

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO TECNOLÓGICO DE ARGILAS
MONTMORILONÍTICAS DO DISTRITO
DE BOA VISTA, MUNICÍPIO DE
CAMPINA GRANDE, PARAÍBA**



Tese para concurso à Cátedra n.º 28
"Química Industrial" apresentada por
PERSIO DE SOUZA SANTOS

SÃO PAULO
Setembro de 1968

À minha família

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a todos aqueles que - colaboraram para que o presente estudo fosse realizado; merecem menção especial os Drs. Francisco Moacyr de Vasconcellos, Diretor General do Departamento Nacional da Produção Mineral e D.M. Fleury da Rocha, Chefe do Escritório de Campina Grande da Divisão de Fomento da Produção Mineral pelas facilidades proporcionadas para a visita aos depósitos de Boa Vista e pelas amostras dos testemunhos de sondagem. Agradecimentos são também consignados aos colegas do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, especialmente Alexandre Romildo Zandomandi e Pedro Santini, pela colaboração em vários ensaios e análises.

As micrografias eletrônicas foram feitas no Centro de Microscopia Eletrônica do Departamento de Física da EPUSP., pela Dra. Helena Lopes de Souza Santos, a quem muito devo.

Às Direções da Escola Politécnica e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, os meus agradecimentos pelas facilidades proporcionadas para a realização desta tese, bem como pelo auxílio prestado pelos funcionários da Cátedra de Química Inorgânica e da Secção de Cerâmica.

Ao Professor Dr. Oscar Bergström Lourenço, o meu testemunho de gratidão pelo apoio, incentivo e estímulo à minha carreira, no Instituto de Pesquisas Tecnológicas e na Escola Politécnica.

Este trabalho foi, em parte, realizado com auxílio do Conselho Nacional de Pesquisas (Proc. 1766/65).

I N D I C E

	Pg
<u>CAPÍTULO I:</u>	1
<u>CAPÍTULO II:</u>	5
<u>CAPÍTULO III:</u>	12
<u>CAPÍTULO IV:</u>	18
<u>CAPÍTULO V:</u>	24
<u>CAPÍTULO VI:</u>	35
<u>CAPÍTULO VII:</u>	38
<u>CAPÍTULO VIII:</u>	41
<u>CAPÍTULO IX:</u>	43
<u>CAPÍTULO X:</u>	46
<u>REFERÉNCIAS:</u>	49

ESTUDO TECNOLÓGICO DE ARGILAS MONTMORILONÍTICAS DO DISTRITO DE BOA VISTA,
MUNICÍPIO DE CAMPINA GRANDE, PARAÍBA

CAP. 1 - INTRODUÇÃO

O Brasil produz os seis tipos de argilas que são consideradas as "argilas industriais" (1) - caulins, argilas plásticas para cerâmica branca, argilas refratárias, bentonitas, terras fuler ou argilas decorantes naturais e argilas para cerâmica estrutural; a produção brasileira atende à demanda atual desses seis tipos de argila, exceptuando-se a de caulins para papel "couchê" e para carga ativa de borracha, a de atapulgitas para diluente primário de inseticidas e pesticidas e a de argilas montmoriloníticas para descoramento de óleos, para aglomerantes de areias de moldagem para fundição e para fluidos (lamas) para perfuração rotativa de poços de petróleo. Os caulins especiais para borracha e papel poderiam ser obtidos pela industrialização de caulins secundários de Camaçari e Dias D'Ávila, Bahia, conforme foi demonstrado pelos estudos de Vieira de Souza (2). Existem argilas atapulgíticas no Brasil (3); contudo a extensão dos depósitos não é conhecida e a textura das argilas é diferente daquelas das argilas atapulgíticas da Flórida e da Georgia, nos EE.UU., as quais são a principal fonte de diluentes primários para inseticidas e pesticidas e de agentes tixotrópicos para fluidos de perfuração de poços em ambientes ricos em sais alcalinos e alcalino-terrosos; assim, devido a esses fatores, não existe ainda uma exploração industrial das argilas atapulgíticas brasileiras.

A maior importação de argilas pelo Brasil é a de argilas montmoriloníticas de diversos tipos: a) bentonita sódica natural (geralmente proveniente dos depósitos nos estados de Wyoming e Dakota do Sul no EE.UU.), para uso em fundição, em fluidos de perfuração de poços, como agente plastificante e emulsificante em cerâmica, farmácia e cosmetologia e em engenharia civil como agente impermeabilizante de solos e barragens; b) bentonita cálcica natural, originária de depósitos no estado de Mississippi, EE.UU., para uso como aglomerante de areias de moldagem para fundição; c) argilas montmoriloníticas ativadas pelo tratamento com ácidos sulfúricos ou clorídrico, principalmente para decoramento de óleos vegetais (algodão e mamona) e também de óleos animais e minerais. A importação desses tipos de argilas montmoriloníticas é decorrente dos seguintes fatores: a) até há pouco tempo não eram conhecidos no Brasil depósitos extensos e economicamente exploráveis de argilas montmoriloníticas que

pudessem suprir o mercado brasileiro (4,5); b) os três tipos comerciais de argilas montmoriloníticas possuem especificações rígidas - para o uso industrial, especificações essas que não são facilmente-satisfeitas pelas argilas brasileiras industrializadas, naturais ou tratadas por substâncias químicas (2,6,7,8,9); c) facilidades na importação das argilas estrangeiras; por exemplo: os navios que traziam bentonita sódica norte-americana para a região de exploração - de petróleo no Recôncavo Bahiano voltavam carregados com báritina - da região de Camamú, o que diminuia o frete da bentonita; assim, o preço da bentonita sódica natural importada chegou a ser inferior - ao preço, em Salvador, de bentonita sódica de Ponte Alta, Minas Gerais, produzida, por tratamento químico com carbonato de sódio em - Sorocaba, E. São Paulo, onde há uma indústria especializada nesse setor.

TABELA I

IMPORTAÇÃO ANUAL BRASILEIRA DE BENTONITAS (13)

<u>Ano</u>	<u>1962</u>	<u>1963</u>	<u>1964</u>	<u>1965</u>	<u>1966</u>
Bentonita natural	7.205	6.214	8.198	4.548	8.618
a) em NCr\$166.051	231.453	512.174	499.249	1.231.784	
b) em US\$. 484.000	450.000	525.000	280.000	575.000	

A Tabela I, compilada a partir de publicações do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (13), ilustra as importações brasileiras de bentonitas nos últimos anos, não havendo - nessa estatística dados individuais para as bentonitas cárnea e sódica; contudo, a sódica é a bentonita consumida em maior quantidade. Do montante dessas importações, deduz-se a importância para o Brasil em ser auto-suficiente em bentonita, especialmente se o país desejar exportar minérios de ferro e de manganês pelotizados, usando - bentonita sódica, em vez de cal, como aglomerante (14). O Brasil - já produz certa quantidade de montmorilonitas sódicas, pelo tratamento com carbonato de sódio, de bentonita de Ponte Alta, de nontronita de Sacramento, da argila de Boa Vista, além das argilas verdes do Vale do rio Paraíba em São Paulo (4,5); contudo, o Anuário Estatístico do Brasil não consigna dados sobre a produção brasileira - desses materiais.

O depósito de argila montmorilonítica de Boa Vista,

Paraíba - As primeiras amostras de argilas montmoriloníticas de aflo-
ramento no distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande, Paraí-
ba, foram trazidas de São Paulo, em 1961, para ensaios cerâmicos pe-
lo Engº. Químico Marcello Renato Arruda, nessa época aluno no Departamento de Engenharia Química da EPUSP. e assistente-aluno da Secção -
de Cerâmica do IPT. Essas argilas foram ensaiadas para fins cerâmi-
cos e também foi feita pelo autor a identificação mineralógica quali-
tativa por análise térmica diferencial e por difração de Raios X. A
presença de argilo-minerais montmoriloníticos foi detectada nas amos-
tras e comunicada ao Engº. Marcello Renato Arruda para conhecimento-
dos proprietários de jazidas, tendo sido sugerida a industrialização
das argilas.

Posteriormente, outras amostras foram trazidas por
comerciantes de minérios do Nordeste e as argilas começaram a ser ex-
traídas das localidades de Lages e Bravo, de propriedade do Drs. João
Paulo de Almeida e Antonio de Almeida. A industrialização foi feita-
pelas Industrias Mendes, de Sorocaba, E. de São Paulo, que já indus-
trializavam a bentonita de Ponte Alta e a nontronita de Sacramento, -
Minas Gerais e posteriormente pela Bentonita União, também do E. de
São Paulo e que posteriormente se transferiu para Campina Grande, Pa-
raíba. As argilas são também industrializadas pela firma Proquima de
Recife, Pernambuco e também pela firma Argilas e Minérios Nordestinos
S.A. - ARNOSA de Campina Grande, para diluente de inseticidas, utili-
zando a camada superior do depósito de coloração amarela, localmente
designada com o nome de "bofe". Os processos de beneficiamento utili-
zados por essas firmas, muito embora levem a uma argila satisfatória
para aglomerante de areia de moldagem para fundição, não produzem -
uma argila que satisfaça às especificações para fluidos de perfura-
ção rotativa de poços de petróleo (8).

A SUDENE fez um estudo geológico do depósito, apon-
tando a natureza sedimentar do mesmo (12); nesse trabalho está indi-
cada a localização dos diversos afloramentos e é apresentado um mapa
geológico da região. O Departamento Nacional da Produção Mineral, -
por iniciativa do Dr. D.M. Fleury da Rocha, fez um levantamento pre-
liminar do depósito da localidade de Bravo, por meio de sondagens -
com trado; a reserva, medida e inferida, cobre uma área sedimentar -
de 214.000 m², com uma espessura média de 14 metros, levando a um vo-
lume de 2.989,580 m³ ou de cerca de seis milhões de toneladas de ar-
gila montmorilonítica.(10).

Em vista desses resultados e a pedido do Governo do Estado da Paraíba, o DNPM iniciou um estudo sistemático do depósito de Boa Vista, sob a orientação do Dr. D. M. Fleury da Rocha, com perfurações por sonda, permitindo assim a recuperação quasi total dos testemunhos, sem contaminação; é assim possível fazer o levantamento completo do depósito para o conhecimento perfeito de quanta argila industrializável existe e assim, permitir que o Governo possa estudar o aproveitamento do depósito da forma mais racional e eficiente do que a está atualmente sendo feita. A pedido do Dr. D. M. Fleury da Rocha, o DNPM convidou o autor para visitar o depósito de Boa Vista e examinar os testemunhos de sondagem para se ter uma melhor apreciação da espessura das camadas de argila industrializável. Nessa visita, o autor coleou grande parte das amostras que são estudadas nesta tese. As perfurações de sondagem ainda estão em andamento, tendo revelado uma camada contínua de material de boa qualidade, ultrapassando as estimativas preliminares (10). Esse depósito poderá assim tornar o Brasil auto-suficiente em montmorilonita sódica, desde que as argilas sejam transformáveis na forma sódica satisfatória para os vários usos industriais, inclusive para a pelotização de minérios de ferro e manganês. No caso de minérios de ferro, a Companhia Vale do Rio Doce (14a) pretende produzir 3.000.000 toneladas por ano, usando 0,5% em peso de bentonita sódica como aglomerante, para o que seria necessária uma produção de 15.000 toneladas de montmorilonita sódica por ano ou seja, cerca de duas vezes a quantidade que o Brasil importa anualmente para outras finalidades.

Esta tese visa demonstrar que é possível preparar, com argilas de Boa Vista, montmorilonitas sódicas que satisfazem às especificações industriais correntes, podendo assim substituir satisfatoriamente a bentonita sódica natural que vem sendo regularmente importada pelo Brasil.

CARACTERÍSTICOS DE ARGILAS MONTMORILONÍTICAS E DE BENTONITAS
PARA USOS INDUSTRIAIS

CAPÍTULO II

Característicos estruturais das argilas montmoriloníticas - As argilas são rochas cujos constitutentes essenciais são minerais especiais, denominados "argilo-minerais" ou minerais de argila. A nomenclatura, classificação, estrutura cristalina e esquema para a identificação dos argilo-minerais acham-se descritas em detalhes nas referências (15,16). O grupo da montmorilonita ou esmectita compreende os argilo-minerais seguintes: montmorilonita propriamente dita; beidelita; nontronita; saponita, hectorita e saconita. Esses argilo-minerais, muito embora de composição diferente e existindo em séries isomórficas (16), apresentam difratogramas de Raios X semelhantes e, portanto, possuem o mesmo tipo de estrutura cristalina. Os difratogramas contém apenas as interferências correspondentes aos planos (001) e (hk), não havendo reflexões (hkl) devido à desordem estrutural no empilhamento das camadas lamelares 2:1 (a camada tetraédrica de silicato está localizada entre duas camadas octaédricas de hidróxido). Assim, a distância interplanar basal $d(001)$ varia reversivelmente com a natureza do cátion trocável e das moléculas polares intercaladas entre as camadas estruturais 2:1. Valores da distância interplanar basal para montmorilonitas saturadas com diferentes cátions e diferentes moléculas polares acham-se tabeladas na referência (16). Exemplificando, uma montmorilonita sódica anidra, isto é, sem moléculas de água intercalada entre as camadas estruturais (água interlamelar) apresenta $d(001) = 9,5 \text{ \AA}$; adsorvendo água entre as camadas, há uma expansão para os valores de $12,4 \text{ \AA}$; $15,4 \text{ \AA}$ e $19,0 \text{ \AA}$; o valor de $15,4 \text{ \AA}$ é o usual em montmorilonitas naturais, que contém 25 a 30% de umidade, se bem que valores de $19,0$ e $22,0 \text{ \AA}$ possam ser medidos se a argila não sofreu secagem. A montmorilonita sódica saturada com água, apresentando $d(001) = 15,4 \text{ \AA}$, tratada por glicerol expande para $d(001) = 17,0 \text{ \AA}$ para o primeiro e para $d(001) = 17,8 \text{ \AA}$ para o segundo reagente havendo substituição da água pelas moléculas orgânicas polares. Esses fatos experimentais são usados para a identificação mineralógica do grupo da montmorilonita (distância interplanar basal de 14 \AA a 15 \AA , expansível a $17,0$ ou $17,8 \text{ \AA}$ por tratamento com glicol etilênico ou glicerol) e indicam que as moléculas de água e de outros solventes polares podem se mover entre as camadas estruturais dos argilo-minerais montmoriloníticos. Os valores máximos observados experimentalmente para $d(001)$ em montmorilonitas monocatiónicas saturadas com água são as seguintes, para diferentes cátions (16):

$H_3O^+ = 22,4 \text{ \AA}$; $Li^+ = 22,5 \text{ \AA}$; $K^+ = 15,0 \text{ \AA}$; $NH_4^+ = 15,0 \text{ \AA}$; $Cs^+ = 12,0 \text{ \AA}$; $Mg^{++} = 19,2 \text{ \AA}$; $Ca^{++} = 18,9 \text{ \AA}$; $Ba^{++} = 18,9 \text{ \AA}$. Nessa expansão, as camadas estruturais ficam ligadas entre si por interações eletrostáticas através dos cátions trocáveis.

A estrutura cristalina dos argilo-minerais montmoriloníticos usualmente aceita é aquela chamada de Marshall-Hendricks (16), semelhante à da mica moscovita: possue, por camada estrutural-unitária, um terço da carga da moscovita, isto é, existem substituições isomórficas, por exemplo, Mg^{+2} substituindo Al^{+3} na camada octaédrica da montmorilonita propriamente dita; cada substituição dá origem a uma unidade de carga elétrica negativa que é balanceada pelo cátion trocável existente entre as camadas lamelares estruturais. Assim, a fórmula da célula unitária da montmorilonita propriamente dita é: $M^{+0,67} (Al_{3,33} Mg_{0,67})_{VI} Si_8 O_{20}^{IV} (OH)_4$; os simbolos IV e VI indicam as camadas tetraédricas e octaédricas respectivamente; M^+ é um cátion monovalente (pode ser polivalente) que está adsorvido reversivelmente entre as camadas estruturais, neutralizando as 0,67 unidades de carga elétrica negativa da camada octaédrica unitária; nessa fórmula, a água intercalada não se acha indicada e pode ser água-coordenada do cátion trocável. A capacidade de troca de cátions de argilo-minerais montmoriloníticos é, pois, da ordem de 80 a 150 miliequivalentes por 100 gramas de argila seca (17), sendo da ordem de 90-100 miliequivalentes para uma montmorilonita propriamente dita, sódica, cálcica ou magnesiana; assim, a capacidade de troca de cátions de uma argila montmorilonítica, sem matéria orgânica, é um índice bastante razoável da ordem de grandeza do teor em argilo-minerais montmoriloníticos dessa argila, especialmente em misturas com argilo-minerais de baixa capacidade de troca de cátions, mesmo que êsses outros argilo-mínérias estejam em partículas discretas ou em camadas mistas-interestratificadas. A adsorção interlamelar de moléculas polares e a troca reversível de cátions dos argilo-minerais montmoriloníticos também permanecem inalteradas quando êstes se acham misturados com outros argilo-minerais ou em camadas mistas interestratificadas.

