



**Universidade Federal de Campina Grande  
Centro de Ciências e Tecnologia  
Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais  
Campus I – Campina Grande – Paraíba**



Dissertação de Mestrado

**Estudo de Diferentes Processos de Troca de Cátions  
em Composições Binárias de Argilas Bentoníticas**

Josiane Dantas Viana

Campina Grande, PB

Fevereiro - 2006

# Estudo de Diferentes Processos de Troca de Cátions em Composições Binárias de Argilas Bentoníticas

**Josiane Dantas Viana**

Dissertação apresentada ao Curso de  
Mestrado em Ciência e Engenharia de  
Materiais da Universidade Federal de  
Campina Grande, em cumprimento às  
exigências para obtenção do Grau de Mestre.

Área de Concentração – Estrutura, Processamento e Propriedades de Materiais

Linha de Pesquisa – Materiais Cerâmicos Tradicionais

Orientadores - Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira

Co-Orientadora – Prof. Dra Luciana Viana Amorim

Campina Grande, PB

Fevereiro – 2006



#### FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

V614e Viana, Josiane Dantas  
2006 Estudo de Diferentes Processos de Troca de Cátions em Composições Binárias de Argilas Bentoníticas / Josiane Dantas Viana. — Campina Grande, 2006.  
70f.: il.

Inclui bibliografia  
Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.  
Orientadores: Heber Ferreira e Luciana Amorim.

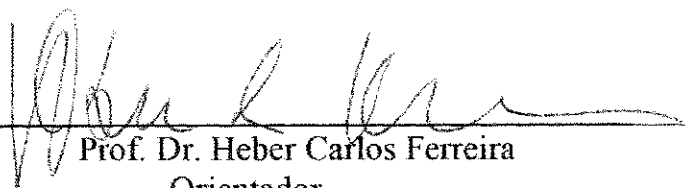
1— Argilas Bentoníticas 2— Troca de Cátions 3— Reologia 4—  
Planejamento Experimental

CDU: 552.527

**ESTUDO DE DIFERENTES PROCESSOS DE TROCA DE  
CÁTIONS EM COMPOSIÇÕES BINÁRIAS DE DE  
ARGILAS BENTONÍICAS**

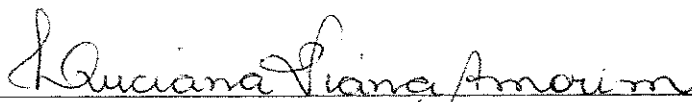
**JOSIANE DANTAS VIANA**

Dissertação defendida e aprovada em 23/02/2006, pela banca  
examinadora constituída dos seguintes professores.



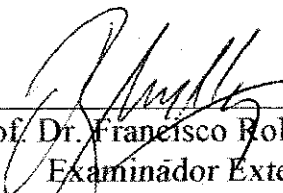
---

Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira  
Orientador  
DEMA – UFCG



---

Prof.ª Dr.ª Luciana Viana Amorim  
Co-Orientadora  
DEMA – UFCG



---

Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Díaz  
Examinador Externo  
PMT - EPUSP



---

Prof.ª Dr.ª Lisiane Navarro de Lima Santana  
Examinador Interno  
DEMA – UFCG

Campina Grande – PB  
Fevereiro de 2006

## VITAE DO CANDIDATO

1999 – 2004 Graduação em Engenharia de Materiais

2001 – 2004 Bolsista PIBIC/CNPq

2004 – 2006 Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais

### Publicações sobre o Tema da Dissertação

- i) AMORIM, L. V.; CAMPOS, L. F. C. A.; VIANA, J. D. ; ALMEIDA, K. R.; FERREIRA, H. C.; "*Aplicação do Planejamento Experimental no Estudo da Influência da Composição de Misturas Binárias de Bentonitas sobre o Comportamento Reológico de Dispersões*". In: 49<sup>o</sup>. Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005, São Pedro. Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005. v. 1. p. 1-12.
- ii) AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FERREIRA., H.C.; "*Estudo de Diferentes Processos de Troca de Cátions em Misturas de Argilas Bentoníticas: Parte I*". (Resumo enviado para o 50<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica).
- iii) AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; BARBOSA, M. I. R., FERREIRA., H.C. "*Reologia de Dispersões de Mistura de Argilas Bentoníticas*" (Resumo aceito para o XVI COBEQ – 2006).

Gostaria de dedicar este trabalho aos meus pais, Josivan e Graça, pela minha vida, por todo amor, apoio e ensinamentos, que agora mesmo um pouco distante, tenho certeza que almejam o meu sucesso tanto pessoal quanto profissional.

Ao meu esposo, Thiago, por todo o amor, carinho, incentivo, paciência e por todas as palavras de conforto durante as noites acordadas.

Enfim, aos meus irmãos, Gisele e Glauber, familiares e amigos, em especial às amigas Luciana, Ingrid e Kássie.

## Agradecimentos

Nem acredito! Poxa acabei mais uma etapa. Acho que escrever agradecimentos não é fácil, e às vezes as palavras não são suficientes, mas vamos lá....

Em primeiro lugar a Deus, por tudo e que sempre esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais Josivan e Graça, por todo os esforço buscando sempre mesmo com sacrifício as melhores oportunidades. Ao meu marido Thiago por tudo, aos meus irmãos, Gisele e Gláuber que sempre não mediram esforços para me ajudar quando possível; ao Prof. Heber, por toda orientação e ensinamentos passados; ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, professores e funcionários, pela colaboração e organização do curso de mestrado; à todos que fazem o LABDES – Laboratório de Referência em Dessanilização, por oferecer toda estrutura física necessária para a realização deste trabalho; aos amigos e colegas de curso e laboratório, em especial, Heber Júnior (Mister Jr), Lizabetha, Kléveson; Ao SENAI – Cimatec pelo incentivo pra a conclusão do mestrado.

E agora gostaria de agradecer as minhas amigas que tanto me ajudaram; a Kássie obrigada por todas as informações quanto às formatações da dissertação; a Ingrid que desde o início do mestrado esteve comigo, dia após dia, e que nunca mediu esforços para me ajudar, mesmo com os poucos recursos que tínhamos MSN ou Skype muitas noites; e um agradecimento especial a Lú que eu não tenho palavras, que desde as minhas bolsas de iniciação científica me ensinou verdadeiramente o que é a Pesquisa, sempre com a sua dedicação e ensinamentos, as vezes até era tão exigente que eu me tremia toda, mas, hoje depois de alguns anos posso caminhar com as minhas próprias pernas, sem esquecer que foi uma co-orientadora bastante moderna que sempre gostou das inovações da internet como o Skype e MSN, ferramenta indispensável para a discussão dos meus resultados, e conclusão da minha dissertação.

Enfim, gostaria de agradecer a todo mundo que direto ou indiretamente contribuiu para a conclusão de mais esta etapa.

Muito Obrigado!!!!



