. S., Bruns, R. E. Como Fazer Experimentos: Pesquisa E
- [9] Aranda, M., Jung, C., Caten, C. Aplicação do projeto de experimentos para otimização de uma inovação tecnológica. Revista Gestão Industrial, 4 (2), 116-132, 2008.
- [10] desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Editora da Unicamp, 2007.
- [11] Montgomery, D. C., Ruge, G. C. Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros, 2a ed. São Paulo: LTC Editora; 2003.
- [12] MiniTab Software – Statistical Software – Data Analysis Software. Version 17.0, 2014.