Importância dos cátions trocáveis nas propriedades tecnológicas das argilas montmoriloníticas - As argilas montmoriloníticas naturais possuem com maior frequência, como cátions trocáveis, os seguintes: Na^+ , K^+ , H_3O^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} e Fe^{+3} ; o caso normal é o de montmorilonitas policationicas, como predominância de um cátion como o Na^+ nas bentonitas de Wyoming, South Dakota nos EE.UU. e Saskatchewan no Canadá (18) ou Ca^{+2} nas bentonitas de Panther Creek, Mississippi, EE.UU. (19).

As propriedades do sistema coloidal "argila montmorilonítica + água" ou outros líquidos como óleos vegetais, animais ou minerais é essencialmente dependente do cátions trocável predominante na argila e - do teor de argilo-mineral montmorilonítico na argila como foi demonstrado por Grim (20). Passemos agora a analisar o efeito de cada cátions nas propriedades tecnológicas de um argilo-mineral montmorilonítico.

SÓDIO - As montmorilonitas sódicas possuem a propriedade específica de permitir que moléculas de água possam se introduzir entre as camadas estruturais expandindo-as a distâncias superiores a 22 \AA ; quando as distâncias interplanares são superiores 40 \AA , a interação eletrostática entre os cátions sódio e as camadas estruturais acha-se tão enfraquecida pela distância e pelas moléculas dipolares de água que as camadas unitárias estruturais podem se dispersar no meio líquido como partículas de dimensões coloidais: as partículas são lamelares, com espessura de cerca de $9,5\text{ \AA}$ (21), carregadas eletricamente, tendo cátions sódio adsorvidos como carga positiva que equilibram eletricamente a carga superficial negativa devida às hidroxilas da estrutura cristalina; a anisometria elevada produz sistemas coloidais muito viscosos e tixotrópicos, em concentrações tão baixas como 2% em montmorilonita sódica. Secando o sistema, as partículas se empilham de novo, reformando novas partículas ou agregados de montmorilonita sódica. Essa dispersão reversível até o nível das camadas estruturais das montmorilonitas ocorre apenas para o caso de sódio e lítio como cátions trocáveis, não ocorrendo para os demais cátions, mesmo os monovalentes. As montmorilonitas sódicas tem pH alcalino em dispersão aquosa.

POTÁSSIO - O potássio possui um raio iônico que permite que uma montmorilonita potássica adquira a estrutura cristalina da mica moscovita quando água interlamelar é expulsa por secagem, pois $d(001)$ passa a 10 \AA (22); nessas condições o potássio não é mais trocável, e a água não penetra mais entre as camadas e estas não se dispersam mais em água. Assim, as montmorilonitas potássicas não tem propriedades análogas às das montmorilonitas sódicas, porque a estrutura montmorilonítica é alterada irreversivelmente pela secagem, que é indispensável para a moagem das argilas para utilização industrial. Assim, uma montmorilonita potássica só pode ser aproveitada industrialmente se transformada, por troca catiônica, em montmorilonita sódica ou cálcica, antes de ser seca para a moagem. Rubídio e césio apresentam problemas semelhantes, mas não precisam ser considerados por não serem encontrados naturalmente, bem como estrôncio e bário.

HIDROXÔNIO - O ion H_3O^+ pode substituir todos os outros cátions; contudo, uma montmorilonita ácida não é estável: o proton do hidroxônio adsorvido ataca a camada octaédrica, liberando alumínio, ferro e magnésio, indo até a destruição total do reticulado cristalino, com formação de ácido silícico. A ativação de uma montmorilonita cállica para aumentar o poder descorante consiste na substituição parcial do cálcio por hidroxônio liberando alumínio e magnésio e formando ácido silício coloidal; o magnésio e principalmente o alumínio e o ferro trivalente liberado bloqueiam as posições trocáveis no lugar do hidroxônio (23). As montmorilonitas de hidrogênio tem pH ácido em meio aquoso. Havendo outros cátions trocáveis adsorvidos, o hidroxônio não ataca a camada octaédrica quando constitue até 10 % da capacidade de troca de cátions total da montmorilonita poliaciônica (23). O aquecimento de uma montmorilonita ácida em temperaturas superiores à ambiente acelera o ataque da camada octaédrica e a liberação dos cátions polivalentes, diminuindo o valor da distância interplanar basal e dificultando a penetração de água entre as camadas estruturais.

MAGNÉSIO - O magnésio é considerado como o cátion predominante das terras fuler (24); também algumas terras fuler da Georgia e Flórida nos Estados Unidos são constituídas essencialmente por argilo-minerais do grupo sepiolita-atapulgita-paligorskita que são ricos em magnésio na estrutura cristalina (15); segundo Grim (25), uma montmorilonita apresentando um certo grau de substituição do alumínio por magnésio (4 a 5 % de MgO) na camada octaédrica é mais facilmente ativável por tratamento ácido para uso como descorante de óleos.

ALUMÍNIO E FERRO - Não são comuns como cátions trocáveis naturais. Na titulação (26) e na acidificação de um argilo-mineral montmorilonítico, ferro-III e alumínio são liberados a partir da camada octaédrica atacada pelo proton do hidroxônio adsorvido e ficam adsorvidos como cátions trocáveis.

AMÔNIO - O cátion amônio é o cátion geralmente utilizado para determinação da capacidade de troca de cátions totais dos argilo-minerais; pode também ser encontrado em argilas na natureza (27).

CÁTIONS ORGÂNICOS - Cátions orgânicos podem substituir cátions inorgânicos trocáveis de argilo-minerais (28); se o cátion for derivado de uma amina alquila, obtém-se montmorilonitas orgânicas hidrofóbicas, denominadas "bentonas", que são usadas como substitutos dos estearatos metálicos na fabricação de graxas lubrificantes para uso em temperaturas elevadas (29). A reação colo

rida (azul) de benzidina com argilas montmoriloníticas desenvolve - se após a troca de cátion inorgânico pela benzidina. Essa reação de troca por cátions orgânicos é diferente da expansão da distância in terplanar basal dos argilo-minerais montmoriloníticos quando a água é substituída por moléculas orgânicas polares tais como glicol etilênico ou glicerol; essa adsorção de moléculas orgânicas polares - permite a identificação experimental dos argilo-minerais montmoriloníticos (algumas vermiculitas e cloritas apresentam também essa reação) e leva a formação de compostos denominados "complexos organo - argilosos (clay mineral-organic complexes)". Esses produtos sintéticos orgâno-argilosos têm grande importância em usos especiais de ar gilas em papéis, plásticos, borracha e outros (30). Em alguns casos de descoramento de óleos por montmorilonitas naturais ou ativadas - parece haver uma adsorção seletiva de moléculas de corantes orgânicos, com ou sem polimerização posterior (31).

CONCLUSÕES: - Os cátions trocáveis dos argilo-mine rais montmoriloníticos são os fatores determinantes para os usos in dustriais específicos das argilas montmoriloníticas (20).

As montmorilonitas sódicas são as únicas montmorilonitas que se dispersam espontaneamente (incham) em água, dando - géis tixotrópicos, de valor industrial e que apresentam poder ligan te elevado no estado crú (green strength); as montmorilonitas satu radas com outros cátions acham-se floculadas em meio aquoso e não - produzem géis tixotrópicos em concentração da ordem de 6 %.

O poder descorante para óleos pode ser encontrado - em montmorilonitas naturais (terrás fuler) ou ser obtido artificialmente pela substituição de cálcio por hidrogênio ácido (ativação - por HCl ou H_2SO_4).

Montmorilonitas saturadas com cátions orgânicos e complexos organo-montmoriloníticos são hidrofóbicas ou óleofílicas, sendo facilmente dispersas em meios orgânicos de interesse industri al - borrachas, plásticos, óleos, papéis e outros.

BENTONITA - O nome bentonita foi aplicado pela pri meira vez, em 1898, a uma argila plástica coloidal encontrada em ca madas Cretáceas em Wyoming, EE.UU., que apresenta a propriedade es pecífica e peculiar de aumentar (inchar) de várias vezes o seu vo lume inicial se umedecida com água (32) e formar géis tixotrópicos - em meio aquoso em concentrações tão baixas como 2 %. Ross e Shannon (33) apresentaram, em 1926, a seguinte definição de bentonita: " Ben tonita é uma rocha constituída essencialmente por um argilo-mineral montmorilonítico formado pela desvitrificação e subsequente altera ção química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um - tufo ou cinza vulcânico ".

Essa definição, está diretamente correlacionada - com a formação geológica da argila e não tem relação direta com as propriedades físico-químicas e tecnológicas da mesma, muito embora tal confusão seja comum, principalmente entre nós (4). As propriedades peculiares da bentonita de Wyoming e regiões vizinhas da mesma - formação geológica são devidas ao fato de que o argilo-mineral constituinte é montmorilonita sódica, o que é consequência de que o ambiente em que as cinzas ácidas se depositaram ser um ambiente úmido rico em cloreto de sódio. A bentonita cárcea de Mississipi é uma verdadeira bentonita, mas o cátion predominante é o cálcio (19). - Grim sugere a possibilidade de haver alguns tetraedros SiO_4 invertidos na montmorilonita de Wyoming (34) como causa da facilidade de dispersão e inchamento da mesma em água.

Em países em que não existe a montmorilonita sódica natural, de grande emprego industrial, é prática usual tratar - uma montmorilonita cárcea ou magnesiana por carbonato de sódio e assim obter uma montmorilonita sódica de propriedades tecnológicas iguais às da bentonita sódica de Wyoming. No Brasil o estudo tecnológico da bentonita cárcea de Ponte Alta para transformá-la em bentonita sódica foi feito pelo autor (4), bem como da ativação ácida da mesma para uso como descorante de óleos (9).

Para a obtenção industrial de montmorilonitas sódicas sintéticas, o tipo ou espécie mineralógica do grupo da montmorilonita utilizado é, geralmente, a montmorilonita propriamente dita, ou membros da série montmorilonita-beidelita, se bem que para usos farmacêuticos o argilo-mineral saponita seja também empregado. (35). Dada a semelhança entre a estrutura cristalina dos vários argilo-minerais montmoriloníticos, não é conhecida até agora evidência experimental em contrário à hipótese de que as propriedades físico-químicas e tecnológicas dos argilo-minerais montmoriloníticos-sódicos, naturais ou sintéticos, são independentes do tipo de argilo-mineral montmorilonítico e da origem geológica: baseados nessa hipótese de trabalho, o autor e colaboradores (6,7) vem estudando o aproveitamento industrial da argila montronítica de Sacramento, Minas Gerais. Essa hipótese de trabalho serviu também de base para este estudo tecnológico das argilas montmoriloníticas de Boa Vista, - Paraíba.

Especificações industriais de argilas montmoriloníticas e de bentonitas. - O Brasil ainda não possui especificações próprias para usos industriais de argilas montmoriloníticas, sendo seguidas geralmente as especificações norte-americanas existentes. Tal procedimento pode ser criticado com base no fato de que as espe-

cificações norte-americanas são destinadas especificamente às bentonitas sódicas (Western) e cárnicas (Southern) naturais, sendo, pois, especificações para controle de recepção desses materiais em particular; aplicadas para uma montmorilonita sódica sintética, quer seja uma bentonita verdadeira ou não, essas especificações são, muitas vezes, consideradas exageradas.

No Brasil, as especificações da American Foundrimen's Society tem sido seguidas para bentonitas sódica e cárnea para emprêgo como aglomerante de areias de moldagem para fundição, sendo adotadas pelo IPT² (36), como especificação interna, isto é, para uso por órgãos governamentais. Para agente tixotrópico de fluidos de perfuração rotativa de poços de petróleo, os métodos de ensaio e as especificações do American Petroleum Institute (17,37) vem sendo adotados pela Petrobrás. Para o ensaio de agente descorante de óleos vegetais, os métodos de ensaio da American Oil Chemist's Society vem sendo usadas para os ensaios de rotina no IPT (38). Como aglomerantes para pelletização de minérios de ferro, métodos específicos foram desenvolvidos no IPT (39). Essas especificações são aplicadas principalmente - montmorilonitas sódicas, naturais e sintéticas e argilas ativadas por ácidos - para descoramento de óleos. Contudo, o maior consumo no Brasil é de bentonita sódica de Wyoming; assim, o problema tecnológico fundamental relativo às bentonitas para o Brasil é o de verificar se as argilas montmoriloníticas naturais conhecidas, geralmente policationicas, podem ser economicamente transformadas totalmente em montmorilonitas sódicas, que satisfaçam as especificações anteriormente mencionadas para a bentonita de Wyoming; os outros tipos de montmorilonitas são de menor importância, frente ao consumo mais amplo e diversificado da bentonita sódica.

Portanto, determinar as condições de troca total - dos cátions naturais por sódio em uma dada montmorilonita, para a - obtenção de uma montmorilonita sódica industrialmente satisfatória , é o problema fundamental que deve ser solucionado antes do depósito- começar a ser explorado industrialmente. A sequência de ensaios descrita na parte experimental da presente tese ilustra o procedimento- desenvolvido pelo autor para o estudo sistemático de uma argila montmorilonítica natural visando determinar em que condições pode ser - obtida uma montmorilonita sódica que satisfaça às especificações industriais usuais no Brasil.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS - Foram estudadas um total de 50 amostras de Boa Vista, sendo 46 delas brutas e 4 sendo produtos industrializados, tratados com carbonato de sódio. As 46 amostras-brutas foram recebidas já sêcas ao ar; em virtude desse fato, o efeito da temperatura de secagem e do tratamento prévio das amostras, antes da secagem, não pôde ser estudado em detalhe nesta tese. As amostras se apresentaram na forma de pequenos fragmentos, quando extraídas com trado e na forma de pedaços ou tarugos consistentes, quando extraídas em poços ou por sondagem rotativa.

Cada amostra foi homogeneizada por moagem em britador de mandíbulas, sem secagem adicional; da amostra britada, foi separada uma alíquota de 400 gramas, a qual foi moida em moinho de disco até passar totalmente em peneira U.S.S. nº 80 (abertura de 0,177 mm). Em seguida a amostra foi moida em almofariz automático de água até passar totalmente em peneira U.S.S. nº 200 (abertura de - 0,074 mm), conforme é exigido pelas especificações para bentonitas-para fluidos de perfuração de poços e para ligantes de areia de - moldagem para fundição. O processo de moagem utilizado é análogo - ao processo industrial de preparação de bentonita de Wyoming, com a diferença de que, no caso desta última, a preparação e a separação da fração menor que a malha U.S.S. nº 200 é feita em moinho de bolas com ciclone (41). A umidade das amostras era de 8 a 10% , o que constituiu coincidência excepcional para a moagem, uma vez que a umidade natural das argilas montmoriloníticas é de 25 a 30 % ou mais; a umidade deve ser reduzida para valores inferiores a 10% para que a moagem possa ser feita até a malha U.S.S. nº 200; a secagem em temperatura acima da ambiente pode prejudicar a argila de - Boa Vista, como será mostrado mais adiante. A secagem acima da temperatura ambiente ^{não} afeta as propriedades tecnológicas da bentonita- de Wyoming (41). O efeito da elevação da temperatura na moagem a - seco das amostras de Boa Vista não foi considerado na presente tese, pois a única maneira de evitá-lo seria pela moagem em presença de água, a qual levaria a um processamento mais complicado e que - deveria ser considerado se a argila for tratada por carbonato de - sódio na forma úmida natural, sem a secagem prévia.

As amostras moídas em malha U.S.S. nº 200 foram divididas em três partes, uma de 200 gramas para os ensaios tecnológicos, uma de 150 gramas para a preparação de uma "amostra média" e uma - terceira de cerca de 50 gramas, para os ensaios físico-químicos de identificação mineralógica.

ENSAIOS DE IDENTIFICAÇÃO MINERALÓGICA - A identificação mineralógica qualitativa das cinqüenta amostras brasileiras e das estrangeiras foi feita por meio de difração de raios X na forma seca, - úmida e tratada por glicol etilênico, conforme é descrito em detalhe na referência (42); o aparelho utilizado é um difratógrafo de raios-X Philips, com registro gráfico, usando radiação K-alfa do cobre, - com velocidade de varredura de 1° (2θ) por minuto. Foram feitos ensaios complementares de identificação, utilizando análise térmica diferencial e microscopia eletrônica; o equipamento de análise térmica acha-se descrito na referência (42) e as técnicas de microscopia eletrônica na referência (43). Os ensaios de análise química, de determinação da capacidade total de troca de cátions e dos cátions trocados acham-se descritos na referência (44).

ENSAIOS DE TROCA POR SÓDIO - Cada uma das 46 amostras - de Boa Vista, identificada mineralógicamente como contendo montmorilonita, foi tratada por solução concentrada (solução de 20 gramas de $Na_2CO_3 \cdot 1H_2O$ em 100 ml de água), de carbonato de sódio na proporção de 100 miliequivalentes de sódio por 100 gramas de argila. O uso de solução concentrada de carbonato de sódio decorre de estudos ainda - não publicados do autor e colaboradores: argilas montmoriloníticas , previamente secas à temperatura ambiente, não trocam seus cátions - por sódio, após moagem a seco até malha U.S.S. nº 200, com carbonato de sódio anidro ou monohidratado; contudo, moídas até malha U.S.S. nº 200 e tratadas com solução concentrada de carbonato de sódio na - proporção acima indicada, e mantidas em ambiente úmido, apresentaram troca satisfatória. Ensaios prévios feitos com a argila de Boa Vista mostraram que a moagem com carbonato de sódio não é eficiente para a produção de uma argila que satisfaça à especificações de montmorilonitas sódicas; portanto, o tratamento com solução concentrada de carbonato de sódio foi utilizado por ser o mais eficiente. A troca por sódio foi controlada pela medida da viscosidade aparente de dispersões aquosas a 6%, usando o viscosímetro de Fann, conforme as referências (11, 37); quando há troca por sódio, a viscosidade aparente atinge ou supera 15 cP; não havendo troca, não há dispersão, a argila fica floculada e a viscosidade aparente não ultrapassa 3 cP. Nos casos em que a viscosidade aparente atinge 15 cP, foi medida a viscosidade plástica que deve ser, no mínimo, 8 cP (11,37); os problemas de melhoria da argila sódica quando a viscosidade plástica for inferior a 8 cP serão discutidos em capítulo especial.