## Estudo de Diferentes Processos de Troca de Cátions em Composições Binárias de Argilas Bentoníticas

### RESUMO

No Município de Boa Vista, PB encontra-se localizado o terceiro maior jazimento conhecido de argilas bentoníticas da América do Sul. A sua exploração/industrialização foi iniciada há cerca de quarenta anos e hoje, em virtude do processo de exploração desordenado, algumas variedades de argilas encontram-se esgotadas, outras começando a apresentar sinais de exaustão e apenas duas, Bofe e Verde-Lodo, encontram-se em grande quantidade. Contudo, essas variedades são consideradas pelos produtores da região como argilas de qualidade inferior e, por este motivo, são utilizadas em aplicações menos nobres ou empregadas em pequenas quantidades para compor argilas que serão utilizadas em aplicações mais nobres, como em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Com isto, este trabalho tem como objetivo estudar a influência de diferentes processos de troca de cátions em composições binárias de argilas bentoníticas da Paraíba visando a obtenção de bentonitas sódicas. Foram estudadas oito composições, com as variedades das argilas Bofe e Verde-Lodo, obtidas por meio do planejamento experimental em rede simplex {2,2}. A troca de cátions foi realizada utilizando três diferentes processos de aditivação: no primeiro, as variedades de argila foram inicialmente misturadas e tratadas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em diferentes teores; no segundo processo, as variedades de argila foram tratadas individualmente utilizando o mesmo teor de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , enquanto que no terceiro processo, cada variedade de argila foi tratada individualmente com concentrações diferentes de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Após a cura, foram preparadas dispersões e determinadas as viscosidades aparente e plástica em viscosímetro Fann 35A e o volume de filtrado em filtro-prensa Fann. Os resultados mostraram que as propriedades reológicas das dispersões estudadas são diretamente influenciadas pela metodologia utilizada na troca de cátions, bem como a viabilidade de obtenção de dispersões utilizando as variedades remanescentes das argilas de Boa Vista com propriedades reológicas bastante próximas às especificações da Petrobras (1998).

Palavras-Chave: Argilas bentoníticas, composições binárias, planejamento experimental e reologia.

## Study of Different Cations Exchange Processes in Binary Compositions of Bentonites Clays

### ABSTRACT

Boa Vista, in the state of Paraíba, is home to the third largest bentonite clays deposit of South America. Bentonite clays exploitation/industrialization began around forty years ago, and nowadays, due to the process of disorganized exploration, deposits of some types of clays are exhausted, some others are becoming exhausted and only two types of clays, Bofe and Verde-Lodo, still can be found in great amounts. However, these types of clays are regarded as low quality ones by local miners. Because of that, they are either used in less important applications or small portions of them are mixed to other more valuable clays to be used in oil well drilling fluids. So, the goal of this work is to study the influence of different processes of cations exchange in policationics bentonites found in the state Paraíba, in order to try to obtain sodium bentonites. Eight binary mixtures compositions with Bofe e Verde-lodo clays combined in various rates, which were obtained through experimental planning in simplex lattice, were studied. The cation exchange process was carried out using three distinct addition processes: in the first process, different types of clay were mixed and treated with a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution with different concentrations; in the second process, the distinct types of clay were treated individually, using the same concentration of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , finally in the third process, each type of clays was treated individually with different  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentrations. After drying, dispersions were prepared and both apparent and plastic viscosity levels were measured with a Fann 35A viscosimeter. The results showed that the rheology properties of the studied dispersions are directly influenced by the methodology applied in cations exchange, as well as the viability of obtaining dispersions with reologic properties very close to Petrobras specifications, (1998).

Key-words: Bentonite clays, compositions binary, experimental planning e rheology.

## **Simbologia e Abreviaturas**

API – American Petroleum Institute

BUN – Bentonit União Nordeste

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

IPT – Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo

LABDES – Laboratório de Referência em Dessalinização da UFCG

SUDENE – Superintendência de Desenvolvimento do Nordeste

USGS – United States Geological Survey

VA – Viscosidade aparente

VP – Viscosidade plástica

VF – Volume de filtrado

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b>	Produção de argilas bentoníticas de alguns países do mundo nos anos de 2002 e 2003.....	14
<b>Tabela 3.0</b>	Composições binárias obtidas por meio do planejamento experimental em rede simplex {2,2}.....	24
<b>Tabela 3.1</b>	Composições binárias de argilas bentoníticas obtidas por meio do planejamento experimental na forma de percentual....	24
<b>Tabela 3.2</b>	Composições binárias de argilas tratadas por meio do Processo 1.....	25
<b>Tabela 3.3</b>	Composições binárias de argilas tratadas por meio do Processo 2.....	26
<b>Tabela 3.4</b>	Composições binárias de argilas tratadas por meio do Processo 3.....	27
<b>Tabela 4.0</b>	Composição química das amostras de argilas bentoníticas.....	30
<b>Tabela 4.1</b>	Propriedades reológicas das dispersões preparadas com argilas naturais tratadas com Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> em diferentes teores.....	36
<b>Tabela 4.2</b>	Propriedades reológicas das dispersões preparadas com argilas naturais tratadas com Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> em diferentes teores (Fonte Amorim, 2003).....	38
<b>Tabela 4.3</b>	Estados desenvolvidos pelas dispersões das argilas naturais antes e após tratamento com solução concentrada de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	38
<b>Tabela 4.4</b>	Propriedades reológicas das composições binárias de argilas tratadas por meio do Processo 1.....	42
<b>Tabela 4.5</b>	Propriedades reológicas das composições binárias de argilas tratadas por meio do Processo 2.....	45
<b>Tabela 4.6</b>	Propriedades reológicas das composições binárias de argilas tratadas por meio do Processo 3.....	49
<b>Tabela 4.7</b>	Composições binárias obtidas por meio do planejamento experimental em rede simplex tratadas por meio do processo 1 e 2.....	55
<b>Tabela 4.8</b>	Análises de variância (ANOVA) de VA, VP e VF para as composições obtidas por meio do planejamento experimental em rede simplex tratadas por meio do processo 1.....	56
<b>Tabela 4.9</b>	Análises de variância (ANOVA) de VA, VP e VF para as composições obtidas por meio do planejamento experimental em rede simplex tratadas por meio do processo 2.....	57
<b>Tabela 4.10</b>	Composição das misturas de teste e respectivos valores medidos e previstos de VA e VP.....	61

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1</b>	Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita.....	6
<b>Figura 2.2</b>	Representação esquemática da argila bentonítica industrialaizada, natural e na forma de pó, respectivamente.....	8
<b>Figura 2.3</b>	Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica.....	9
<b>Figura 2.4</b>	Reservas de argilas brasileiras desde o ano de 1996 até 2003.....	15
<b>Figura 2.5</b>	Aspecto atual da Mina Bravo em agosto de 2004.....	17
<b>Figura 3.1</b>	Fluxograma das Etapas para o Desenvolvimento do Trabalho de Dissertação.....	29
<b>Figura 4.1</b>	Termogramas das argilas naturais (a) Bofe, (b) Verde-Lodo.....	33
<b>Figura 4.2</b>	Difratogramas das argilas naturais Bofe e Verde-Lodo secas a 60°C e tratadas com etileno glicol (EG).....	35
<b>Figura 4.3</b>	Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões das argilas naturais (a) Bofe, (b) Verde-Lodo, aditivadas com diferentes teores de solução concentrada de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	39
<b>Figura 4.4</b>	Propriedades reológicas, (a) VA, (b) VP, e (c) VF das composições binárias de argilas, aditivadas com diferentes teores de solução concentrada de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> por meio do Processo 1.....	43
<b>Figura 4.5</b>	Propriedades reológicas, (a) VA, (b) VP, e (c) VF das composições binárias de argilas, aditivadas com diferentes teores de solução concentrada de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> por meio do Processo 2.....	46
<b>Figura 4.6</b>	Propriedades reológicas, (a) VA das composições binárias de argilas, aditivadas com diferentes teores de solução concentrada de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> por meio do Processo 3.....	52
<b>Figura 4.7</b>	Propriedades reológicas, (a) VP das composições binárias de argilas, aditivadas com diferentes teores de solução concentrada de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> por meio do Processo 3.....	53
<b>Figura 4.8</b>	Propriedades reológicas, (a) VF das composições binárias de argilas, aditivadas com diferentes teores de solução concentrada de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> por meio do Processo 3.....	54
<b>Figura 4.9</b>	Ajuste dos Modelos Linear e Quadrático, para os valores de VA, VP e VF das composições binárias de argilas, aditivadas com 75 meq de solução concentrada de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , por meio do Processo 1.....	59
<b>Figura 4.10</b>	Ajuste dos Modelos Linear e Quadrático, para os valores de VA, VP e VF das composições binárias de argilas, aditivadas com 75 meq de solução concentrada de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , por meio do Processo 2.....	60

## Sumário

### Capítulo 1

Introdução.....	1
1.1 Justificativa .....	2
1.2 Objetivo geral .....	2
1.2.1 Objetivos específicos .....	3
1.3 Organização do trabalho .....	3

### Capítulo 2

Revisão da literatura .....	5
2.1 Argilas bentoníticas .....	5
2.1.1 Definição.....	5
2.1.2 Estrutura.....	6
2.1.3 Hidratação.....	7
2.1.4 Importância dos cátions trocáveis.....	8
2.2. Aplicações das argilas bentoníticas.....	11
2.2.1 Fluidos de perfuração: Definição e Classificação.....	12
2.3 Reservas de argilas bentoníticas.....	13
2.4 Situação atual das jazidas de boa vista – PB.....	16
2.5 Planejamento experimental aplicado ao estudo de misturas.....	17

### Capítulo 3

Materiais e métodos .....	21
3.1 Materiais .....	21
3.1.1 Argilas bentoníticas naturais.....	21
3.1.2 Aditivos.....	21
3.2 Métodos .....	21
3.2.1 Preparação das amostras.....	21
3.2.2 Ensaio de caracterização.....	22
3.2.2.1 Análise química.....	22
3.2.2.2 Análises térmicas.....	22
3.2.2.3 Difração de raios-x.....	23
3.2.3 Transformação das argilas bentoníticas naturais policatiônicas em sódica.....	23

3.2.4 Dimensionamento de composições.....	23
3.2.5 Processo de mistura e troca de cátions das argilas.....	25
3.2.5.1 Processo 1 - misturas das argilas naturais e transformação das misturas em sódicas .....	25
3.2.5.2 Processo 2 - transformação das argilas individuais em sódicas e mistura das argilas sódicas.....	26
3.2.5.3 Processo 3 - transformação das argilas individuais em sódica com diferentes teores de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ e mistura das argilas sódicas..	26
3.2.6 Preparação das dispersões .....	27
3.2.7 Estudo reológico.....	27
<b>Capítulo 4</b>	
Resultados e discussão .....	30
4.1 – Ensaio de caracterização .....	30
4.1.1 – Composição química.....	30
4.1.2 – Análise térmica diferencial.....	31
4.1.3 – Difração de raios-x.....	33
4.2 – Comportamento reológico.....	36
4.2.1 – Argilas naturais tratadas com ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).....	36
4.2.2 – Misturas de argilas naturais tratadas com ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).....	40
4.2.2.1 – Mistura de argilas naturais utilizando o processo 1..	40
4.2.2.2 – Mistura de argilas naturais utilizando o processo 2..	44
4.2.2.3 – Mistura de argilas naturais utilizando o processo 3..	47
4.3 – Análise Estatística.....	55
4.3.1 – Validação dos modelos.....	61
<b>Capítulo 5</b>	
Conclusões.....	63
5.1 – Conclusões parciais.....	63
5.1.1 – Ensaio de caracterização.....	63
5.1.2 – Comportamento reológico.....	63
5.1.3 – Análise Estatística.....	64
5.2 – Conclusão Geral .....	65

**Capítulo 6**

Referências bibliográficas..... 66

**Capítulo 7**

Sugestões para trabalhos futuros ..... 70



# Capítulo 1

## Introdução

---

No município de Boa Vista, PB são encontrados depósitos de argilas bentoníticas localizados em diferentes minas denominadas de Lages, Bravo, Juá, Tonito e Canudos, constituindo o terceiro maior jazimento da América do Sul. Segundo Souza Santos (1976), estas argilas foram descobertas em 1961, despertando o interesse por sua exploração.

As argilas bentoníticas são utilizadas em diferentes aplicações como: na indústria de cosméticos, farmacêutica, alimentos, tintas e na indústria de petróleo, compondo os fluidos de perfuração hidroargilosos. Na maioria destas aplicações, as argilas são utilizadas na forma sódica e de forma combinada, ou seja, na forma de misturas compostas por vários tipos de argilas.

Em virtude das argilas serem aplicadas na indústria na maioria dos casos na forma sódica, visto que, desta forma são obtidas propriedades reológicas desejáveis, desde a sua descoberta, são estudadas por pesquisadores buscando a otimização de processos que viabilizem a produção de argilas com propriedades reológicas satisfatórias. Em 1968, Souza Santos iniciou os estudos sobre a troca de cátions em argilas bentoníticas, utilizando carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), e mostrou a importância de algumas variáveis, como teor de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e tipo de argila. A partir deste estudo, outros pesquisadores como Valenzuela Diaz et al. (1986) e Lira (1988) deram continuidade a pesquisas na área.

Hoje, após 40 anos de exploração, muitas das variedades de argila de Boa Vista, PB encontram-se esgotadas e outras começando a apresentar sinais de exaustão, a exemplo da argila Chocolate, considerada como de boa qualidade. Em grande quantidade, encontram-se as argilas Bofe (argila creme-clara) e Verde-Iodo, consideradas por produtores da região como de qualidade inferior (Amorim e Pereira, 2003). Como consequência da exaustão deste bem mineral, observa-se que há uma tendência, por parte dos mineradores de controlar o fornecimento de argilas de melhor qualidade, impondo aos compradores misturas com aproximadamente 50% de argilas de boa qualidade

e 50% das de qualidade inferior. As empresas beneficiadoras de maior porte negociam a compra das argilas na quantidade determinada, mas exigem que as argilas sejam vendidas separadamente e não na forma de mistura. Com isto, maximizam o uso das argilas de melhor qualidade ou, dependendo da finalidade do produto industrializado, desprezam as variedades de qualidade inferior.

## 1.1 Justificativa

O estado da Paraíba ocupa um lugar de destaque na exploração e produção de argilas bentoníticas, visto que no Município de Boa Vista, PB é encontrado um grande jazimento de argilas bentoníticas, como mencionado no item anterior. Estas argilas foram descobertas há pouco mais de 40 anos e, desde então, foi iniciado o seu processo de exploração. Com o passar dos anos, a exploração tornou-se cada vez mais intensa e ao mesmo tempo desordenada, de forma que algumas variedades de argila, como a Sortida e a Vermelha, não são mais encontradas e outras, como a Chocolate, encontra-se em processo de exaustão. Porém, existe ainda uma grande reserva constituída pelas argilas do tipo Bofe e Verde-Lodo, consideradas de qualidade inferior, ou seja, não desenvolvem, quando na forma sódica e em dispersão aquosa, propriedades reológicas satisfatórias. Logo, como esta reserva é muito significativa e viável para exploração, o grande desafio e motivação desta pesquisa é tentar melhorar as propriedades reológicas das argilas remanescentes Bofe e Verde-Lodo, formulando misturas binárias e tratando-as apenas com carbonato de sódio em diferentes processos de troca de cátions. Essa metodologia poderá evitar que as reservas de Boa Vista se tornem inativas precocemente.

## 1.2 Objetivo Geral

Esta pesquisa tem como objetivo estudar diferentes processos de troca de cátions em misturas binárias de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB.

### 1.2.1 Objetivos Específicos

De forma específica, este trabalho objetiva:

- i) caracterizar mineralogicamente as argilas Bofe e Verde-Lodo;
- ii) realizar o estudo reológico das argilas individuais;
- iii) formular misturas binárias, por meio da metodologia do planejamento experimental voltado para o método de modelagem de misturas;
- iv) promover a troca de cátions das misturas binárias por meio de três diferentes processos e
- v) estudar as propriedades reológicas (viscosidades aparente e plástica e o volume de filtrado) das composições binárias de argilas bentoníticas.