ENSAIOS TECNOLÓGICOS COM A AMOSTRA MÉDIA - Uma vez demonstrado que as amostras individuais de Boa Vista podem trocar satisfatoriamente seus cátions por sódio foi preparada uma "amostra - média" ou mais precisamente uma amostra mista, constituída por 150 gramas de cada uma das amostras de números 4 a 8; 11, 12; 14, 15; - 17 a 28; 30 a 34; 37, 39, 40; 42 a 46. As amostras não incluídas ou não trocaram por sódio ou eram em quantidade insuficiente para fazer 150 gramas. As amostras foram misturadas manualmente e depois passadas cinco vezes em peneira U.S.S. nº 100 para homogeneização. - Com essa amostra média foram feitos os seguintes ensaios:

I) Transformação em montmorilonita sódica por tratamento com solução saturada de carbonato de sódio na proporção de 100 - meq de sódio por 100 gramas de argila. Dois quilos de argila foram tratados em moinho de porcelana com a solução saturada de carbonato de sódio para melhor homogeneização e deixados em camara de vapor - d'água a 240-250°C, durante três dias sem agitação (espessura da camada: 1 cm); depois, foram secos a vácuo à temperatura ambiente e, de novo, moidos até passar em malha U.S.S. nº 200 em moinho de bolas de porcelana durante quatro horas. Com essa amostra foram feitos os ensaios descritos a seguir:

II) Ensaios como agente tixotrópico para fluídos de perfuração de sondagem rotativa, segundo os métodos e especificações das referências (11,37).

III) Ensaios como agente ligante de areias de moldagem para fundição, segundo os métodos e especificações descritos nas referências (7,36).

IV) Ensaios como agente aglomerante para pelotização - de minérios de ferro segundo a referência (39).

Os ensaios indicados em III) e IV) foram feitos - também com a amostra média, sem troca por sódio, e em comparação - com a bentonita sódica norte-americana Volclay.

V) Ensaio de ativação com ácido sulfúrico segundo a - técnica descrita na referência (9) e de decoramento de óleos de - mamona e de algodão segundo o método da A.O.C.S. (38), em compara - ção com a argila sem ativação e com a argila ativada Tonsil.

Para uma melhor apresentação dos resultados dos diferentes ensaios, cada um deles será descrito em um capítulo individual, com as respectivas discussões e conclusões. As conclusões finais englobando as conclusões individuais, serão apresentadas no último capítulo desta tese.

COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DAS AMOSTRAS

DE ARGILAS DE BOA VISTA

CAPÍTULO IV

Difração de raios X - Todas as cincocentas amostras estudadas apresentaram as linhas de interferência basais do grupo da montmorilonita, isto é, $d(001) = 14$ a 15 \AA na amostra seca, $d(001) = 18$ a 19 \AA na amostra úmida e $d(001) = 17,0 \text{ \AA}$ na amostra tratada com glicol etileno; além daquela da montmorilonita, outras reflexões basais (picos) foram observadas: a $9,95 \text{ \AA}$, que é a reflexão basal do grupo das micas, assimétricas, com a curvatura maior na direção dos valores crescentes do ângulo 2θ , o que caracteriza o argilo-mineral ilita; a $7,1 \text{ \AA}$, que é a reflexão basal do grupo da caulinita; bandas entre 12 e 13 \AA , que indicam a presença de argilo-mineral de camadas mistas ilita-montmorilonita, irregularmente interestratificadas; às vezes, observam-se reflexões a 24 \AA - 25 \AA , que são devidas a argilo-minerais de camadas mistas, ilita-montmorilonita, regularmente interestratificadas (16). A intensidade relativa desses vários picos e bandas varia de amostra para amostra, sendo sempre mais intensa a reflexão do grupo da montmorilonita; essa variação na intensidade relativa dos picos indica uma variação na proporção relativa dos vários argilo-minerais detectados nas cincocentas amostras de Boa Vista. As amostras 21 e 29 são as que apresentaram um maior teor de argilo-mineral caulinitico.

A Figura 1, ilustra parte do difratograma de raios X da amostra nº 28, onde todos os argilo-minerais acima identificados estão indicados pelas respectivas reflexões basais. Nessa mesma Figura é apresentado o difratograma da amostra média, mostrando a maior intensidade da reflexão basal montmorilonítica em relação à dos outros argilo-minerais. Para fins comparativos, são apresentados os difratogramas das bentonitas Volclay e Panther Creek: pode-se notar que os difratogramas dessas bentonitas norte-americanas apresentam apenas as reflexões dos argilo-minerais montmoriloníticos.

Quartzo está presente na maioria das amostras estudadas; a reflexão mais intensa ($3,33 \text{ \AA}$) do quartzo nas amostras é sempre inferior, em intensidade, ao pico de $3,33 \text{ \AA}$, obtido em uma mistura de 5% de quartzo moido em malha USS nº 200 e 95% da amostra nº 28 - que não contém esse mineral; portanto, o teor ponderal de quartzo nas amostras é inferior a 5%.

A identificação por difração de raios X mostrou que

DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X
DE ARGILAS DE BOA VISTA E DE
BENTONITAS NORTE AMERICANAS

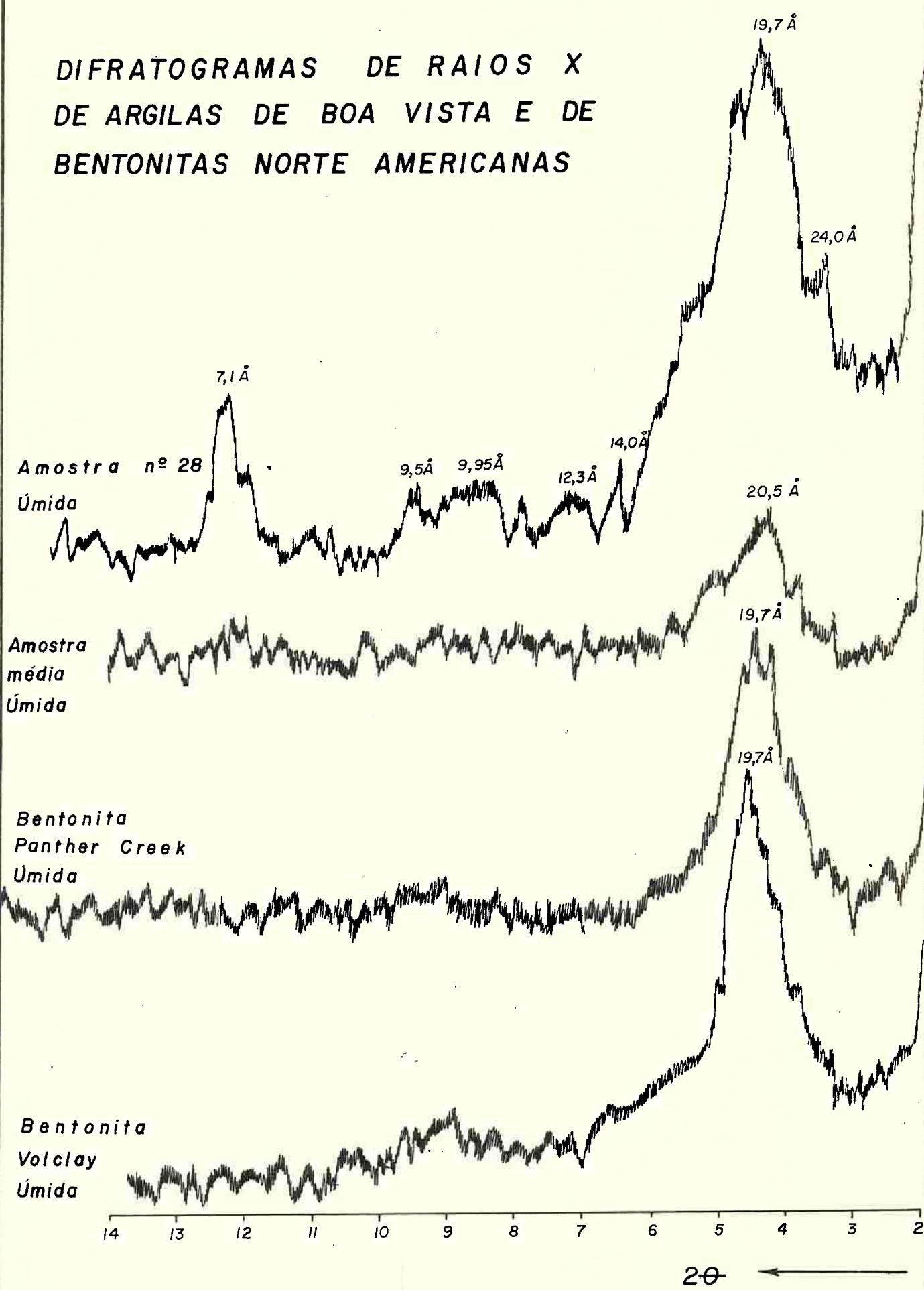


Fig. I

as argilas de Boa Vista são constituídas por misturas, em proporções diversas, de argilo-minerais montmoriloníticos, ilíticos, cauliniticos e ilita-montmorilonita em camadas mistas regularmente ou irregularmente interestratificadas. Essa tipo de mistura, comum em sedimentos (45), dificulta a identificação das espécies de argilo-minerais presentes, em particular dos componentes do grupo da montmorilonita, por ser necessário, para essa identificação, o isolamento de uma fração monomineralica para a análise química (16, 42), o que nem sempre é possível. Assim, outros ensaios foram realizados com as amostras, tentando obter indiretamente a identificação dos argilo-minerais dentro do grupo respectivo.

Análise térmica diferencial - As cincuenta amostras foram analisadas térmicamente, apresentando termogramas bastante semelhantes; os termogramas apresentaram um pico endotérmico intenso e amplo, com máximo entre 130°C e 200°C, de ~~água~~ intercalada ou interlamelar; um pico endotérmico de deshidroxilação entre 550°C e 600°C e um pico endo-exotérmico entre 850°C e 950°C. A Figura 2 ilustra os termogramas da amostra nº 28, da amostra média sem tratamento com carbonato de sódio e das bentonitas Volclay e Panther Creek.

Esse tipo de termograma das argilas de Boa Vista pode ser resultante de um dos seguintes casos de composição mineralógica qualitativa, estando admitida a presença de quartzo em todos êles:

- a) Presença de argilo-minerais montmoriloníticos do tipo nontronita (Fe^{+++} em coordenação octaédrica) ou do tipo beidelita (Al^{+++} em coordenação tetraédrica) ou da série nontronita-beidelita (46).
- b) Mistura de caulinita e de montmorilonita propriamente dita, contendo acima de 40% de caulinita (47).
- c) Presença de argilo-minerais de camadas mistas ilita-montmorilonita, com predominância de montmorilonita ou de uma mistura de montmorilonita e ilita, com predominância de montmorilonita dioctaédrica (46, 47).
- d) Mistura de montmorilonita, ilita e caulinita, as duas primeiras podendo ser em camadas mistas, com predominância de montmorilonita dioctaédrica (46, 47).

A composição mineralógica do caso d) está de acordo com os resultados obtidos na difração de raios X das amostras de Boa Vista; a informação adicional trazida pela análise térmica diferencial é a de que o argilo-mineral montmorilonítico é dioctaédrico e o argilo-mineral caulinitítico é a caulinita.

Capacidade de Troca de Cátions - Considerando os quatro casos de

TERMOGRAMAS DE ARGILAS DE BOA VISTA E DE BENTONITAS NORTE-AMERICANAS

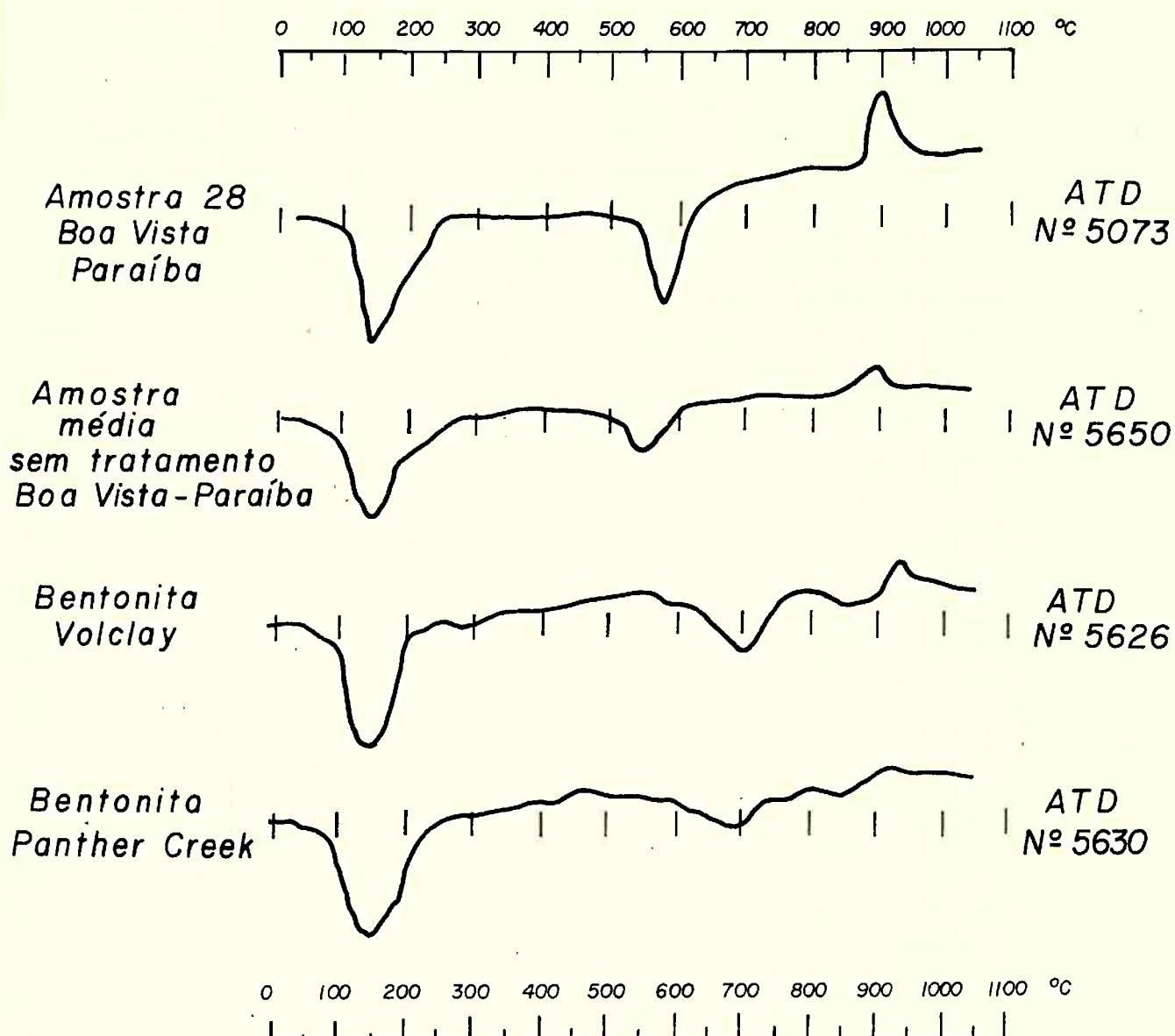


Fig. 2

misturas de argilo-minerais indicados no item anterior, a capacidade de troca de cátions para o caso a) seria de 80 a 150 meq/100g; para o caso b) seria, numéricamente, da mesma ordem de grandeza da porcentagem de montmorilonita presente; por exemplo, se houver 60% de montmorilonita e 40% de caulinita, a capacidade de troca de cátions seria da ordem de 60 meq/100 g; para os casos c) e d), a capacidade de troca de cátions seria, numéricamente, da mesma ordem de grandeza da porcentagem de montmorilonita presente, quer esteja isolada, quer esteja em camadas mistas ilita-montmorilonita.

As capacidades de troca de cátions de trinta amostras retiradas por sondagem acham-se na Tabela I: os valores variam entre 55 e 70 meq/100 g de argila e admitindo a composição mineralógica do caso d); esses valores indicam um teor ponderal aproximado de argilo-mineral montmorilonítico de 55% a 70%, sendo as porcentagens restantes devidas aos argilo-minerais ilíticos e caulinitíticos e a pequeno teor do quartzo, todos esses minerais possuindo baixas capacidades de troca de cátions. Esses resultados mostram que as amostras contém, além da montmorilonita, teores apreciáveis (30% a 45%) de outros argilos-minerais e de quartzo, os quais não contribuem para a melhoria das propriedades tecnológicas da montmorilonita, apenas funcionando como componentes inertes.