### 1.3 Organização do Trabalho

Este trabalho está organizado em seis (7) capítulos. No Capítulo 1, encontra-se apresentada uma introdução, descrevendo a motivação para a realização deste estudo e os seus objetivos.

No Capítulo 2, encontra-se a revisão da literatura, apresentando definição, estrutura, hidratação e cátions trocáveis das argilas bentoníticas, dados estatísticos sobre a situação das reservas de argilas bentoníticas a nível de Brasil e do Município de Boa Vista, PB. Neste capítulo, também apresenta-se o estudo de planejamento experimental aplicado a modelagem de mistura em rede simplex {2,2}.

No Capítulo 3, encontra-se descrito os materiais selecionados e a metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho. A metodologia contém a preparação das amostras, ensaios de caracterização, dimensionamento das composições binárias estudadas, processos de mistura e troca de cátions das argilas, preparação das dispersões e os ensaios para a determinação das propriedades reológicas, viscosidade aparente (VA) e plástica (VP), e do volume de filtrado (VF).

No Capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados de caracterização mineralógica das argilas, das propriedades reológicas, bem como a análise estatística para os processos de troca de cátions estudados.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões, destacando os resultados mais relevantes.

No Capítulo 6, encontram-se as referências e normas utilizadas para a realização deste trabalho.

Por fim, no Capítulo 7 encontram-se algumas sugestões para trabalhos futuros.

---

## Capítulo 2

# Revisão da Literatura

### 2.1 – Argilas Bentoníticas

#### 2.1.1 – Definições

O termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de um tipo de argila plástica nos Estados Unidos. Essa argila apresentava a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade (Darley e Gray, 1988 e Souza Santos, 1989). Em 1897, Knight reportou que desde 1888, William Taylor comercializava uma argila peculiar encontrada em Fort Benton, Wyoming, EUA, e propôs a denominação de *taylorite*, sugerindo em seguida *bentonita*, uma vez que a primeira denominação já era utilizada (Darley e Gray, 1988).

Geólogos concluíram que a bentonita era formada pela desvitrificação e alteração de cinzas vulcânicas, e a forma pela qual a argila foi originada foi tomada como parte da definição desta rocha. Ao mesmo tempo, esta definição é inadequada, levando-se em consideração que em outros países os depósitos de bentonita não foram originados pela ação vulcânica, por isso, a definição dada abaixo é preferida; bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral esmectita, cujas propriedades físicas são estabelecidas por esse argilomineral (Grim e Nüven, 1978).

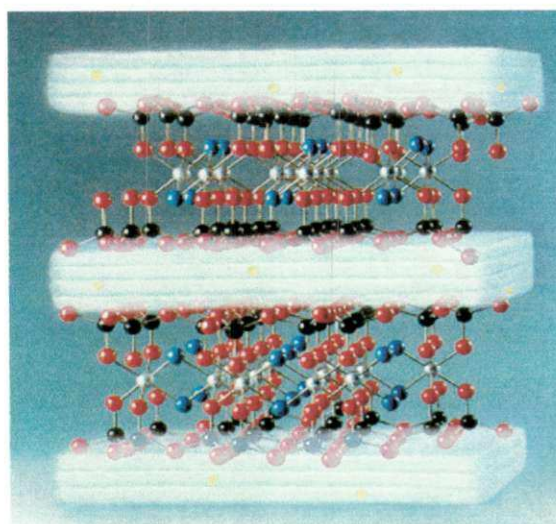
Segundo a conceituação norte-americana existem dois tipos de bentonitas: bentonitas que incham (*swelling bentonites*) e bentonitas que não incham (*non-swelling bentonites*). No primeiro tipo, as argilas são caracterizadas por sua propriedade de inchar quando imersas em água em até vinte vezes o seu volume quando seca. Uma vez em contato com água, expandem, desenvolvem suspensões formando espontaneamente um sol ou gel tixotrópico (fenômeno característico de dispersões que quando agitadas tornam-se sol e quando deixadas em repouso tornam-se gel), permanecendo

estável por meses. No segundo tipo, as argilas apresentam a mesma composição mineralógica das que incham, diferindo apenas nos cátions trocáveis, que são predominantemente cálcio e magnésio. Quando uma argila bentonita apresenta o íon  $\text{Na}^+$ , esta é chamada de bentonita sódica e quando este íon é o  $\text{Ca}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ , é conhecida como bentonita cálcica e magnesiana, respectivamente, sendo que neste caso, a argila perde a propriedade de inchar espontaneamente em água, de forma que a argila sedimenta e permanece sedimentada ou floculada, não formando géis tixotrópicos. Essa troca de cátions compreende um grupo de argilas que costumam ser chamadas metas ou sub-bentonitas, que além de montmorilonita, apresentam argilominerais de camada mistas illita-montmorilonita (Souza Santos, 1989).

No Brasil, são conhecidos os termos bentonita e bentoníticos para materiais argilosos montmoriloníticos, sem qualquer conhecimento quanto a sua origem geológica ou à composição mineralógica (Souza Santos, 1992).

### 2.1.2 - Estrutura

Os argilominerais do grupo da esmectita são constituídos de duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas por moléculas de oxigênio comuns às folhas, como pode ser observado na Figura 2.1.



- Cátions trocáveis
- Oxigênio
- Hidroxila
- Silício
- Alumínio

Figura 2.1 - Representação esquemática da estrutura do argilomineral do grupo da esmectita.

Fonte: Valenzuela Díaz, 2003.

As camadas são contínuas nas direções dos eixos a e b e seu empilhamento pode ser ao acaso ou, em alguns casos, com outra ordem. Como a estrutura deste argilomineral permite a possibilidade de substituições isomórficas tanto na camada tetraédrica como na octaédrica de forma moderada por cátions trivalentes como  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$  ou cátions divalentes  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ , respectivamente, ocorrerá um desequilíbrio elétrico nas camadas.

As camadas sucessivas encontram-se ligadas fracamente entre si, permitindo que camadas de água possam penetrar entre elas, separando-as e deixando-as livres, quando a distância interplanar atinge valores superiores a 40Å (Souza Santos, 1989).

Segundo Mooney et al. (1952), a carga negativa é balanceada por cátions intercalados entre as unidades estruturais e esses cátions podem ser íons alcalinos terrosos ( $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ) ou metal alcalino ( $Na^+$ ). Quando este cátion é o  $Na^+$ , a argila é conhecida como bentonítica sódica, e na literatura de fluidos de perfuração, como bentonita. De forma análoga, quando cátions  $Ca^{2+}$  são adsorvidos na superfície da argila esta é conhecida como bentonita cálcica.

### 2.1.3 - Hidratação

Quando os argilominerais montmoriloníticos são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, ou seja, são adsorvidos entre as lamelas provocando um inchamento na camada interplanar basal. De acordo com Amorim (2003), estudos realizados por Brindley (1955), mostraram que a espessura de água interlamelar varia com a natureza do cátion adsorvido e da quantidade de água disponível. Se o cátion é de natureza sódica, o inchamento pode progredir desde 9,8 Å, quando a argila é exposta ao ar, a um máximo de 40 Å, quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido (Lumms e Azar, 1986). Se o cátion for o cálcio, o potássio, o magnésio, o alumínio ou o ferro, a água é adsorvida até determinada quantidade, de acordo com o índice de coordenação do metal, provocando um espaçamento máximo, uma vez que as partículas hidratadas continuam rigidamente unidas umas as outras, não sendo rompidas as forças de Van der Waals (Brown, 1961). Isto pode ser observado na Figura 2.2 quando a argila



em dispersão aquosa, após agitação, apresenta-se floculada, com uma camada de água límpida sobre a camada de argila depositada no fundo do recipiente.