A elevada capacidade de troca de cátions da amostra nº 21, que é caulinitica e de cor preta, é devida ao ácido húmico. (Segue na pagina 21)

TABELA I

CAPACIDADE DE TROCA DA CATIONS E TEOR DE CATIONS TROCÁVEIS
DAS ARGILAS DO DISTRITO DE BOA VISTA - CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

Amostra nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CTC total (meq/100 g)	65,5	66,9	65,8	66,2	44,7	54,0	67,2	52,8	66,6
Ca ⁺⁺ (meq/100 g)	16,5	18,5	17,5	15,0	13,0	14,5	17,0	14,5	18,0
Mg ⁺⁺ (meq/100 g)	33,3	30,8	27,5	27,5	25,0	27,5	29,2	27,5	30,8
Na ⁺ (meq/100 g)	12,2	11,3	10,4	10,0	9,15	10,4	10,9	8,3	12,6
K ⁺ (meq/100 g)	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
H ₃ O ⁺ (meq/100 g)	3,0	5,8	9,9	13,2	(*)	1,1	9,6	2,0	4,7
Soma (meq/100 g)									
Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺ + Na ⁺ + K ⁺	62,5	61,1	55,9	53,0	47,7	52,9	57,6	50,8	61,9
CTC (Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺) (%)	76,0	73,9	68,5	64,3	79,7	77,8	68,8	79,6	73,2
CTC (Na ⁺) (%)									
CTC total	18,6	16,9	15,8	15,1	19,2	19,3	16,2	15,7	18,9

(*) Soma dos cátions trocáveis superior à CTC total resulta do ataque do reticulado cristalino por ions H₃O⁺ com liberação de Mg⁺⁺.

TABELA I - (CONTINUAÇÃO)
CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS E TEORES DE CÁTIONS TROCÁVEIS
DAS ARGILAS DO DISTRITO DE BOA VISTA - CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

Amostra	Nº	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
CTC total (meq/100 g)		59,7	62,3	62,3	72,9	30,5	46,1	64,6	67,3	71,8	60,5
Ca ⁺⁺ (meq/100 g)	18,0	17,5	18,0	16,5	15,5	14,5	17,0	16,0	17,0	16,0	16,0
Mg ⁺⁺ (meq/100 g)	26,4	19,0	18,1	22,2	27,2	28,0	25,6	25,6	28,0	27,2	27,2
Na ⁺ (meq/100 g)	10,6	12,2	13,5	12,6	5,2	11,3	13,0	13,5	18,7	6,96	
K ⁺ (meq/100 g)	0,77	0,77	0,77	1,02	1,02	1,02	1,28	1,28	1,54	1,02	
H ₃ O ⁺ (meq/100g)	3,6	12,8	11,9	20,6	(*)	(*)	7,7	10,9	6,6	9,3	
Soma (meq/100 g):											
Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺ + Na ⁺ + K ⁺	56,1	49,5	50,4	52,3	48,9	54,8	56,9	56,4	65,2	51,2	
CTC (Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺) (%)	74,4	58,6	58,0	53,1	87,4	77,6	66,0	61,9	62,7	71,4	
CTC (Na ⁺) (%)											
CTC total	18,3	19,6	21,7	17,3	10,6	20,6	20,1	20,0	26,1	11,5	

(*) Soma dos cátions trocáveis superior à CTC total resulta do ataque do reticulado cristalino por íons H₃O⁺ com liberação de Mg⁺⁺.

TABELA I - (CONTINUAÇÃO)
CAPACIDADE DE TROCA DE CATIONS E TEOR DE CATIONS TROCÁVEIS
DAS ARGILLAS DO DISTRITO DE BOA VISTA - CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

Amostra nº	27	28	30	31	32	33	34	35	36	37	38
CTC total (meq/100 g)	41,4	47,5	64,8	57,6	57,5	57,3	53,9	53,9	53,9	53,9	53,9
Ca ⁺⁺ (meq/100 g)	15,0	18,0	21,0	20,5	25,0	17,0	16,5	15,0	10,5	16,5	19,5
Mg ⁺⁺ (meq/100 g)	19,7	21,4	23,9	25,5	24,7	24,7	18,1	23,9	21,4	18,1	24,7
Na ⁺ (meq/100 g)	6,08	6,08	12,6	10,9	11,3	12,2	9,13	9,13	21,8	13,5	10,4
K ⁺ (meq/100 g)	1,28	1,54	1,28	1,54	1,28	0,77	1,02	0,51	0,51	1,54	1,28
H ₃ O ⁺ (meq/100 g)	(*)	0,5	6,0	(*)	(*)	2,6	9,2	5,4	(*)	4,3	(*)
Soma (meq/100 g)											
Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺ + K ⁺	42,1	47,0	58,8	58,4	62,3	54,7	44,7	48,5	54,2	49,6	55,9
CTC (Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺) (%)											
CTC total	82,4	82,9	69,3	78,9	79,8	73,0	64,2	72,2	58,9	64,3	79,2
CTC (Na ⁺) (%)	14,4	12,8	19,5	18,7	18,2	21,3	16,9	16,9	40,2	25,1	18,1
CTC total											

(*) Soma dos cations trocáveis superior à CTC total resulta do ataque do reticulado cristalino por ions H₃O⁺ com liberação de Mg⁺⁺:

Análise química - As análises químicas da amostra nº 9 e da amostra média acham-se na Tabela II, juntamente com análises químicas das bentonitas de Volclay e Panther Creek; nas análises das amostras de Boa Vista, a água intercalada ou intralamelar entra juntamente com a água de hidroxilas, para perfazer a perda ao fogo, enquanto que, nas análises das bentonitas norte-americanas, aparece apenas a água de hidroxilas. Levando esse fato em conta, vê-se que os teores de SiO_2 , Al_2O_3 e MgO das amostras de Boa Vista se aproximam mais dos teores desses elementos na bentonita de Volclay do que na Panther Creek; contudo, isso é uma coincidência, uma vez que as bentonitas norte-americanas contém apenas um argilo-mineral montmorilonítico, enquanto que as argilas de Boa Vista são misturas, em proporções diversas de, pelo menos, três argilo-minerais de grupos diferentes. As diferenças maiores estão no teor de ferro das argilas de Boa Vista; como não foram detectados óxidos e hidróxidos de ferro, esse elemento deve fazer parte dos reticulados cristalinos da ilita, uma vez que esse argilo-mineral contém entre 4 e 6% de Fe_2O_3 , segundo Grim (48), e do argilo-mineral montmorilonítico; este último argilo mineral deve ser então, nontronita ou membro da série isomórfica nontronita-beidelita. Portanto, o argilo-mineral montmorilonítico presente nas argilas de Boa Vista é nontronita ou nontronita-beidelita, o que está em concordância com a composição mineralógica qualitativa estabelecida por difração de raios X e por análise térmica diferencial.

Outro ponto importante mostrado pela análise química é o de que os cátions trocáveis das duas amostras de Boa Vista são magnésio, cálcio e sódio com predominância do magnésio. A predominância de cátions divalentes e de sódio, os baixos teores de potássio e de hidroxônio e a ausência de cátions trivalentes levam à conclusão de que a parte montmorilonítica da argila deve poder ser transformada sem dificuldades especiais em montmorilonita sódica, tal como foi discutido no Capítulo II. De outro lado, a presença de sódio, em teor apreciável, como cátion trocável é indício de que essas argilas sedimentares se depositaram em ambiente rico em compostos de sódio, sem ser este o cátion predominante do meio; magnésio era, provavelmente, o cátion existente em maior quantidade, seguindo-se o cálcio e depois o sódio; além disso, é a primeira vez que uma montmorilonita parcialmente sódica é encontrada no Brasil.

TABELA II

ANÁLISES QUÍMICAS DE ARGILAS DE BOA VISTA E DE BENTONITAS NORTE-AMERICANAS

<u>Amostra</u>	<u>Nº 9</u>	<u>Média</u>	<u>Volclay (18)</u>	<u>Panther Creek(19)</u>
Perda ao fogo (%)	16,3	16,3	5,7	6,1
SiO ₂ (%)	53,0	51,1	63,1	57,5
Al ₂ O ₃ (%)	16,3	17,3	21,1	39,5
Fe ₂ O ₃ (%)	8,97	6,78	3,60	7,30
TiO ₂ (%)	0,56	0,62	0,14	0,83
MgO (%)	2,33	3,46	2,67	3,2
CaO (%)	0,62	0,52	0,65	2,40
Na ₂ O (%)	0,61	0,58	2,20	0,40
K ₂ O (%)	0,52	0,55	0,37	0,70
Máteria orgânica (%)	n.det.	0,22	0,01	n.det.
CTC (meq/100g)	66,6	63,1	85 a 90	68,9
<u>Cátions trocáveis</u>				
Na ⁺ (meq/100g)	12,6	16,5	63	0,4
K ⁺ (meq/100g)	0,5	0,7	3	2,8
Ca ⁺⁺ (meq/100g)	18,0	16,5	17	64,7
Mg ⁺⁺ (meq/100g)	30,8	30,0	7	1,0

Microscopia electrônica - Os ensaios anteriores permitiram a identificação dos componentes montmorilonítico e ilítico das argilas de Boa Vista; a identificação do argilo-mineral do grupo da caulinita, isto é, se é caulinita propriamente dita ou haloisita- $2\text{H}_2\text{O}$ não é possível com os dados experimentais disponíveis, sendo necessário o estudo por microscopia electrônica para essa identificação (49). No exame das micrografias electrônicas das amostras média e nº 9 foram observadas placas de perfil hexagonal, típicas da caulinita propriamente dita, além das placas ripiformes típicas de ilita e de nontronita. Uma micrografia electrônica da amostra média é apresentada na Figura 3. Portanto, a caulinita propriamente dita é o argilo-mineral caulinitítico existente nas argilas de Boa Vista.

Cátions trocáveis - Visando verificar se os teores de cada um dos cátions trocáveis encontrados nas amostras nº 9 e média (Tabela II) eram representativos da distribuição desses cátions nas amostras de argilas de Boa Vista, foram determinados os teores de cátions trocáveis das amostras de sondagens (nº 1 a 8; 17 a 28; 30 a 38). O teor, expresso em meq/100 g, dos cátions encontrados (H_3O^+ é dado por diferença entre CTC total e a soma dos cátions trocáveis) é apresentado na Tabela I. Do exame dessa Tabela, as seguintes conclusões podem ser tiradas: a) magnésio, cálcio e sódio (às vezes hidroxônio) são, essencialmente, os cátions trocáveis da fração montmorilonítica das amostras de argilas de Boa Vista; b) o teor de sódio contribui com 5 a 22% da capacidade total de troca de cátions das amostras estudadas; c) cálcio e magnésio contribuem com 50 a 85 % da capacidade total de troca de cátions; d) o teor de hidroxônio é, geralmente, inferior ao teor de sódio trocável; e) não foram detectados cátions trivalentes trocáveis; f) o teor de potássio trocável é muito pequeno em comparação com o teor dos outros cátions trocáveis. Portanto, os teores de cátions trocáveis das amostras nº 9 e média são razoavelmente representativos da distribuição dos teores de cátions trocáveis das argilas de Boa Vista.

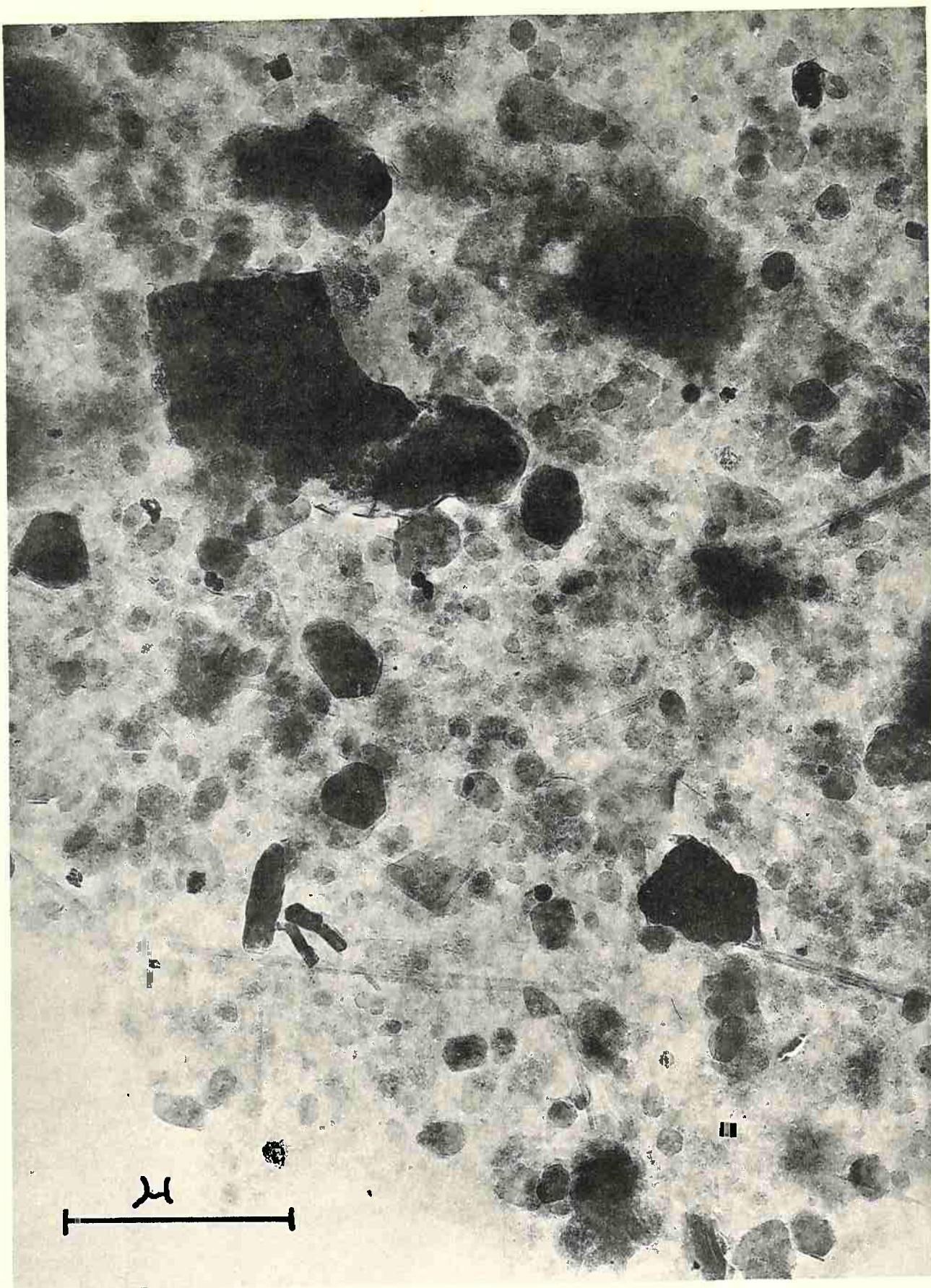


Figura 3 - Micrografia electrônica da amostra média das argilas de Boa Vista, Paraíba.

Conclusões sobre a composição mineralógica das argilas de Boa Vista

Em resumo, as seguintes conclusões podem ser feitas quanto à composição mineralógica das amostras estudadas: 1a) as argilas são constituidas por misturas de nontronita ou nontronita-beidelita, por ilita, por caulinita, por camadas mistas ilita-montmorilonita e por pequeno teor de quartzo; 2º) o teor ponderal de argilo-mineral montmorilonítico (que é de nontronita ou nontronita-beidelita) nas argilas varia entre 55% e 70%, havendo pois, um teor ponderal de 30% a 45% de componentes inertes em relação à fração montmorilonítica; 3º) o argilo-mineral montmorilonítico é policationônico, sendo os seguintes os cátions trocáveis: magnésio, cálcio, sódio e hidroxônio; o magnésio e o cálcio contribuem com 50% a 85% da capacidade total de troca de cátions das argilas.

ENSAIOS PARA A TRANSFORMAÇÃO DE ARGILAS DE BOA VISTA
EM MONTMORILONITAS SÓDICAS

CAPÍTULO V

INTRODUÇÃO

No capítulo anterior foi mostrado que as amostras provenientes de Boa Vista contém teores ponderais de montmorilonitas (nontronita ou nontronita-beidelita) variando entre 55% a 70%, o restante sendo constituído por outros argilo-minerais e minerais, que funcionam como componentes inertes. O componente montmorilonítico das argilas de Boa Vista é policationônico, sendo magnésio, cálcio, sódio e hidroxônio os cátions trocáveis. Com base nos argumentos apresentados no Capítulo II, um argilo-mineral policationônico, contendo êsses cátions, deveria trocá-los facilmente por sódio por tratamento com carbonato de sódio. A montmorilonita sódica assim obtida deveria apresentar, em dispersão aquosa de concentração a 6,0% uma viscosidade aparente mínima de 15,0 cP e uma viscosidade plástica mínima de 8,0 cP, conforme a especificação do American Petroleum Institute (11,37). Se a montmorilonita não for sódica, não apresentará êsses resultados quando as viscosidades são medidas em dispersões de concentração de 6,0%.

A Tabela III mostra os resultados de medidas feitas com os produtos comerciais preparados com as argilas de Boa Vista (amostras nºs 47 a 50). Nessa Tabela pode ser visto que, nas dispersões aquosas de concentração de 6,0%, as viscosidades aparente (excepto nas amostras nºs 47 e 48) e plástica não atingem os mínimos estabelecidos pelo American Petroleum Institute (11,37), confirmando assim os dados publicados por Stefan (8). Portanto, os processos utilizados pelas várias indústrias brasileiras para transformar o componente montmorilonítico das argilas de Boa Vista em montmorilonita sódica não são satisfatórios. As causas pelas quais êsses processos não produzem montmorilonitas sódicas que satisfaçam às especificações do API (11,37) podem ser as seguintes:

TABELA III

VISCOSIDADES APARENTE E PLÁSTICA DE ARGILAS DE
BOA VISTA INDUSTRIALIZADAS

<u>Amostra №</u>	<u>Produtor</u>	<u>Viscosidades aparente(*)</u>	<u>Viscosidade plástica(*)</u>
47	X	22,0 cP	5,0 cP
48	X	17,0 cP	5,0 cP
49	Y	6,0 cP	5,0 cP
50	Z	2,5 cP	2,5 cP

(*) Medidas feitas em dispersões aquosas de concentração 6,0%.

TABELA IV

VISCOSIDADES APARENTE E PLÁSTICA DE MISTURAS SINTÉTICAS DE BENTONITA VOLCLAY E CAULIM DIXIE

<u>Composição da mistura</u>	<u>Viscosidade aparente(*)</u>	<u>Viscosidade plástica (*)</u>
100% Volclay+0% Dixie	15,3 cP	12,6 cP
75% Volclay + 25% Dixie	7,5 cP	7,0 cP
50% Volclay + 50% Dixie	4,0 cP	4,0 cP
25% Volclay + 75% Dixie	2,5 cP	2,5 cP
0 % Volclay +100% Dixie	1,7 cP	2,0 cP

(*) Medidas feitas em dispersões aquosas de concentração 6,0%.

1º) Os minerais e argilo-minerais não montmoriloníticos presentes nas argilas de Boa Vista interferem nas viscosidades aparente e plástica, diminuindo-as abaixo dos mínimos especificados pelo American Petroleum Institute.

2º) O componente montmorilonítico das argilas de Boa Vista não troca ou apenas troca parcialmente seus cátions por sódio, não havendo então, um teor de montmorilonita sódica, no meio de dispersão, suficiente para atingir as viscosidades mínimas requeridas.

3º) Substâncias solúveis no meio de dispersão das argilas de Boa Vista, as quais diminuem as viscosidades aparente e plástica abaixo dos mínimos especificados.

4º) O aquecimento das argilas de Boa Vista, durante a secagem e durante a moagem, provoca um bloqueio das posições trocáveis; este seria um dos fatores responsáveis pela troca nula ou parcial por sódio referida no 2º caso acima.

Para pesquisar qual, ou quais, os fatores que poderiam ser responsáveis pelas baixas viscosidades aparente e plástica encontradas nas argilas comerciais foi feito um grupo de ensaios, os quais estão descritos a seguir.

Viscosidades de misturas montmorilonita e caulinita - Foram preparadas misturas sintéticas de bentonita sódica Volclay e um caulim de baixa granulometria, usado como carga ativa de borracha vulcanizada, comercialmente designado com o nome Dixie (50). As proporções ponderais de cada um dos componentes acham-se na Tabela IV. As duas argilas foram misturadas a seco, por passagem cinco vezes em peneira U.S.S. nº 100 e, a mistura, em seguida, ensaiada segundo os métodos do API (37) para as medidas das viscosidades aparente e plástica. Os resultados obtidos acham-se na Tabela IV. Do exame dos resultados obtidos, consegue-se que a caulinita do caulim Dixie diminui as viscosidades aparente e plástica, na proporção do respectivo teor ponderal na mistura. Portanto, a caulinita presente nas argilas de Boa Vista pode ser um dos fatores que diminuem as viscosidades aparente e plástica nas dispersões de concentração de 6,0% ou seja: admitindo um teor de 55% de caulinita, a concentração da solução seria de 3,3% em montmorilonita sódica; haverá, em consequência, uma redução de 45% nas viscosidades aparente e plástica, impedindo que os mínimos de 15,0 cP e 8,0 cP sejam atingidos.

Efeito na troca de cátions do número de miliequivalentes de sódio adicionados - Para verificar se a quantidade de carbonato de sódio adicionada ou, mais precisamente, se o número de miliequivalentes de sódio adicionado à mesma massa de argila de Boa Vista influe na troca por sódio, foi feita a seguinte experiência: a massas iguais (21,0 g) da amostra nº 9 e da amostra média, moidas em malha USS nº 200, conforme foi descrito no Capítulo III, foram adicionados 0; 25; 50; 75; 100; 125 e 150 meq de sódio por 100 g de argila na forma de solução concentrada de carbonato de sódio, conforme foi descrito anteriormente. As amostras foram homogeneizadas e deixadas em ambiente úmido, entre 20°C e 25°C, durante três dias. Em seguida, foi adicionada água para completar a concentração de 6,0% e o ensaio foi realizado segundo os métodos do API (37) para as medidas das viscosidades aparente e plástica. Os resultados dessas medidas acham-se na Tabela V: lembrando que as capacidades totais de troca de cátions das amostras nº9 e média são de 66,6 e 63,1 meq/100 g, respectivamente, pelos dados apresentados na Tabela V, vê-se que os mínimos de 15,0 cP e 8,0 cP para as viscosidades aparente e plástica são atingidos quando mais de 50 meq/100g de carbonato de sódio são adicionados; há um patamar nas duas viscosidades, pela adição de 75 meq/100 g a 100 meq/100g de argila para a amostra nº 9; na amostra média, as viscosidades aparentes atingem valores até 32 cP com 100 meq/100 g, mas a viscosidade plástica máxima é 7,4 cP.

Portanto, falta ou excesso de carbonato de sódio podem ser também fatores que diminuem as viscosidades aparente e plástica na industrialização das argilas de Boa Vista. (Segue na - pagina 27)

TABELA V

EFEITO DO NÚMERO DE MILIEQUIVALENTES DE CARBONATO DE SÓDIO SÔBRE
AS VISCOSIDADES DAS AMOSTRAS Nº 9 E MÉDIA

<u>Nº de miliequivalentes adicionados</u>	<u>Amostra nº 9(*)</u>		<u>Amostra média (*)</u>	
	<u>Visc.</u> <u>Apar.</u>	<u>Visc.</u> <u>Plást.</u>	<u>Visc.</u> <u>Apar.</u>	<u>Visc.</u> <u>Plást.</u>
0 meq/100 g amostra	1,5 cP	1,4 cP	1,7 cP	1,7 cP
25 meq/100 g amostra	4,0 cP	3,0 cP	11,2 cP	5,6 cP
50 meq/100 g amostra	12,0 cP	6,0 cP	22,0 cP	7,4 cP
75 meq/100 g amostra	18,0 cP	9,0 cP	31,0 cP	3,6 cP
100 meq/100 g amostra	19,6 cP	9,0 cP	32,0 cP	2,0 cP
125 meq/100 g amostra	18,0 cP	8,0 cP	30,0 cP	1,0 cP
150 meq/100 g amostra	13,0 cP	6,5 cP	25,6 cP	1,0 cP

(*) Medidas feitas em dispersões aquosas de concentração 6,0%, sem secagem da amostra após o tratamento com a solução de carbonato de sódio.

Efeito da temperatura de secagem das argilas - Nesta tese, como só mente foi possível obter amostras já sêcas no ar, contendo teores de umidade da ordem de 10%, o efeito de temperaturas superiores à ambiente na secagem das argilas, antes da moagem e durante a moagem, não pôde ser estudado. Contudo, o efeito da temperatura de secagem após o tratamento com solução concentrada de carbonato de sódio e permanência durante três dias em ambiente úmido entre 20°C e 25°C, foi verificado por meio da seguinte experiência: duas alíquotas (21,0 g) da amostra média foram tratadas por iguais volumes de solução concentrada de carbonato de sódio, na proporção de 100 meq/100 gramas de argilas, e deixadas três dias em ambiente úmido entre 20°C e 25°C. Depois, uma delas foi seca a vácuo, sobre sílica-gel, entre 20°C e 25°C durante dois dias; a outra foi seca, durante o mesmo tempo, em estufa a 70°C. Após resfriamento, água foi adicionada a ambas para a concentração de 6,0% e o método de ensaio da API (37) foi seguido para as medidas das viscosidades; os resultados obtidos foram os seguintes:

<u>Amostra</u>	<u>Viscosidade aparente</u>	<u>Viscosidade plástica</u>
nº 9 (seca a vácuo)	33,0 cP	11,0 cP
nº 9 (seca a 70°C)	11,0 cP	3,0 cP
média (seca a vácuo)	31,5 cP	5,0 cP
média (seca a 70°C)	7,0 cP	5,0 cP

Esses resultados mostram que a secagem a 70°C reduz apreciavelmente a viscosidade aparente das argilas de Boa Vista, enquanto que a secagem a vácuo entre 20°C e 25°C produz argilas de elevada viscosidade aparente. A viscosidade plástica da amostra nº 9 diminuiu de 11,0 cP a 3,0 cP com a secagem a 70°C, enquanto que, da amostra média, não foi afetada. Portanto, após o tratamento com solução de carbonato de sódio e vapor d'água não é recomendável a secagem das argilas de Boa Vista em temperaturas superiores à ambiente.

Ensaios para a correção da viscosidade plástica - Examinando os dados da Tabela V e do item anterior, conclui-se que as amostras nº 9 e média (que são misturas de diversas amostras de argilas da Boa Vista contendo cerca de 60% de montmorilonita), quando convenientemente tratadas, trocam seus cátions por sódio, produzindo (mesmo em concentrações de 6,0%), dispersões com viscosidades aparente e plástica dentro das especificações da API (11,37). Os produtos industriais fabricados com as argilas de Boa Vista não satisfazem a essas

especificações; foi demonstrado que vários fatores (número de miliequivalentes de carbonato de sódio adicionados, minerais e argilo-minerais não montmoriloníticos como componentes inertes e temperatura de secagem após o tratamento com solução de carbonato de sódio) influem de maneira significativa nos valores de ambas as viscosidades das duas amostras estudadas, justificando assim os três das quatro hipóteses aventadas na introdução a este capítulo. Resta examinar a hipótese do efeito de sais dissolvidos no líquido dispersante nas viscosidades plásticas e aparente das dispersões das amostras nº 9 e média; havendo a troca dos cátions dessas amostras pelo sódio de carbonato de sódio, ocorre a seguinte reação de dupla troca: Montmorilonita (Mg, Ca, Na, H) + Na₂CO₃ — Montmorilonita (Na) + Mg CO₃ + Ca CO₃ + CO₂ + H₂O.

Os carbonatos de magnésio e de cálcio formados podem se dissolver na dispersão aquosa da argila, afetando prejudicialmente as propriedades coloidais da montmorilonita sódica, podendo haver até a reação inversa, com a consequente floculação e diminuição da viscosidade plástica (51,60). Se tal fato ocorrer no tratamento por carbonato de sódio nas amostras nº 9 e média, diminuindo a viscosidade plástica e prejudicando outras propriedades (20a), então, eliminando os cátions trocados, deveria haver uma melhoria nas viscosidades, principalmente na viscosidade plástica, que é o caractéristico pior nas argilas sódicas de Boa Vista industrializadas (8).

Os sais em excesso dissolvidos no meio dispersante de um sistema coloidal podem ser eliminados por diálise em sacos de celofane, em água destilada corrente. Esse tratamento foi aplicado a cada uma das dispersões da amostra média descritas na Tabela V: foi feita a diálise em água destilada durante seis dias, à temperatura ambiente; as viscosidades foram medidas, desprezando-se a pequena diluição causada pela entrada de água destilada nos sacos de celofane. Os resultados obtidos acham-se descritos a seguir,

Diálise de dispersões da Amostra média
de Boa Vista

(Ver página seguinte)

Dialise de dispersões da Amostra média
de Boa Vista

<u>Nº de meq/100 g</u> adicionados	<u>Viscosidade aparente (*)</u>		<u>Viscosidade plástica (*)</u>	
	<u>Sem dialise</u>	<u>Após dialise</u>	<u>Sem dialise</u>	<u>Após dialise</u>
0	1,7 cP	1,8 cP	1,7 cP	1,8 cP
25	11,2 cP	8,6 cP	5,6 cP	7,4 cP
50	22,0 cP	15,0 cP	7,4 cP	11,0 cP
75	31,0 cP	18,0 cP	3,6 cP	11,2 cP
100	32,0 cP	18,3 cP	2,0 cP	8,0 cP
125	30,0 cP	18,5 cP	1,0 cP	8,2 cP
150	25,6 cP	16,9 cP	1,0 cP	8,4 cP

(*) Medidas feitas em dispersões aquosas de concentração 6,0%, sem secagem da argila após o tratamento.

Esses resultados são muito interessantes porque eles mostram: a) que a dialise provoca uma diminuição da viscosidade aparente, sem torná-la inferior ao mínimo de 15,0 cP especificados (17,37), nos casos em que a troca por sódio foi completa, isto é, onde 50 meq/100 g ou mais de carbonato de sódio foram adicionados (lembre que a CTC total da amostra média é 63,1 meq/100 gramas de argila); b) que a dialise afeta a viscosidade plástica de maneira inversa do que o faz na viscosidade aparente; c) a viscosidade plástica atinge o valor máximo 11,2 cP após tratamento com 75 meq/100 g de carbonato de sódio, - seguido por dialise; com adição de mais de 75 meq/100 g, o valor da viscosidade plástica ainda continua acima do mínimo de 8,0 cP especificados (11). Portanto, após dialise, a amostra média, mesmo contendo apenas cerca de 63% de montmorilonita, pode produzir, em dispersão de concentração de 6,0%, viscosidade aparente de 18,0 cP e viscosidade plástica de 11,2 cP, valores esses que superam os mínimos especificados pelo API (11,37). Foi também observado que os íons magnésio e cálcio podem ser detectados nos líquidos de dialise. Adicionando oxalato de sódio a uma dispersão de concentração de 6,0% da amostra média tratada - com 100 meq/100 g (alíquota dos dois quilos de amostra média sódica - cuja preparação foi descrita no capítulo III) e medindo as viscosidades plástica e aparente, foram obtidos os seguintes resultados:

<u>Gramas de oxalato adicionadas a dispersão da amostra média, por 21,0 gramas de argila</u>	<u>Viscosidade aparente (*)</u>	<u>Viscosidade plástica (*)</u>
0,0 gramas	16,0 cP	8,0 cP
0,1 gramas	20,0 cP	10,0 cP
0,2 gramas	20,0 cP	9,0 cP
0,4 gramas	20,0 cP	7,0 cP
0,6 gramas	21,0 cP	7,0 cP
0,8 gramas	21,5 cP	7,0 cP
1,0 gramas	22,5 cP	6,0 cP

(*) Medidas feitas em dispersões aquosas de concentração 6,0%; argila seca a vácuo, entre 20°C e 25°C, após o tratamento com carbonato de sódio.

Esses resultados mostram que a adição do ion oxalato, agente precipitante do magnésio e do cálcio em meio alcalino, afeta as viscosidades aparente e plástica de modo semelhante à diálise. Desta forma, fica provado que a eliminação do magnésio e do cálcio trocados por sódio, eleva a viscosidade plástica da amostra média de Boa Vista, para valores acima do mínimo especificado pelo API (- (11,37).

Visando provar que essas conclusões são válidas para todas as amostras de Boa Vista e não apenas para amostra média, que é uma mistura delas, foi feita a experiência descrita a seguir.

Efeito dos cátions magnésio e cálcio nas argilas de Boa Vista - As amostras de n°s 1, 2, 7, 8, 10 a 28, 30 a 47 (sendo a de n° 47 uma amostra comercial sódica) foram tratadas da seguinte maneira: de cada uma das quarenta amostras naturais tomaram-se 21,0 gramas, já moidas em peneira U.S.S. n° 200, e adicionaram-se 100 meq/100 gramas de solução concentrada de carbono de sódio. As misturas "argila + solução de carbonato de sódio" foram homogeneizadas com espátula, colocando-se em frascos abertos em ambiente saturado com vapor d'água, entre 20°C e 25°C, durante três dias. Em seguida, foram preparadas dispersões aquosas de concentração 6,0%, de acordo com os métodos do API (11,37) e medidas as viscosidades aparente e plásticas das dispersões; os resultados das medidas acham-se na Tabela VI.

Após as determinações das viscosidades, as dispersões foram transferidas quantitativamente para sacos de papel celofane e submetidas à diálise em corrente de água destilada, durante seis

dias. Decorrido esse prazo, isto é, quando o pH do dialisado deixou de ser alcalino, as dispersões foram novamente transferidas para os recipientes originais e medidas as viscosidades aparente e plástica; a diluição provocada pela diálise foi desprezada. Os resultados das medidas acham-se na Tabela VI.

Em seguida, a cada uma das amostras, foram adicionadas 10 e 20 meq/100 g de argila de uma solução 2N de cloreto de magnésio e de cálcio, na proporção de dois átomos de magnésio para um de cálcio, tal como ocorre nos cátions trocáveis das argilas de Boa Vista. Após homogeneização, foram medidas as viscosidades aparente e plástica; os resultados das medidas acham-se na Tabela VI.