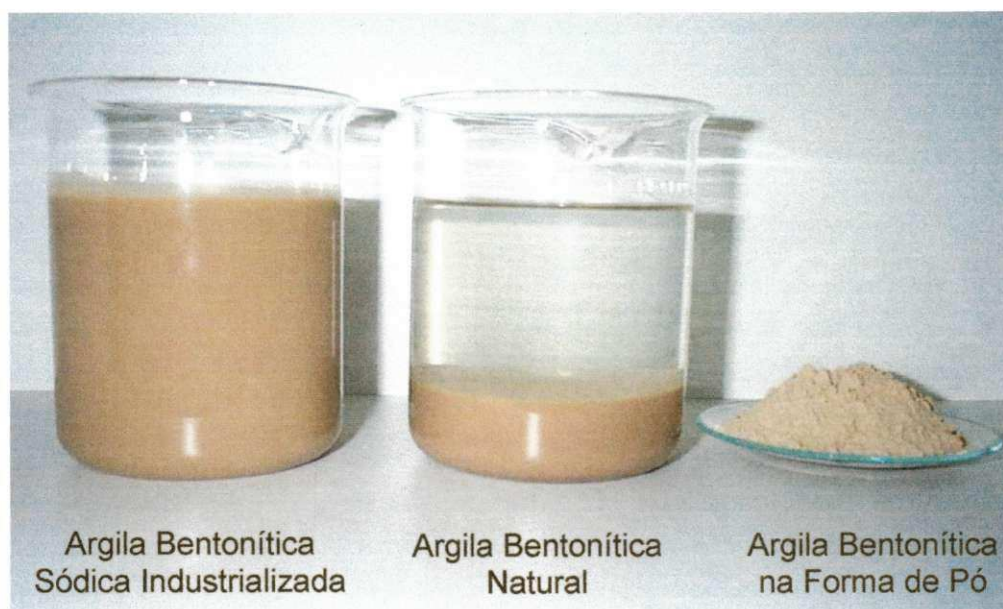


Figura 2.2 - Representação esquemática da argila bentonítica industrializada na forma sódica em dispersão aquosa com concentração de 4,86% em massa, argila bentonítica na forma natural em dispersão aquosa com concentração de 4,86% em massa e a argila bentonítica na forma de pó, respectivamente.

Fonte: Amorim e Pereira, 2004.

A diferença no inchamento entre as montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida (Lumms e Azar, 1986). Esta diferença pode ser observada na Figura 2.3.

#### 2.1.4 – Importância dos Cátions Trocáveis

Segundo Souza Santos (1976), as argilas bentoníticas naturais encontradas no Brasil são de natureza policatiônicas, ou seja, apresentam em



sua estrutura cátions do tipo:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , mas existem bentonitas, como a de Wyoming, que apresentam o íon  $\text{Na}^+$  como cátion predominante. Logo, as propriedades do sistema coloidal “argila bentonítica + água” ou outros líquidos como óleos vegetais, animais ou minerais é essencialmente dependente dos cátions trocáveis predominantes na argila.

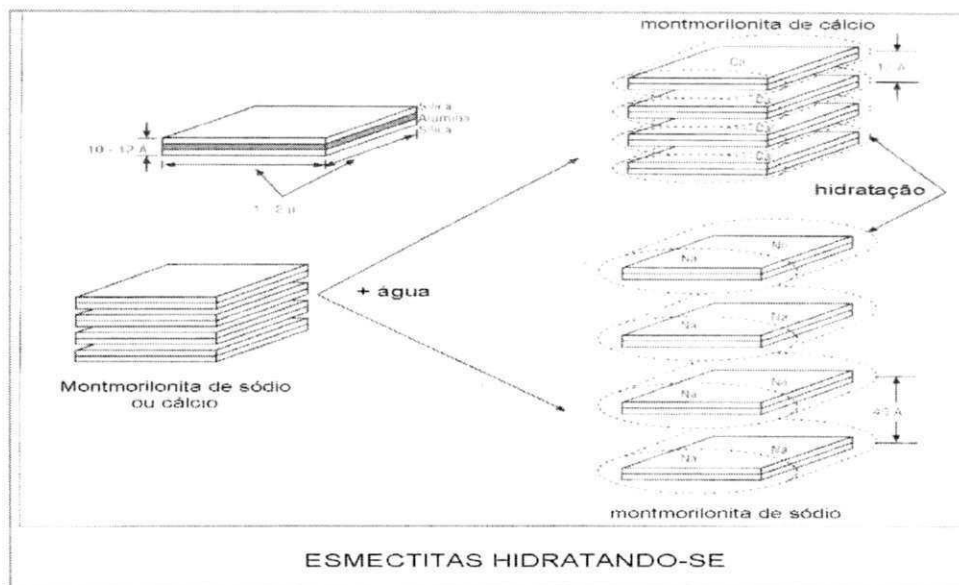


Figura 2.3 - Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica.

Fonte: Lummus e Azar, 1986.

Ainda segundo Souza Santos (1976), os cátions trocáveis dos argilominerais montmoriloníticos são os fatores determinantes para os usos industriais específicos das argilas deste grupo. As montmoriloníticas sódicas, naturais ou sintéticas são as únicas que dispersam espontaneamente (incham) em água dando géis tixotrópicos a partir da concentração de 2% de valor industrial e que apresentam poder ligante elevado no estado cru.

Em se tratando de troca de cátions, Souza Santos e Zandonadi (1972) estudaram dezoito diferentes processos, utilizando três tipos de argila natural e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) na forma sólida. Neste estudo, foram avaliadas as viscosidades aparente e plástica de dispersões de X% de argila. Os resultados mostraram que para um dos três tipos de argilas estudadas todos os processos apresentaram a mesma eficiência, enquanto que para os dois tipos

de argilas restantes foram verificados diferentes comportamentos. Desta forma, o estudo dos dezoito processos de troca de cátions mostrou que o processo de número dezoito apresentou melhores resultados, sendo este o escolhido pelo IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) para avaliação de argilas desconhecidas. Esse processo é utilizado até hoje. Contudo, como será apresentado nos itens seguintes, a qualidade das argilas bentoníticas naturais e industrializadas na Paraíba vem caindo como consequência de um processo de mineração predatório, fazendo-se necessário que novos estudos sejam desenvolvidos.

A literatura ainda é um pouco escassa quando tratamos do estudo de troca de cátions em argilas bentoníticas. Mas, alguns pesquisadores em estudos anteriores, já buscaram avaliar a influência das propriedades reológicas destas argilas, quando são tratadas com carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), seja por troca de cátions, tratamento térmico ou até mesmo pelo tipo de cura utilizada, como mostrado mais adiante.

Segundo estudos realizados por Souza Santos (1968), o pioneiro no estudo de troca de cátions em argilas de Boa Vista, PB, estas argilas podem ser transformadas em sódicas, através do tratamento da argila com solução aquosa concentrada de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), (20 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em 100 mL de água destilada), em concentrações de 75 meq/100 g de argila seca a 100 meq/100 g de argila seca, mantida em ambiente úmido, com propriedades reológicas que atendam as especificações do API (American Petroleum Institute), utilizadas na época.

Lira (1988) estudou o tratamento térmico em dispersões de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB tratadas previamente com carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Neste estudo, as dispersões de argilas foram submetidas a tratamento térmico, em câmara climatizada com 100,0 % de umidade relativa, com temperatura variando entre 40 °C e 90 °C por períodos entre 12 h e 72 h. Posteriormente, foram avaliadas as propriedades reológicas (viscosidades aparente e plástica) e os resultados mostraram que as dispersões da argila de cor vermelha após tratamento térmico a 90 °C por 72 h apresentaram propriedades reológicas de acordo com as especificações da Petrobras (1968).

Foram também estudados outros tipos de argilas que apresentaram comportamento diferenciado.

Segundo estudos realizados por Valenzuela Diaz et al. (1986), com o objetivo de corrigir a viscosidade plástica da argila Verde-Lodo, foi observado que a troca por sódio é obtida, satisfatoriamente, quando a argila adquire umidade em torno de 47,0 %, conduzindo a valores de viscosidade plástica para uso em fluidos de perfuração.

## **2.2. – Aplicações das Argilas Bentoníticas**

Em virtude do largo campo de aplicação das dispersões de argilas bentoníticas, o estudo do comportamento reológico vem despertando grande interesse de pesquisadores em todo o mundo.

Segundo estudos realizados por Lagaly e Ziesmer (2002), os principais usos de dispersões de bentonitas podem ser divididos em três categorias. Na primeira, estão incluídas as aplicações como areias de fundição, materiais de vedação, em engenharia civil, pelletização de minério de ferro e em fluidos de perfuração de poços de petróleo, sendo estas as que apresentam maior consumo de bentonita. Na segunda, estão incluídas as aplicações com menor consumo de bentonita; tintas, adesivos (em materiais asfálticos e látex), usos farmacêuticos, cosméticos, como cargas e na purificação de águas. Na terceira, estão incluídas as novas tendências; nanocompósitos, engenharia de nanopartículas e heteroestruturas porosas.

Segundo informações da Bentonit União Nordeste - BUN, empresa paraibana beneficiadora deste bem mineral, as argilas bentoníticas apresentam um largo campo de aplicações como: fundição, pelletização de minérios de ferro, construção civil, agro-indústria, granulados sanitários, indústria cerâmica, aditivos para detergentes, sabões, sabonetes, tintas, texturas, massa corrida, ração animal, e encontra em uma das suas maiores aplicações nos fluidos de perfuração para poços artesianos e de petróleo e para operações de sondagem.

### 2.2.1 – Fluidos de Perfuração: Definição e Classificação

Segundo Rogers (1963), os fluidos de perfuração são definidos como uma mistura de água e argila que permanece em suspensão durante tempo considerável. Segundo Souza Santos (1992), esse fluido é também chamado de lama de perfuração. Ainda segundo este autor, o comportamento e as propriedades desta lama dependem das dimensões e da natureza das partículas da fase dispersa (argila e partículas densas), da carga elétrica das partículas, da quantidade de água e da natureza dos sais dissolvidos.

O "American Petroleum Institute - API" define fluido de perfuração como sendo um fluido de circulação usado em perfurações rotativas para desempenhar as funções requeridas durante a operação de perfuração. A partir desta definição, é impossível a perfuração rotativa sem um fluido de circulação, o que o torna um dos elementos mais importante na operação de perfuração (Lummus e Azar, 1986).

Os fluidos de perfuração podem ser classificados de acordo com o seu constituinte principal em: fluidos à base de gás, fluidos à base de óleo e fluidos à base de água. Os fluidos à base de gás são constituídos de um fluxo de ar ou gás natural injetado no poço a alta velocidade. Os fluidos à base de óleo são aqueles cuja fase líquida contínua é constituída por óleo, enquanto que nos fluidos à base de água, a fase contínua é constituída por água (Darley e Gray, 1988 e Lummus e Azar, 1986). A seguir, encontra-se de forma detalhada, os fluidos a base de água aditivados com argilas bentoníticas.

Dependendo das formações geológicas a serem perfuradas, o fluido utilizado pode ser constituído apenas por água, e à medida que os sólidos resultantes de perfuração vão sendo incorporados à água, é produzido um fluido à base de água e argila, denominado de fluido natural. Em outras formações, é necessário incorporar argilas à água formando um fluido antes do início da perfuração, e estes são chamados de fluidos convencionais à base de água aditivados com argila (Getliff e Oliver, 2002).

Segundo Darley e Gray (1988), a bentonita é a argila comercial mais utilizada em fluidos à base de água doce, sendo adicionada aos fluidos para aumentar a capacidade de limpeza do poço, evitar ou superar a perda por

circulação. Segundo Alderman (1988), os fluidos de perfuração devem ser capazes de manter os detritos em suspensão, particularmente quando sua circulação é interrompida, bem como possuir baixa viscosidade para obter-se um bombeamento eficiente. Alderman acrescenta que essas funções são mais facilmente alcançadas com o uso de dispersões de bentonita. De acordo com estudos realizados por Amorim (2003) e Caenn e Chilingar (1996), em trabalho sobre o estado da arte de fluidos de perfuração, a bentonita é usada em muitos fluidos para conferir viscosidade e controlar o volume de filtrado. Sua presença também proporciona ao fluido alta capacidade de transporte e suspensão dos detritos gerados durante a operação de perfuração.

Segundo Souza Santos (1989), uma das funções que o fluido deve realizar durante a perfuração é exercer uma pressão sobre as paredes para evitar o seu desmoronamento e impedir que a água da formação geológica encontrada nas paredes penetre no poço. A pressão exercida pela coluna de fluido sobre as paredes do poço tende a forçar a penetração da lama nas camadas perfuradas; a medida que a água penetra mais ou menos facilmente nos poros das camadas, as partículas de argilas são retidas, formando uma camada fina, denominada de "*filter-cake*" ou reboco, cuja espessura aumenta enquanto o fluido ceder água as rochas com as quais está em contato. O reboco se torna impermeável ao alcançar determinada espessura, protege as paredes e impede a perda de água por filtração. De uma maneira geral, os fluidos utilizados durante a perfuração de poços de petróleo têm, entre outras, as seguintes funções: limpar o poço, através do carreamento dos sólidos gerados, e manter a estabilidade das paredes do poço perfurado.

### 2.3 – Reservas de Argilas Bentoníticas

Em virtude da expressiva abundância das reservas mundiais de bentonita, torna-se difícil a efetivação da estimativa desses recursos em um contexto global. Segundo Oliveira (2005), no Brasil, as reservas do ano de 2003 (medida + indicada) de bentonita totalizaram aproximadamente 83 milhões de t, das quais 51,4% são relativas às reservas medidas, distribuídas

no Estado do Paraná, Município de Quatro Barras, representando 39,0% das reservas lavráveis nacionais; no Estado de São Paulo, nos Municípios de Pindamonhangaba, Taubaté e Tremembé, com 23,4%; no Estado da Paraíba, no Município de Boa Vista com 22,0% e, no Estado do Piauí, no Município Guadalupe com 15,6%.

Segundo dados da publicação Mineral Commodity Summaries (2004), elaborada pelo *United States Geological Survey – USGS*, a produção mundial preliminar de bentonita no exercício de 2003 foi de aproximadamente 10,1 milhões de t, destacando-se as produções dos Estados Unidos (3,97 milhões de t/ano); Grécia (1,2 milhões de t/ano); Comunidade dos Estados Independentes - CEI (750 mil t/ano) e Turquia (600 mil t/ano). O Brasil encontra-se entre os dez principais produtores; a produção nacional, nesse contexto, é bastante discreta (199 mil t/ano) representando cerca de 2,0% da produção mundial (Oliveira, 2005). A Tabela 2.1 apresenta a produção de argilas bentoníticas em alguns países nos anos de 2002 e 2003.

Tabela 2.1 – Produção de argilas bentoníticas de alguns países do mundo nos anos de 2002 e 2003.

Discriminação Países	Produção			
	2002 <sup>(R)</sup> (%)		2003 <sup>(P)</sup> (%)	
Brasil	184.909	1,8	199.212	2,0
Estados Unidos	3.970.000	39,7	3.970.000	39,3
Grécia	1.150.000	11,5	1.200.000	11,9
Comunidade dos Estados Independentes - CEI	750.000	7,5	750.000	7,4
Alemanha	500.000	5,0	500.000	5,0
Republica Tcheca	174.000	1,7	200.000	2,0
Turquia	559.000	5,6	600.000	5,9
México	400.000	4,0	400.000	4,0
Outros	2.312.091	23,1	2.280.788	22,6
TOTAL	10.000.000	100,0	10.100.000	100,0

Fontes: DNPM-DIDEM e U.S. Geological Survey – USGS, Mineral Commodity Summaries – 2004.