Finalmente, para verificar se as alterações provocadas pelos sais de magnésio e cálcio eram reversíveis, algumas amostras (de sonda rotativa) foram, de novo, dialisadas nas condições anteriormente descritas; após seis dias de diálise, de novo foram medidas as viscosidades aparente e plástica. Os resultados dessas acham-se nas últimas colunas à direita da Tabela VI.

Do exame desses resultados, as seguintes observações podem ser feitas: a) apenas três das quarenta amostras naturais apresentam viscosidades plásticas igual ou superior a 8,0 cP após o tratamento com carbonato de sódio; as viscosidades aparentes são bastante superiores a 15,0 cP, excepto em cinco amostras; b) após diálise, as viscosidades aparente diminuem e as viscosidades plásticas aumentam, tal como foi observado anteriormente com as duas amostras médias; vinte e cinco das amostras satisfazem à especificação do API (11), sendo que apenas três apresentam viscosidades plásticas inferiores a 6,0 cP; c) a amostra comercial nº 47 teve a viscosidade plástica elevada de 5,0 cP a 10,0 cP, enquanto a viscosidade aparente baixava até 16,0 cP, ficando assim dentro da especificação do API (11,37); d) pela adição de 10 meq/100 g de magnésio e cálcio como cloreto, a viscosidade aparente aumenta e a viscosidade plástica diminui, ficando inferior a 8,0 cP na maioria das amostras; pela adição de 20 meq/100 g, os efeitos em ambas as viscosidades acentuam-se mais; e) nova diálise aplicada à amostras de nºs 17 a 38 (sondagem rotativa) eleva de novo a viscosidade plástica a valores iguais ou superiores aos obtidos na primeira diálise; a única exceção é o caso da amostra nº 21 que é essencialmente caulinítica.

Discussão: Os ensaios de troca dos cátions das argilas de Boa Vista por sódio, utilizando solução concentrada de carbonato de sódio como fonte do sódio, mostraram que é possível obter montmorilonita-sódica que produz viscosidades aparente e plástica, em dispersão -

TABELA VI

Efeito de sais de magnésio e de cálcio nas viscosidades
de dispersões a 6,0% das argilas de Boa Vista.

A M O S T R A Nº	Tratada com $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3$ dias c/ H_2O		Após diálise (6 dias)		Após diálise + 20 meq($\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$)		Após diálise + 20 meq($\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$)	
	Viscosidades (cP)		Viscosidades (cP)		Viscosidades (cP)		Viscosidades (cP)	
	aparente	plástica	aparente	plástica	aparente	plástica	aparente	plástica
1	39,0	6,0	16,0	8,0	30,0	7,0	40,0	7,0
2	52,5	5,0	17,5	10,0	31,0	7,5	42,0	9,0
7	17,0	9,0	26,0	10,0	17,2	9,0	21,0	7,0
8	30,0	5,0	16,0	8,0	15,0	8,0	22,0	6,0
10	2,7	2,4	3,0	3,0	3,1	3,0	3,5	3,0
11	22,5	5,0	18,1	9,0	22,0	7,0	23,5	6,5
12	14,0	4,5	8,3	6,6	12,2	6,5	13,0	7,0
13	10,0	3,5	17,0	10,0	22,0	7,0	24,5	6,5
14	(5%)	23,5	4,0	13,0	7,5	16,0	7,0	18,0
15	10,5	7,0	11,0	8,5	13,0	9,5	12,5	9,0
16	(5%)	17,5	7,5	n.det.	21,0	7,0	23,0	8,0
39	(5%)	22,0	3,0	15,0	8,0	22,5	7,0	27,0
40	(5%)	23,0	3,0	15,0	7,5	18,0	6,0	21,0
41		8,0	5,5	7,5	6,5	10,5	7,0	11,0
42	(5%)	17,0	5,0	11,5	8,0	17,0	7,0	18,0
43		6,5	4,5	4,0	3,5	4,5	4,0	5,0
44	(5%)	30,0	4,0	15,0	7,0	29,0	7,0	35,0
45		15,7	3,5	12,5	7,0	16,5	6,0	17,0
46		19,0	5,0	15,7	9,5	18,5	9,5	18,5
47	(*)	22,0	5,0	16,0	10,0	23,5	8,5	24,0

(*) Produto comercial sódico.

TABELA VI (CONTINUAÇÃO)

EFEITO DE SAIS DE MAGNÉSIO E DE CÁLCIO NAS

VISCOSEIDADES DE DISPERSÕES A 6,0% DAS ARGILAS DE BOA VISTA

Amostra nº	Tratada com <u>Na₂CO₃ + 3 dias</u>		Após diaálise <u>6 dias</u>		Após diaálise + <u>10 meq</u>		Após diaálise + <u>20 meq</u>		Após diaálise + <u>seis dias de diaálise</u>	
	<u>c/H₂O</u>		<u>(CaCl₂ + MgCl₂)₂</u>							
	Viscosidades(cP) apar. plast.	Viscosidades(cP) apar. plast.	Viscosidades(cP) apar. plast.	Viscosidades(cP) apar. plast.	Viscosidades(cP) apar. plast.	Viscosidades(cP) apar. plast.	Viscosidades(cP) apar. plast.	Viscosidades(cP) apar. plast.	Viscosidades(cP) apar. plast.	Viscosidades(cP) apar. plast.
17	32,5	2,5	23,0	7,0	33,0	5,9	42,5	2,0	26,0	16,0
18	78,5	1,0	42,0	9,0	55,5	5,0	85,0	3,0	46,0	17,0
19	64,0	6,0	40,0	16,0	45,5	10,0	48,0	9,5	40,5	15,0
20	23,0	10,0	21,5	12,0	24,0	12,0	32,0	14,0	28,0	12,0
21	4,0	2,5	3,7	3,5	4,7	4,4	6,0	7,5	4,0	
22	18,0	3,0	11,5	7,0	16,5	5,5	30,5	5,0	22,5	10,0
23	37,0	2,0	20,0	7,5	27,0	5,0	35,5	3,0	23,5	12,0
24	47,5	2,5	29,5	6,0	42,5	2,0	57,0	1,5	33,0	11,0
25	54,0	1,5	26,5	8,0	46,0	2,0	53,5	2,0	32,0	12,0
26	31,5	3,0	19,0	8,0	50,0	4,0	55,0	3,5	29,0	11,0
27	19,0	2,0	12,5	7,5	17,0	5,5	26,5	4,5	23,0	11,0
28	27,0	2,0	17,5	10,0	22,5	7,0	32,0	4,5	24,0	10,0
30	59,0	5,0	42,0	11,5	53,0	2,0	75,0	5,0	60,0	15,0
31	39,5	4,0	22,5	9,0	34,0	8,0	49,0	3,0	35,0	12,0
32	36,2	2,0	22,5	9,0	25,0	8,0	44,5	7,0	31,0	11,0
33	57,0	1,0	33,5	14,0	40,0	12,0	62,0	4,0	44,0	18,0
34	56,5	2,0	36,0	14,0	49,0	9,5	76,0	5,0	42,0	16,0
35	11,0	8,0	14,5	10,5	17,0	6,0	25,0	9,0	24,0	12,0
36	6,5	6,0	9,5	8,0	7,6	7,0	15,0	10,5	19,5	11,0
37	46,0	1,0	26,0	11,0	37,5	6,5	60,5	3,5	34,0	13,0
38	47,0	2,0	26,0	10,0	35,5	7,0	60,0	4,0	34,0	12,0

(*) Amostra Caulinitica

áquosas de concentrações da ordem de 6% que atingem os mínimos estabelecidos pelas especificações do American Petroleum Institute (11,37). Vários fatores podem influir quando êsses mínimos não são atingidos depois do tratamento: composição mineralógica, temperaturas que a argila é submetida durante o processamento para obtenção da forma sódica e, principalmente, pelo efeito na viscosidade plástica, dos cátions magnésio e cálcio liberados pela troca por sódio. Eliminados os cátions magnésio e cálcio (por diálise ou por agentes químicos como o ânion oxalato), as viscosidades aparente e plástica atingem os mínimos especificados (11,37); essa eliminação de magnésio e cálcio aplicada à argila industrializada, leva a valores dentro das especificações. Assim, apesar das argilas conterem apenas cerca de 60% do componente montmorilonítico, este argilo-mineral, tratado com carbonato de sódio, dentro da faixa de 50 a 150 meq de carbonato de sódio por 100 gramas de argila, produz montmorilonita sódica que, em dispersões aquosas a 6,0%, satisfaz os mínimos de viscosidades especificados pelo API (11,37), se os cátions magnésio e cálcio forem eliminados por processo adequado. Portanto, o problema tecnológico do processamento das argilas de Boa Vista para obtenção do agente tixotrópico para fluidos de perfuração reside no estabelecimento de um método para anular o efeito dos cátions magnésio e cálcio; para emprego, por exemplo, como aglomerante de areias de moldagem para fundição, tal eliminação não é necessária, pois, segundo Grim (52), é prática usual adicionar um certo teor de cálcio às bentonitas sódicas para se ter as propriedades tecnológicas intermediárias entre aquelas típicas das bentonitas sódicas e bentonitas cálcicas.

O problema de neutralização do efeito dos cátions magnésio e cálcio por método físico-químico do tipo diálise é método que envolve emprêgo de energia elétrica (eletro-diálise), de energia térmica para a secagem (estufa ou "spray-drying"), e de energia mecânica para a moagem; a neutralização por meio de agente químico, precipitante (como oxalatos) ou complexante (como quelados), pode ser mais econômica, pois o agente químico pode ser adicionado ao fluido de perfuração de poços, permitindo assim que um único tipo de argila sódica possa ser produzido industrialmente, servindo para fluidos, areias de fundição e pelotização. Este é um problema que envolve o estudo econômico das diversas possibilidades de processamento industrial das argilas de Boa Vista, partindo da argila com a umidade natural, o que não foi possível fazer na presente tese, mas que deve ser obrigatoriamente incluído na etapa seguinte, em nível de escala-piloto, de estudos sobre a industrialização das argilas de Boa Vista.

Um ponto adicional a ser considerado nesses estudos posteriores, que resultou do estudo dos dados apresentados neste ca-

pítulo, é o seguinte: os ensaios de troca por sódio realizadas com a amostra média foram feitas em aliquotas de 21,0 gramas conforme os métodos do API (37), adicionando-se água para se obter a dispersão a 6,0% após a permanência de três dias entre 20°C e 25°C, em atmosfera saturada com vapor d'água; no estudo do efeito do ion oxalato, foi usada uma alíquota da amostra média já tratada com carbonato de sódio; contudo, essa amostra sódica havia sido seca a vácuo, entre 20°C e 25°C e moida de novo até passar em peneira U.S.S. nº 200 há cerca de 40 dias. Os resultados obtidos com a amostra média sódica, sem secar, foram de 31,0 cP a 32,0 cP de viscosidade aparente e de 2,0 cP a 5,0 cP de viscosidade plástica (ver, por exemplo, Tabela V), enquanto que a mesma amostra sódica, seca a vácuo entre 20°C e 25°C, produz viscosidades aparentes entre 15,0 cP e 16,0 cP e viscosidades plásticas entre 8,0 cP e 9,0 cP, o que indicaria uma neutralização do efeito dos ions magnésio e cálcio pela secagem após o tratamento com carbonato de sódio e vapor d'água; a explicação desse fato, naturalmente sujeita a verificações experimentais futuras, seria a de que a secagem provoca a cristalização dos carbonatos de magnésio e de cálcio, tornando-os menos solúveis. Se essa hipótese é verdadeira, o processamento descrito nesta tese para argilas de Boa Vista seria muito mais econômico, pois a secagem após o tratamento com carbonato de sódio é etapa obrigatória do processo de transformação em montmorilonita sódica. Além disso, a adição de diminuidores de viscosidade (thinner, Polifosfatos, taninos, lignosulfonatos) é prática usual em sondagens (37,51).

Uma outra observação que merece ser resaltada pelo interesse prático que apresenta, é a de que, a amostra nº 9 e a amostra média, que são misturas várias argilas, formam, dispersões a 6% com viscosidades aparentes e plásticas iguais ou superiores aos mínimos especificados pelo API (11); tal fato leva à hipótese de que a mistura de várias argilas de Boa Vista, tal como foi feito neste trabalho, produz diretamente um balanceamento adequado das viscosidades aparente e plástica, o que permitiria um maior aproveitamento das diversas camadas de argila, principalmente das camadas superiores.

Conclusões - As argilas de Boa Vista, contendo em média cerca de 60% de montmorilonita, moidas até passar totalmente em peneira U.S.S. nº 200 podem ser transformadas em montmorilonitas sódicas por tratamento com solução concentrada de carbonato de sódio e por vapor d'água durante três dias entre 20°C e 25°C; a transformação pode ser verificada pelos valores apresentados pelas viscosidades aparente e plástica de dispersões aquosas de concentração 6,0%, os compostos de magnésio e cálcio solúveis formados nesse tratamento são os fatores-

preponderantes para a redução da viscosidade plástica das dispersões aquosas; abaixo dos mínimos estabelecidos pelo American Petroleum Institute (11,37); eliminados os cátions magnésio e cálcio - do meio dispersante, valores satisfatórios das viscosidades aparentes e plásticas são obtidos para as argilas de Boa Vista transformadas em montmorilonitas sódicas.

ENSAIOS DA AMOSTRA MÉDIA DE BOA VISTA COMO AGLO
MERANTE DE AREIAS DE MOLDAGEM PARA FUNDIÇÃO

CAPÍTULO VI

Introdução - Os caraterísticos desejados de uma bentonita como aglo-
merante de areias de moldagem para fundição foram revistos recentemen-
te por Souza Santos (4), por Brosch e Lo Ré (36) e por Jordão(7). Os
dois tipos de bentonita, sódica e cálcica, usadas como ligantes em
fundição possuem especificações que se acham discutidas e enumeradas
no trabalho de Jordão (7).

A amostra média de Boa Vista é uma argila contendo
cerca de 60% de montmorilonita magnesiana -cálcica-sódica; pelo tra-
tamento com carbonato de sódio foi transformada em montmorilonita só-
dica (ver Capítulo III), transformação essa verificada pelos valores
das viscosidades aparente e plástica de dispersões aquosas a 6% (ver
dados do efeito do ion oxalato no Capítulo V). Essas duas amostras -
foram ensaiadas segundo os métodos da American Foundrmen's Society
(53), adotados no IPT (36); os ensaios foram realizados na Secção de
Areias e Materiais de Moldagem da Divisão de Metalurgia do IPT.

Resultados Experimentais e Discussão - Foi utilizada uma composição
padrão constituida por 2000 gramas de areia de São Vicente (E.S.P.),
de módulo 90/100 AFS, 100 gramas de argila e 50 gramas de água. As
condições em que são preparados os corpos de prova acham-se descri-
tas em detalhe na referência (36); as medias realizadas e o seu signi-
ficado encontram-se também na mesma referência (36);

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela
VII, juntamente com os valores limites das especificações do IPT -
(7,36) e militares norte-americanas (54) de bentonitas para aglome-
rante de areias de moldagem para fundição

Do exame da Tabela VII e comparando-se com a es-
pecificação do IPT (7,36), vê-se que a amostra média de Boa Vista, -
com e sem tratamento com carbonato de sódio, superaram apreciavelmen-
te os mínimos estabelecidos para uma argila ligante, especialmente a
tensão de ruptura à compressão dos corpos de prova úmidos e secos a
110°C; isso mostra que, para as necessidades brasileiras, a amostra
média, moida até peneira U.S.S. nº 200, com ou sem tratamento por -
carbonato de sódio nas condições descritas neste trabalho, satisfaz
às especificações brasileiras usuais (7,36).

Comparando com as especificações militares norte--

-americanas (54), elaboradas como controle de recepção de bentonitas sódicas (Western) e cárnicas (Southern) naturais, vê-se que, a não ser pelos teores de sílica e alumina baixos, devido à perda ao fogo elevada, a amostra média de Boa Vista se enquadra dentro dos limites especificados para uma bentonita sódica, mesmo no teor de sódio. Portanto, a amostra média, sem tratamento ou na forma sódica, satisfaz às especificações norte-americanas de bentonitas quer da forma cárnea, quer da forma sódica.

Conclusões - Os ensaios mostraram que a amostra média de Boa Vista, sem tratamento ou na forma sódica, satisfaz quer à especificação brasileira, quer à especificação militar norte-americana; nessa última especificação, a amostra média sem tratamento satisfaz às especificações da bentonita sódica natural; a transformação na forma sódica melhora os característicos físicos, como aglomerante de areias de moldagem para fundição da amostra média de Boa Vista.