Notas: (1) Inclui reservas medidas e indicadas, (p) Preliminar (r) Revisado



De acordo com dados fornecidos pelo DNPM (2003), a cada ano as reservas de argila medidas no Brasil vêm aumentando, sendo o acréscimo mais significativo entre os anos de 2001 e 2002, como mostra a Figura 2.4.

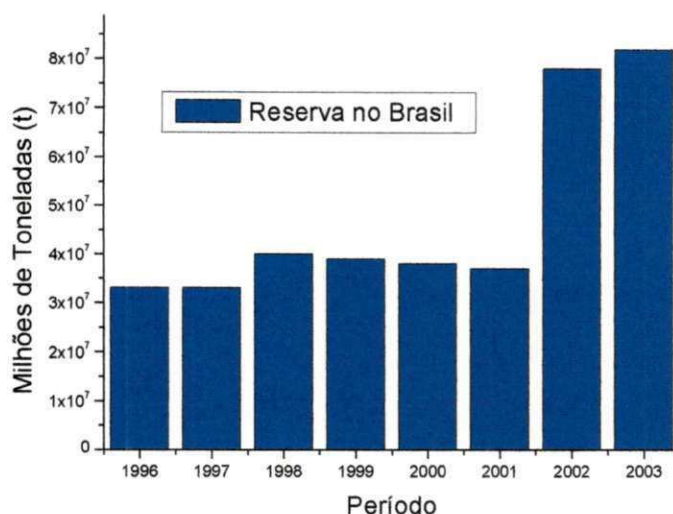


Figura 2.4 – Reservas de argilas brasileiras desde o ano de 1996 até 2003.

Fonte: Sumário Mineral Brasileiro - DNPM de 1997 a 2004.

Ainda segundo levantamento do DNPM, a Paraíba apresenta-se como o principal Estado produtor de bentonita e, atualmente, nove empresas de mineração atuam no estado, concentradas no município de Boa Vista, dentre elas, a principal empresa produtora de bentonita no país, a Bentonit União Nordeste S.A. – BUN. A BUN produziu cerca de 178.200 t de bentonita ativada no ano de 2003, sendo esta empresa fornecedora de bentonita sódica para fluidos de perfuração utilizados pela Petrobras. O Estado de São Paulo, segundo maior produtor nacional, possui três empresas em atividade (Oliveira, 2005).

O interesse pelas argilas do Município de Boa Vista - PB data algumas dezenas de anos, quando moradores de regiões próximas as utilizavam como pigmentos nas pinturas de suas casas (Amorim, 2003). Segundo Souza Santos (1976), as argilas bentoníticas de Boa Vista – PB foram descobertas em 1961 pelo Engenheiro Marcello Renato Arruda. As amostras de argilas foram analisadas na Universidade de São Paulo – USP e no IPT, através de ensaios preliminares, e a partir daí observou-se à presença de argilominerais

montmoriloníticos, além de ilíticos, caulíníficos, camadas mistas de illita-montmorilonita e do mineral quartzo. A partir dessas informações, os proprietários das jazidas iniciaram a sua mineração e industrialização.

Com esta descoberta, alguns órgãos governamentais se mostraram interessados, como a SUDENE (Superintendência de Desenvolvimento do Nordeste), e DNPM, que sem medirem esforços desenvolveram estudos que tinham como objetivo caracterizar geologicamente os depósitos de argilas (Trindade, 2001).

Segundo o relatório do DNPM do ano de 2002, durante a década de 90, confirmando uma tendência que se declinava já no final dos anos 80, os níveis de produção caíram de 170 mil t para cerca de 140 mil t de minério bruto e beneficiado, respectivamente. Entretanto, entre os anos de 1997 e 1998, o processo vinha se invertendo de forma que a produção beneficiada tinha representatividade de praticamente o dobro da produção bruta, ou seja, cerca de 150 mil t. Esse fato foi motivado pelo acúmulo de minério que as beneficiadoras estocaram ao longo dos últimos anos, face à queda de preços do produto beneficiado no mercado interno.

Ainda hoje, há uma comparação entre a produção bruta e a beneficiada, tendo em vista que uma das beneficiadoras da região tem, aproximadamente, 400 mil t de minério bruto estocado. Há que se enfatizar também, que o aumento da produção beneficiada é uma clara sinalização de crescimento do mercado interno (Oliveira, 2005).

## **2.4 - Situação Atual das Jazidas de Boa Vista – PB**

Os depósitos de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB estão localizados em Minas em diferentes pontos da região denominadas de Lages, Bravo, Juá, Tonito e Canudos. Como já foi citado anteriormente, o interesse pelas argilas do Município de Boa Vista - PB data de algumas dezenas de anos, quando moradores de regiões próximas às utilizavam como pigmentos nas pinturas de suas casas (Amorim, 2003). Quarenta anos após sua descoberta, o processo de exploração destas argilas torna-se cada vez mais intenso. Segundo Souza Santos (1968), as argilas quando descobertas poderiam ser encontradas em



um grande sortimento de cores, a exemplo das argilas Verde-Claro, Amarela, Creme, Vermelha e Sortida. Contudo, em virtude do processo de industrialização e da exploração desordenada como pode ser observado na Figura 2.5, as argilas de melhor qualidade já foram extraídas e atualmente não são mais encontradas, enquanto que outros tipos de argilas encontram-se em fase de esgotamento, a exemplo da argila Chocolate, considerada de boa qualidade.



Figura 2.5 – Aspecto atual da Mina Bravo em agosto de 2004.

Segundo informações de produtores da região (Dantas, 2004), a reserva da argila Chocolate é suficiente para o abastecimento até os próximos cinco anos. As argilas Bofe (argila de cor creme) e Verde-Lodo (argila de cor verde escura) podem ainda ser encontradas em grande quantidade, contudo, estas são consideradas de qualidade inferior, pois não apresentam propriedades reológicas satisfatórias.

Como a reserva existente das argilas Bofe e Verde-Lodo ainda é muito expressiva e viável para exploração, atualmente encontram-se em andamento pesquisas para melhorar a reologia destas argilas, como a exemplo do estudo de troca de cátions utilizando solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Dantas, 2004).

## 2.5 – Planejamento Experimental Aplicado ao Estudo de Misturas

Estudos realizados por Cornell (1990), mostram que para o desenvolvimento de produtos nos setores da indústria é bastante comum a mistura de matérias-primas para a elaboração do produto final.

No setor cerâmico, os produtos industrializados são misturas de diversas espécies de argila e de outras matérias-primas, em proporções variadas, que condicionam suas aplicações.

A aplicação do planejamento experimental para o estudo de misturas têm encontrado larga aplicação na ciência, na engenharia e particularmente na indústria com o objetivo da otimização de vários processos. A partir de um delineamento de misturas, a resposta ou propriedade muda somente quando são feitas alterações nas proporções dos componentes que fazem parte da mistura. Portanto, a finalidade principal de se utilizar essa metodologia é verificar como as respostas ou propriedades de interesse são afetadas pela variação das proporções dos componentes da mistura. Nesse caso, as proporções dos componentes ( $X_i$ ) não são independentes, pois a soma de todas elas sempre tem que totalizar 100% (Cornell, 1990).

Fazendo uso do planejamento experimental obtém-se resultados pelo delineamento de misturas, e utiliza-se polinômios simplificados para relacionar a propriedade de interesse às diversas proporções de matéria-prima utilizadas. Isso possibilita a previsão quantitativa das propriedades de qualquer formulação no sistema estudado, fazendo um número reduzido de experimentos (Schabbach et al., 2003).