TABELA VII

CARACTERÍSTICOS DA AMOSTRA MÉDIA DE ARGILAS DE BOA VISTA COMO AGLOMERANTE DE AREIAS DE MOLDAGEM PARA FUNDIÇÃO

I. CARACTERÍSTICOS A VERDE (CORPOS DE PROVA ÚMIDOS)

	<u>Amostra média</u> <u>sem tratamen-</u> <u>to</u>	<u>Amostra média</u> <u>sódica</u>	<u>Especifica-</u> <u>ção do IPT</u> <u>(7,36)</u>
Umidade	2,5%	2,5%	2,5%
Permeabilidade AFS	67	73	40 (mínima)
Tensão de ruptura à compressão	$0,47 \text{ kgf/cm}^2$	$0,67 \text{ kgf/cm}^2$	$0,3 \text{ kgf/cm}^2$ (mínima)
Deforação	1,9%	1,7%	1,0% (mínima)
Escoabilidade AFS	82	79	60 (mínima)
Dureza AFS	80	84	60 (mínima)

II. CARACTERÍSTICOS A SÉCO (CORPOS DE PROVA SÉCOS A 110°C POR 3 HORAS)

	<u>Amostra média</u> <u>sem tratamen-</u> <u>to</u>	<u>Amostra média</u> <u>sódica</u>	<u>Especifica-</u> <u>ção do IPF</u> (7,36)
Permeabilidade AFS	80	86	60 (mínima)
Tensão de ruptura à compressão	3,30 kgf/cm ²	3,60 kgf/cm ²	3,0 kgf/cm ² (mínima)
Dureza AFS	39	40	25 (mínima)

Especificação militar norte-americana para bentonitas sódicas e cálcicas (54)

	<u>Bent-Na</u>	<u>Bent-Ca</u>	<u>Boa Vista média (sem tratamento)</u>
Componentes	Máx. Min.	Máx. Min.	
SiO ₂ (%)	62,0 54,0	56,0 47,0	51,1
Al ₂ O ₃	23,0 18,0	20,0 15,0	17,3
CaO (%)	0,7 0,2	- 1,0	0,52
Na ₂ O (%)	- 0,5	0,7 -	0,58
FeO+Fe ₂ O ₃ (%)	8,0 -	8,0 -	6,78
Umidade	12,0 6,0	12,0 6,0	11,5

Propriedades físicas

	<u>Bent-Na</u>	<u>Bent-Ca</u>	<u>Boa Vista</u> <u>sem tratamento</u>	<u>sódica</u>
Tensão de ruptura à compressão de corpos de prova úmidos	0,36 kgf/cm ² (mínimo)	0,35 kgf/cm ² (mínimo)	0,47 kgf/cm ²	0,67 kgf/cm ²
Tensão de ruptura à compressão de corpos de prova sêcos a 110°C	2,80 kgf/cm ² (mínimo)	3,85 kgf/cm ² (máximo)	3,30 kgf/cm ²	3,60 kgf/cm ²
Material que passa em peneira U.S.S. nº 200 (mínimo)	75%	75%	99,8%	99,8%
pH (mínimo)	8,2	4,0	7,8	9,0

ENSAIOS DA AMOSTRA MÉDIA DE BOA VISTA COMO AGENTE TIXOTRÓPICO EM FLUIDOS PARA PERFURAÇÃO ROTATIVA DE POÇOS DE PETRÓLEO

CAPITULO VII

Introdução - Os característicos desejados de uma montmorilonita sódica como agente tixotrópico em fluidos para perfuração rotativa de poços de petróleo foram revistos recentemente nos artigos de Stefan (8) e de Zandonadi (6) e mais detalhes podem ser encontrados no livro de Rogers (51). Os métodos de ensaio de argilas para essa finalidade acham-se descritos na referência (37); os equipamentos utilizados, bem como o significado físico das grandezas utilizadas aí acham-se descritos na referência (51, 55, 56, 60). As especificações para uma bentonita sódica para essa finalidade foram estabelecidas pelo American Petroleum Institute e acham-se nas referências (11 e 37).

Foi ensaiada a amostra média de Boa Vista, na forma sódica (ver Capítulo III), juntamente com as bentonitas sódicas-Volclay dos tipos "Foundry" e "Premium" e a amostra sódica de produção industrial brasileira nº 49.

Resultados Experimentais - Para a execução dos ensaios, 21,0 g da argila são dispersas em 350 ml de água destilada por agitação mecânica durante 20 minutos (11, 37) e deixadas em repouso por 16 horas em recipiente fechado. Depois de decorrido esse tempo, agita-se, de novo, durante 5 minutos e mede-se as viscosidades aparente e plástica em viscosímetro padronizado Fann a 300 rpm e 600 rpm. As restantes determinações na dispersão são feitas segundo os métodos das referências (11, 37). Os resultados das medidas efetuadas acham-se na Tabela VIII.

Discussão - Comparando com os resultados obtidos com a bentonita sódica Volclay, vê-se que a amostra sódica apresenta um volume de filtrado, a resistência do gel e o limite de escoamento superiores aos especificados pela API e um rendimento, em fluido de perfuração de viscosidade aparente de 15,0 cP; de $16,6 \text{ m}^3$ por tonelada de argila utilizada. Contudo, o valor do volume de filtrado (16,4 ml) é próximo do mínimo especificado (14,0 ml) e muito menor do que o valor apresentado pela amostra nº 49 (42,8 ml). Os valores de resistência do gel e do limite de escoamento são superiores aos valores apresentados pela amostra de bentonita Volclay. Contudo, segundo a classifi

TABELA VIII

CARACTERÍSTICOS DA AMOSTRA MÉDIA DE BOA VISTA COMO AGENTE TIXOTRÓPICO EM FLUIDO PARA SONDAÇÃO

Amostra média sódica	Bentonita Volclay "Foundry"	Bentonita Volclay "Premium"	Amostra Nº 49		Especificação API (11,37)
			Unidade	Amostra Nº 49	
Umidade	12,5 %	17,2 %	7,9 %	14,1 %	12,0 % (máxima)
Resíduo U.S.S. nº 200	0,19%	1,0 %	1,2 %	1,7 %	2,5 % (máxima)
pH (a 6,0 %)	9,0	7,5	7,0	9,0	n. espec.
Volume de filtrado (a 7 kgf/cm ² por 10 min)	16,0 ml	15,6 ml	17,0 ml	42,8 ml	14,0 ml (máximo)
Resistência do gel (*)					
a) inicial (0 min)	4,5 gf/cm ²	0,6 gf/cm ²	1,49 gf/cm ²	2,1 gf/cm ²	a menor possível
b) final (10 min)	6,0 gf/cm ²	0,7 gf/cm ²	1,7 gf/cm ²	2,1 gf/cm ²	a menor possível
Viscosidade aparente	15,0 cp	8,5 cp	13,30 cp	6,5 cp	15,0 cp (mínima)
Viscosidade plástica	9,0 cp	8,0 cp	10 cp	4,0 cp	8,0 cp (mínima)
Limite de escoamento (**)	12 gf/cm ²	1 gf/cm ²	6 gf/cm ²	5 gf/cm ²	o menor possível
Rendimento em fluido de 15 cp (***)	13,6 m ³ /t	11,3 m ³ /t	13,0 m ³ /t	9,0 m ³ /t	16,6 m ³ /t

(*) "Gel strength"

(**) "Yield Point"

(***) "Yield"; a Petrobrás classifica as argilas em três grupos: a) de alto rendimento - 12,5 a 17,0 m³/t;
b) de médio rendimento-6,0 a 12,0 m³/t; c) de baixo rendimento-abaixo de 6m³/t.

cação da Petrobrás, é uma argila de alto rendimento.

Essas deficiências da argila de Boa Vista são devidas aos cátions magnésio e cálcio trocados e dissolvidos no meio dispersante (20 a 37, 51, 56, 57) e podem ser melhoradas pela eliminação desses cátions, por exemplo, por processos como aqueles discutidos no Capítulo V.

Conclusões - Trabalhando com a amostra média, que é uma mistura equi-ponderal de amostras de argilas de Boa Vista, transformada em montmorilonita sódica por tratamento com carbonato de sódio, obtém-se material cuja dispersão aquosa a 6% satisfaz às especificações do American Petroleum Institute quanto às viscosidades aparente e plástica; o volume de filtrado e o rendimento em fluido de perfuração a proximam-se dos limites especificados; os valores da resistência e do limite de escoamento do gel são superiores aos apresentados pela bentonita norte-americana Volclay correntemente utilizada para essa finalidade. A amostra média sódica pode ser classificada como uma argila de alto rendimento.

ENSAIOS DA AMOSTRA MÉDIA DE BOA VISTA COMO AGENTE LIGANTE PARA A PELOTIZAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO BRASILEIROS

CAPITULO VIII

Introdução - Os característicos desejados para uma montmorilonita - sódica para agente ligante para a pelotização de minérios de ferro brasileiros acham-se discutidos nas referências (14,39). Segundo Grim (58), a bentonita sódica de Wyoming, usada na proporção de 0,5% produz a resistência mecânica a úmido, a seco e após a queima em temperaturas elevadas (1300°C a 1400°C), necessária ao manuseio das pelotas de minério de ferro desde a preparação, durante o transporte e até a carga do alto forno.

Foi ensaiada a amostra média de Boa Vista, sem tratamento com carbonato de sódio, isto é, na forma magnesiana - cálcica - sódica e após a transformação em montmorilonita sódica - (ver Capítulo III), juntamente com a bentonita sódica norte-americana Volclay do tipo "Foundry". Os ensaios realizados foram os descritos por Brosch (39) e foram executados na Secção de Tratamento de Minérios da Divisão de Metalurgia do I.P.T..

Resultados e Discussão - Os ensaios realizados com as três amostras de argila acham-se na Tabela IX, para pelotas de minério de ferro - brasileiro, contendo 0,5 %, 1,0% e 1,5% de cada uma das argilas; nessa mesma Tabela encontram-se os valores especificados por Brosch (39).

Do exame da Tabela IX, comparando com valores da especificação (39), chega-se às seguintes conclusões para cada amostra: a) a bentonita sódica Volclay, pelo menos em um dos três teores ensaiados, atinge os valores mínimos de: número de quedas, sem ruptura; da altura de 45 cm; altura máxima de queda sem ruptura e resistência à compressão de pelota seca a 110°C ; não atinge os números especificados para as resistências à compressão das pelotas úmidas (verde) e após a queima a 1350°C em atmosfera oxidante; b) a amostra média de Boa Vista, sódica, pelo menos em um dos três teores ensaiados, atinge os valores mínimos de: número de quedas, sem ruptura, da altura de 45 cm; altura máxima de queda sem ruptura e resistência à compressão a úmido e a seco, não atinge o mínimo especificado para a resistência à compressão após queima a 1350°C ; c) a amostra média de Boa Vista, sem tratamento, pelo menos em um dos três teores ensaiados, atinge os valores mínimos de número de quedas sem ruptura, da altura de 45 cm; altura máxima de queda, sem ruptura e resistência à compressão a seco; não atinge o mínimo especificado.

TABELA IX
ENSAIOS DA AMOSTRA DE BOA VISTA COMO AGLOMERANTE PARA PELOTIZAÇÃO DE MINÉRIOS

<u>Amostras</u>	<u>DE FERRO</u>				<u>Espec.</u> <u>(39)</u>
	<u>Boa Vista sem tratam.</u>	<u>Boa Vista sodica</u>	<u>Volclay sem tratam.</u>	<u>Boa Vista sodica</u>	
<u>Pelotas cruas</u>					
% de argila	0,5%	0,5%	0,5	1,0%	1,0%
Número máximo de quedas de 45cm	4,9	2,9	6,3	8,4	1,5%
Altura máxima de quedas (cm)	88,3	60,0	93,0	95,0	1,5%
<u>Resistência à compressão (kgf/pelota)</u>					
a) úmidas....	0,48	0,96	0,82	0,45	0,62
b) secas a 110°C....	3,00	4,68	5,66	3,32	7,40
<u>Pelotas queimadas</u>					
Resistência à compressão (kgf/pelota)					
a: 1350°C.....	149,7	94,4	80,9	110	81,3
					75,3
					85,1
					123
					93,7
					200 (mínimo)

ficado da resistência à compressão de pelotas cruas e após queima a 1350°C .

Comparando os resultados obtidos, com os valores da especificação (39), para o mesmo teor ponderal de argila como aglomerante, conclui-se que: a) a 0,5 %, a bentonita Volclay é superior às amostras média de Boa Vista, sem tratamento e sódica, nas propriedades de resiliência; na resistência à compressão das pelotas úmidas é inferior à Boa Vista sódica, superando esta na resistência à compressão após secagem a 110°C ; é inferior a ambas na resistência à compressão após a queima a 1350°C ; b) a 1,0 % e 1,5 % a bentonita Volclay continua superior em resiliência e na resistência à compressão das pelotas úmidas; é inferior à amostra de Boa Vista sódica na resistência à compressão após secagem a 110°C e após queima a 1350°C ; as diferenças porcentuais maiores estão nas propriedades de resiliência das pelotas úmidas; as diferenças na resistência à compressão das pelotas úmidas aglomerada com a amostra de Boa Vista, são de 20%, a menos, em relação à bentonita sódica Volclay.

Conclusão - A amostra média de Boa Vista, na forma sódica, usada como aglomerante para a pelotização de minérios de ferro, apresenta - característicos iguais ou superiores à bentonita sódica norte-americana Volclay na resistência à compressão das pelotas secas a 110°C e após a queima a 1350°C ; é inferior à bentonita Volclay nas propriedades de resiliência e de resistência à compressão das pelotas úmidas;

ENSAIOS DA AMOSTRA MÉDIA DE BOA VISTA COMO AGENTE DESCORANTE DE ÓLEOS

VEGETAIS

CAPÍTULO IX

Introdução - O decorramento de óleos vegetais, minerais e animais é feito com argilas que possuem naturalmente o poder decorante (terrás fuler) ou com argilas que não possuem o poder decorante, o qual pode ser desenvolvido pelo tratamento (ativação) das mesmas por soluções de ácidos inorgânicos; são conhecidos casos em que o poder decorante existe naturalmente, mas pode ser aumentado pelo tratamento ou ativação com ácidos inorgânicos; as bentonitas sódicas não tem poder decorante e não são ativáveis por tratamento ácido (59).

Com base nos dados de literatura, não se deveria esperar encontrar poder decorante natural nas argilas de Boa Vista, se bem que contenham magnésio trocável (24); contudo, foram feitos ensaios preliminares como terra fuler e após ativação ácida; tendo sido obtidos resultados positivos, justifica-se a apresentação dos mesmos nesta tese.

Parte experimental - Foi utilizada a amostra média de Boa Vista, moida até passar totalmente em peneira U.S.S. nº 200, sem qualquer outro tratamento. A ativação foi feita da seguinte maneira (9): a um quilo da amostra média, moida até passar em peneira U.S.S. nº 200 foi adicionado um litro de solução aquosa de ácido sulfúrico 10 N e a mistura foi homogeneizada em um balão de vidro de cinco litros. A mistura foi aquecida, em refluxo, a 80°C, durante sete horas. A argila ativada foi filtrada a vácuo e lavada com água destilada até não haver mais reação de ion sulfato no líquido de lavagem. A succão foi mantida por mais duas horas e a argila foi seca a 70°C, em estufa. Após secagem, a argila ativada foi moida até passar totalmente em peneira U.S.S. nº 200. Com a argila passada em peneira foram efetuados os ensaios de decorramento de óleo de mamona e de óleo de algodão.

Os ensaios foram feitos segundo os métodos da Americam Oil Chemists' Society (38): a 100 ml do óleo contidos em um bequer e aquecido a 110°C, são adicionadas 16,0 gramas da argila ativada (Boa Vista ou Tonsil), a mistura é homogeneizada por agitação e aquecida a 110°C - 115°C durante vinte minutos, com agitação contínua. O sistema é, então, filtrado a vácuo em papel de filtro e a cores do óleo são medidas em colorímetro ou tintômetro Lovibond - (38).

Os óleos utilizados foram óleo de mamona extraído por prensagem (óleo de prensa) e extraído da torta usando hexana como solvente (óleo de solvente); o óleo de semente de algodão é óleo extraído diretamente por prensagem. Como não há especificações para argilas descolorantes, o poder descolorante foi avaliado em comparação com uma argila ativada de origem alemã, Tonsil Optimum, usualmente importada para essa finalidade; o uso de uma argila padrão ou de referência nos ensaios de descoloramento é recomendado pela AOCS (38). Os resultados obtidos acham-se na Tabela X.

Discussão - Os resultados obtidos com a amostra média de Boa Vista, sem ativação e com ativação, como descolorante de óleo de mamona (presa e solvente), em comparação com a argila ativada Tonsil Optimum - são os seguintes: a) a argila de Boa Vista, sem ativação, descolora a cor vermelha de forma igual ou superior à argila Tonsil; a argila de Boa Vista ativada não descolora a cor vermelha do óleo de mamona; b) a amostra média de Boa Vista ativada descolora a cor amarela do óleo de mamona de forma equivalente à argila ativada Tonsil; a amostra média de Boa Vista sem ativação não descolora a cor amarela do óleo de mamona; c) a cor azul do óleo de mamona é descolorada de forma equivalente pela amostra média de Boa Vista ativada e pela Tonsil; a argila de Boa Vista sem ativação retira apenas parte da cor azul do óleo de mamona de solvente.

Assim, o poder descolorante da amostra média de Boa Vista, sem ativação, é específico para a cor vermelha; ativada por tratamento com ácido sulfúrico o poder descolorante é específico para as cores amarela e azul, enquanto a argila ativada Tonsil adsorve as três cores simultaneamente. Portanto, uma possibilidade para se conseguir um produto que descore as três cores do óleo de mamona é a de preparar uma mistura (por exemplo, em partes iguais) da amostra média, sem ativação e com ativação ácida. Essa é uma possibilidade que deve ser considerada com maior detalhe em estudos posteriores, juntamente com o estudo da otimização das condições de ativação com argilas de Boa Vista.

A amostra média de Boa Vista ativada não apresenta poder descolorante para as cores vermelha e amarela do óleo de semente de algodão. Contudo, sem ativação, possui poder descolorante para o óleo de algodão, sendo pois uma terra fuler.

Conclusões - A amostra média das argilas de Boa Vista possui poder descolorante natural para a cor vermelha do óleo de mamona, funcionando como terra fuler. A amostra média ativada por tratamento com ácido sulfúrico possui poder descolorante para as cores amarela e azul

do óleo de mamona. Para cada uma das três cores do óleo de mamona, a amostra média, com ou sem ativação, é equivalente à argila ativa da Alemã Tonsil Optimum. A amostra média de Boa Vista sem ativação tem poder descorante para o óleo de algodão, funcionando como terra fuler para esse óleo. Na forma ativa não descora o óleo de algodão.

TABELA X

ENSAIOS DE DESCORAMENTO DE ÓLEOS DE MAMONA E DE ALGODÃO PELA AMOSTRA MÉDIA DE BOA VISTA ATIVADA (38)

<u>ÓLEOS</u>	<u>Côr original dos óleos</u>	<u>Boa Vista sem ativa- ção</u>	<u>Boa Vista ativada</u>	<u>Tonsil Optimum</u>
Óleo de mamona (prensa)	Vermelha = 8,6 Amarela = 34,2 Azul = 2,0	3,0 30,1 0,1	8,5 19,0 0,1	7,0 20,0 0,1
Óleo de mamona (solvente)	Vermelha = 10,3 Amarela = 30,0 Azul = 5,4	5,1 30,0 2,2	9,1 23,0 0,1	5,1 21,0 0,1
Óleo de algodão	Vermelha = 4,0 Amarela = 31,0	2,4 21,0	3,0 30,0	2,6 16,0

DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES FINAIS

CAPÍTULO X

Discussão - Os ensaios realizados com as argilas de Boa Vista, usando as amostras coletadas com trado, poços, afloramentos e sondas, mostraram que as argilas são constituídas por misturas de argilo-minerais e por quartzo; o componente montmorilonítico constitui cerca de 60 % das amostras, teor esse que é inferior ao teor de montmorilonita nas bentonitas de Wyoming e de Mississipi, o qual é da ordem de 90 % (18,19). Esse componente montmorilonítico é policationônico (Mg^{++} , Ca^{++} , Na^+ e H_3O^+) e pode ser facilmente transformado em montmorilonita sódica por tratamento com carbonato de sódio; magnésio e cálcio trocados e dissolvidos no fluido dispersante pioram as propriedades coloidais das dispersões aquosas das argilas de Boa Vista sódicas (20a); uma vez eliminados, as propriedades coloidais melhoram. A sequência de operações de laboratório feitas com a amostra média conforme foi descrito no Capítulo III, leva, pois, a uma argila sódica, que pode ser utilizada industrialmente, de forma satisfatória, em fundição, em pelotização de minérios de ferro, como a gente tixotrópico e como terra fuler ou argila ativada.

Assim, é possível esquematizar o seguinte fluxograma para a produção industrial de argilas de Boa Vista, na forma sódica: Mistura (Argila A + Argila B + Argila C + outras) - Secagem abaixo de 70°C - Moagem a seco até passar em peneira U.S.S. nº 200 - Ensacamento e distribuição para Fundição e Clarificação de óleos ; ou: Adição de solução concentrada de carbonato de sódio - Tratamento com vapor d'água entre 20°C e 25°C durante três dias - Secagem entre 20°C e 25°C - Moagem até passar em peneira U.S.S. nº 200 - Ensacamento - Distribuição.

Esse fluxograma está organizado de acordo os ensaios e os resultados positivos obtidos nesta tese. Contudo, os seguintes estudos, mais detalhados, devem ser ainda feitos em escala-piloto para: a) verificar-se as argilas de Boa Vista, de diferentes cores e texturas, melhoram seus característicos tecnológicos se forem tratadas por carbonato de sódio, imediatamente após extração e ainda com a umidade natural, antes da primeira secagem; b) determinar as temperaturas máximas a que as argilas de Boa Vista podem ser submetidas, sem prejuízo das propriedades coloidais, antes e depois do tratamento com carbonato de sódio; c) determinar o efeito de agentes precipitantes (oxalatos), complexantes (quelados) e de "thinner"

(polifosfatos, lignossulfonatos, ácido tânico e taninos) nas dispersões aquosas das argilas de Boa Vista, visando obter a melhoria dos característicos como agente tixotrópico de fluidos para sondagem rotativa de poços de petróleo; d) estudar a mistura de diversas argilas montmoriloníticas existentes no distrito de Boa Vista, para a produção de argilas comerciais destinadas a finalidades específicas, possuindo propriedades tecnológicas constantes para uso em fundição, em pelotização, em prospecção de petróleo, para descoramento de óleos e para outros usos menores de argilas montmoriloníticas.

CONCLUSÕES FINAIS

O objetivo proposto para esta tese foi de demonstrar que é possível preparar com argilas de Boa Vista, Município de Campina Grande, Paraíba, montmorilonitas sódicas que satisfazem às especificações industriais correntes, podendo assim substituir satisfatoriamente a bentonita sódica natural que vem sendo regularmente importada pelo Brasil.

Os ensaios realizados com as diversas amostras de argilas de Boa Vista permitem as seguintes conclusões, aplicáveis especialmente à amostra média estudada nesta tese:

1º) As argilas de Boa Vista são misturas de argilominerais montmoriloníticos, ilíticos, cauliníticos, ilita-montmorilonita em camadas mistas e quartzo. O teor ponderal do componente montmorilonítico, nas amostras estudadas, varia entre 55 % e 70 % da argila. O componente montmorilonítico pode ser facilmente transformado em montmorilonita sódica por tratamento com carbonato de sódio em condições específicas.

2º) As argilas de Boa Vista, secas à temperatura ambiente e moidas até passarem em peneira U.S.S. nº 200, satisfazem às especificações de bentonita para fundição. Após tratamento com carbonato de sódio, as propriedades como ligante de areia de moldagem para fundição são melhoradas.

3º) As argilas de Boa Vista, secas à temperatura ambiente, moidas até passarem em peneira U.S.S. nº 200, tratadas por solução de carbonato de sódio, secas à temperatura ambiente e novamente moidas até peneira nº 200 produzem uma argila sódica, contendo apenas um teor ponderal de cerca de 60 % de montmorilonita sódica, cujas propriedades aproximam-se bastante daquelas especificadas pelo American Petroleum Institute para bentonita sódica para fluidos de perfuração de poços por sondagem rotativa, sendo classificadas como uma argila de alto rendimento; eliminando-se os cátions

magnésio e cálcio trocados, por processo adequado há melhoria das propriedades da argila sódica como agente tixotrópico em fluidos de perfuração rotativa de poços de petróleo.

4º) As argilas de Boa Vista, após o tratamento com carbonato de sódio, apresentam propriedades superiores às da bentonita sódica norte-americana Volclay como agente ligante para a pelotização de minérios de ferro, excepto nas propriedades de resiliência e de resistência à compressão das pelotas úmidas; contudo, nessa última propriedade, a diferença é apenas da ordem de 20 % em relação à bentonita Volclay.

5º) As argilas de Boa Vista, com e sem tratamento ácido (ativação), possuem poder descorante para o óleo da mamona; as mesmas argilas, sem ativação, funcionam como terra fuler para o óleo de algodão.

Em vista desses resultados, pode ser concluído que as propriedades tecnológicas das argilas de Boa Vista, após o tratamento com carbonato de sódio, são equivalentes às propriedades tecnológicas da bentonita sódica natural norte-americana Volclay, em ensaios tecnológicos de laboratório, mesmo sendo da ordem de 60 % o teor médio de montmorilonita existente nas argilas, com e sem tratamento com carbonato de sódio; as argilas de Boa Vista, sem tratamento, satisfazem às especificações brasileira e norte-americana de bentonitas para fundição; com ativação, ácida e sem ativação, as argilas de Boa Vista possuem poder descorante para o óleo de mamona; sem ativação, funcionam como terra fuler para o óleo de algodão, com poder descorante equivalente ao da argila ativada alemã Tonsil.

REFERÊNCIAS

- 1 - U.S. Bureau of Mines, "Mineral Facts and Problems", p. 185, Bulletin 630, Bureau of Mines, U.S. Government Printing Office, Washington, 1965.
- 2 - Vieira de Souza, J., "Estudo Tecnológico de Algumas Argilas e Caulins do Recôncavo do Estado da Bahia", Tese de Doutoramento - do Depto. de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP, São Paulo, junho de 1966.
- 3 - Fróes Abreu, S., "Recursos Minerais do Brasil". Vol. I, 2^a ed. p. 214, IBGE - Conselho Nacional de Geografia, Rio de Janeiro, 1965.
- 4 - Souza Santos, P., Eng. Miner. Metal. 37 (219), 115 (1963); 37 (224), 168 (1963); 37 (221), 229 (1963).
- 5 - Souza Santos, P., Cerâmica 11 (44), 36 (1965).
- 6 - Zandonadi, A.R., Cerâmica 12 (47/48), 43 (1966)
- 7 - Jordão, M.A.P., Cerâmica 12 (47/48), 55 (1966).
- 8 - Stefan, P., Cerâmica 12 (47/48), 266 (1966).
- 9 - Souza Santos, P., Boletim Técn. Petrobrás 6 (2), 117 (1963).
- 10 - Oliveira, G.M.A., "Relatório da Diretoria", Departamento Nacional da Produção Mineral, Boletim nº 131, p. 49, Rio de Janeiro, 1967.
- 11 - American Petroleum Institute, "API Std 13A-Specification for - Oil-Well Drilling-Fluid Materials (Tentative)", American Petroleum Institute, Dallas, 1962.
- 12 - Caldasso, A.L.S., "Geologia da Jazida de Argila de Boa Vista - (Paraíba)", SUDENE, Depto. de Recursos Naturais, Divisão de Geologia, Série Especial nº 2, Recife, 1965.
b) Caldasso, A.L.S., Boletim Soc. Bras. Geologia 16 (1), 43 - (1967).

- 13 - IBGE, "Anuário Estatístico do Brasil - 1967"; p. 236, Instituto Brasileiro de Estatística, Rio de Janeiro, 1967.
- 14 - a) Silva Neto, P.P., Bohomoletz, M.L., Drummond, N.F., Garcia, L.F.S. e Bohomoletz, P.M., Boletim A.B.M. 20 (85), 631 - (1964).
b) Garcia, L.F.S., Drummond, N.F., Brösch, C.D., Bohomoletz, P.M. e Silva, C.C.C., Metalurgia 21 (86), 35 (1965).
c) Garcia, L.F.S. e Magalhães, E.M., Metalurgia 21 (96), 813 (1965).
- 15 - Grim, R.E., "Clay Mineralogy", p. 27, McGraw - Hill Book Co., New York, 1953.
- 16 - Brown, G., "The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals", p. 143, Mineralogical Society, London, 1961.
- 17 - Grim, R.E., "Applied Clay Mineralogy", p.30. McGraw-Hill Book Company, New York, 1962.
- 18 - American Colloid Co., "Volclay", Bulletin nº 100, American - Colloid Co, Skokie, Illinois, 1963.
- 19 - Sanders, C.A., "The use of Southern Bentonite", Bulletin - PC-100, American Colloid Co., Skokie, Illinois, 1965.
- 20 - a) Grim, R.E., Cerâmica 9 (35), 29 (1963).
b) Williams, F.S., Neznayako, M. e Weintritt, D.J., J. Phys. Chem. 57, 6 (1953).
- 21 - Norrish, K., Discussion Faraday Soc. 18, 120 (1954).
- 22 - a) Page, J.B. e Baver, L.D., Proc. Soil Sci. Soc. 4, 150 (1939).
b) Volk, G.W., Soil Sci. 45, 263 (1938).
c) Stanford, G., Proc. Soil Sci. Soc. 12, 167 (1947).
d) Caillere, S. e Henin, S., Miner. Magazine 28, 606 (1949).
- 23 - Grim, R.E., referência 15, p. 144 .
- 23 - Grim, R.E., Amer. Mineral. 45, 259 (1960).
- 24 - Klinefelter, T.A. e Hamlin, H.P., "Syllabus of Clay Testing", p.10, Bulletin 565, Bureau of Mines, Washington, 1967.

- 25 - Grim, R.E., Cerâmica 9 (35), 6 (1963).
- 26 - a) Mukherjee, J.N., Chatterjee., B. e Ray, A., J. Colloid Sci., 3, 437 (1946).
b) Grim, R.E., ref. 15, p. 144.
- 27 - a) Stanford, G. e Pierre, W. H., Proc. Soil Sci, Soc. 11, 155 (1960).
b) Grim, R.E., Referência 15, p. 153.
- 28) - Hendricks, S.B., J. Phys. Chem. 45, 65 (1941).
- 29 - a) Anônimo, "Bentone Handbook", National Lead Co., Houston, 1953.
b) Jordan, J.W., J. Phys. Colloid Chem. 53, 294 (1949).
- 30 - Grim, R.E., referência 17, p. 375.
- 31 - a) Lamar, R.S., California. J. Mines Geol. 49, 297 (1953).
b) R.E. Grim, referência 17, p. 325.
- 32 - Spence, H.S., "Bentonite", Boletim nº 626, Canada Department of Mines, Ottawa, 1924.
- 33 - Ross, C.S. e Shannon, E.V., E.V., J. Amer. Cerm. Soc. 9, 77 (1926).
- 34 - a) Grim, R.E., Science 135 (3507), 890 (1962).
b) Oberlin, A. e Mering, J., J. Microscopie 1, 107 (1962).
- 35 - R.T. Vanderbilt Co., "Veegum", Bulletin Nº 44, R.T. Vanderbilt Co., New York, 1964.
- 36 - Brosch, C.D. e Lo Ré, V., "Areias de Fundição e Materiais de Moldagem", Boletim nº 54, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, 1965.
- 37 - American Petroleum Institute, "API RP 29" - Standard Field Procedure for Testing Drilling Fluids", American Petroleum Institute, Dallas, 1957.
- 38 - American Oil Chemists, Society, "Bleaching Test", A.O.S. - Official Method Cc 8a-52; Cc 8b-52; Cc 8d-55, A.O.C.S, Chicago, 1958.
- 39 - Brosch, C.D., Cerâmica 12 (47/48), 312 (1966).

- 40 - Geological Society of America - Rock-Color Chart - GSA, New - York, 1963.
- 41 - Turner, D.S., Engin. Min. J. 159 (7), 108 (1958).
- 42 - Souza Santos, p., "Tecnologia de Argilas", Curso de Pós-Gra-duação, Departamento de Engenharia Química da EPUSP, mimeogra-fo, 1966.
- 43 - Souza Santos, H.L., Cerâmica 12 (47/48), 173 (1966).
- 44 - Santini, P. e Moro, S.L., Cerâmica 12 (47/48), 203 (1966).
- 45 - Grim. R.E., referência 15, p. 362.
- 46 - Mackenzie, R.C. "The Differential Thermal Investigation of - Clays", p. 148 e 260, Mineralogical Society, London, 1957.
- 47 - Grim, R.E. Amer. Mineral. 32, 493 (1947).
- 48 - Grim, R.E. referência 15, p. 372.
- 49 - Brindley, G.W., Souza Santos, P. e Souza Santos, H.L., Amer. - Mineral. 48, 897 (1963).
- 50 - Souza Santos, P., Cerâmica 12 (47/48), 243 (1966).
- 51 - Rogers, W., "Composition and Properties of Oil Drilling Fluids", p. 185, 3^a edição, Gulf Publishing Co, Houston, Texas, 1963.
- 52 - Grim, R.E., Trans. Intern. Congress. Soil Science, Vol.III, p. 44, Amsterdam, 1950.
- 53 - American Foundrymen's Society, "Foundry Sand Testing Handbook - 7^a Edição, Chicago, Illinois, 1963.
- 54 - U.S. Army-Corp of Engineers - "Military Specification: Bentoni-te, Technical", MIL-B-12208A (CE), August 28, 1958.
- 55 - Fann Instrument Corporation, "Fundamental Rheological Concepts, Houston, Texas, 1964.
- 56 - Weintritt, D.J. e Perricone, A.C., Bull. Amer. Ceram. Soc. 36 401 (1957).
- 57 - Stefan, P., "Efeito de sais de Na, K, Ca, Mg, Ba e Sr sobre as propriedades da lama nas perfurações profundas de petróleo e - sal-gema" - Publicação nº 3, Inst. Tecnologia e Pesquisas de - Sergipe, Aracajú, 1956.

- 58 - Grim, R.E., referêcia 17, pag. 388.
- 59 - Nutting, P.G., "Adsorbent Clay, their Distribution, Properties, Production and Uses", U.S. Geological Survey Bulletin 928E, p. 127, Washington, 1943.
- 60 - American Petroleum Institute, Principles of Drilling Mud Control", p. 21, 11^a Edição, Petroleum Extension Service, University of Texas, Dallas, Texas, 1962.