Dependendo do modelo matemático escolhido (linear, quadrático, cúbico, etc.), o resultado de uma mistura genérica de até três componentes pode ser determinado numericamente a partir do conhecimento prévio das propriedades de cada componente original, bem como das misturas em determinadas proporções (Alexandre et al., 2000).

Segundo estudos realizados por Gomes (2004), pode-se usar o delineamento de misturas quando se pretende desenvolver um determinado produto com propriedades específicas. Além das equações de regressão

obtidas para cada propriedade especificada, são definidas metas e exigências para cada uma (geralmente inequações que exprimem a gama de variação admitida), de acordo com as especificações do tipo de produto a ser fabricado, sendo obtido um sistema de inequações ou equações simultâneas, geralmente não lineares. A resolução desse sistema conduz à definição de composições (misturas das mesmas matérias-primas) mais adequadas que atendam às propriedades especificadas para determinada aplicação. A resolução do sistema pode ser obtida por meio de otimização matemática.

Bernardin et al. (2000), estudaram a formulação cerâmica utilizando planejamento experimental do tipo delineamento fatorial  $2^k$ , com o objetivo de determinar a influência da adição de albita, talco e hematita sobre os corpos cerâmicos formulados a base de caulim, para revestimentos cerâmicos. Para a análise dos resultados foi utilizado delineamento fatorial  $2^k$  para a formulação das várias composições e a análise de variância. Os resultados mostraram que por meio do uso do delineamento experimental estatístico foi possível o estudo das variáveis de processo (por delineamento fatorial), a identificação da importância isolada e as interações das mesmas (por análise de variância). Verificou-se, portanto, que todos os resultados obtidos para as propriedades como densificação, porosidade medida pelo método de absorção de água e retração linear para os corpos sinterizados são significativos, com um grau de confiabilidade de 99%.

Ainda segundo estudos realizados por Bernardin et al. (2000), a maneira de se fazer uma experimentação é por meio do estudo de uma variável de cada vez: fixam-se todas as outras variáveis em um determinado valor ou nível e altera-se apenas uma variável. Tal procedimento não permite a exploração das possíveis combinações de efeitos. Se com uma formulação cerâmica deseja-se estudar o efeito da variação de um fator por vez, não será possível avaliar o que acontece quando a matéria-prima A reage com a matéria-prima B, o efeito da interação AB. O efeito de um fator é definido como a alteração produzida na resposta (a propriedade sendo medida) quando este fator é alterado de um valor fixo para outro. Isto é chamado efeito principal, pois se refere às variáveis iniciais sendo estudadas. Em formulação cerâmica, o efeito de determinada

matéria-prima é obtido quando se altera o percentual da mesma de x% para y%, verificando-se o que ocorreu com determinada propriedade.

Como em delineamento fatorial é possível a variação de todos os fatores (as variáveis de estudo) ao mesmo tempo, se a tendência de variação do efeito de um fator B não for o mesmo de um fator A, diz-se que existe interação entre A e B; sendo assim, quando os percentuais de duas matérias-primas A e B são alterados de x% para y%, se a resposta medida não tiver a mesma tendência para ambas, há interação entre A e B, chamado efeito AB (Bernardin et al., 2000).

Em se tratando especialmente de misturas de argilas bentoníticas, a literatura se apresenta de forma escassa, contudo alguns pesquisadores vêm despertando interesse nesta área. Segundo estudos realizados por Viana (2003), sobre a troca de cátions em misturas binárias de argilas bentoníticas, objetivando a melhoria das propriedades reológicas das argilas bentoníticas Bofe e Verde-Lodo, consideradas de qualidade inferior, observou que a troca de cátions apresenta influencia direta nos valores de viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), bem como no volume de filtrado (VF).

O mais recente trabalho utilizando planejamento experimental aplicado a misturas de argilas bentoníticas foi desenvolvido por Campos (2003). Nesse trabalho, a autora estudou a influência de composições binárias de bentonitas sobre o comportamento reológico de dispersões. Foram utilizadas duas amostras de argilas bentoníticas e as composições foram obtidas por meio do planejamento experimental em rede simplex (2,2). Os resultados mostraram que a utilização do delineamento de misturas, com o objetivo de modelar matematicamente as variáveis VA e VP de dispersões aquosas de bentonitas, é bastante adequado, sendo possível à obtenção de modelos quadráticos que relacionam VA e VP com as proporções das argilas na mistura. A partir destes modelos, foi possível concluir que os parâmetros reológicos estão diretamente relacionados com a composição das misturas analisadas.

---

## Capítulo 3

# Materiais e Métodos

### 3.1- Materiais

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados os seguintes materiais descritos abaixo.

#### 3.1.1- Argilas Bentoníticas Naturais

Foram selecionadas duas amostras de argilas bentoníticas naturais policatiônicas extraídas da Mina Bravo, localizada em Boa Vista - PB, identificadas segundo suas cores características, como: Bofe (argila de cor creme) e Verde-Lodo (argila de cor verde escura).

#### 3.1.2 – Aditivo

Foi utilizado o aditivo carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) anidrido PA da marca VETEC para realizar a troca de cátions a fim de tornar a argila policatiônica em sódica. Este aditivo foi adquirido junto à Medical, localizada na Avenida Agamenon Magalhães, 3158, Recife – PE.

### 3.2 - Métodos

A metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho consistiu nas etapas descritas a seguir.

#### 3.2.1- Preparação das Amostras

As amostras de argilas naturais foram secas em estufa a temperatura de ( $60^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ) durante um período de 7 dias. Posteriormente, as amostras foram



moídas em moinho de rolos ou galga, passadas em peneira ABNT N<sup>o</sup>200 (0,074 mm) e acondicionadas em sacos plásticos de 50 kg. As amostras foram etiquetadas de forma a permitir sua identificação e colocadas em recipientes plásticos de forma a evitar a umidificação.

### **3.2.2 – Ensaios de Caracterização**

As amostras de argilas naturais foram caracterizadas segundo os ensaios descritos abaixo.

#### **3.2.2.1- Análise Química**

As análises químicas das amostras de argilas naturais foram realizadas segundo os métodos clássicos no Laboratório de Análises Mineraias, do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande CCT/UFCG - LAM-CG.

#### **3.2.2.2- Análises Térmicas**

As análises térmicas diferenciais (ATD) e termogravimétricas (ATG) das amostras de argilas naturais foram realizadas em equipamento da marca BP Engenharia, modelo RB 3000, operando a 12,5 °C/min. A temperatura máxima utilizada nas análises térmicas foi de 1000 °C e o padrão utilizado nos ensaios de ATD foi o óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) calcinado.

Os ensaios foram realizados no laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa do CCT/UFCG, Campina Grande - PB.

#### **3.2.2.3 – Difração de Raios - X**

As análises de difração de raios-X (DRX) das amostras de argilas naturais, na forma seca e tratadas com etileno glicol (gotas de etileno glicol

misturadas com a argila seca), foram realizadas em equipamento Shimadzu XRD 6000 do Laboratório de Engenharia de Materiais do DEMa/CCT/UFPG, Campina Grande - PB, operando com radiação k-alfa de cobre, 40 kV e 30 mA, com varredura entre  $2\theta$  ( $3^\circ$ ) e  $2\theta$  ( $30^\circ$ ) e com velocidade de varredura de 2  $^\circ$ /min..

### **3.2.3 – Transformação das Argilas Bentoníticas Naturais Policatiônicas em Sódica**

As argilas naturais Bofe e Verde-Lodo foram tratadas com solução concentrada (0,2g/mL) de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), ou seja, a solução foi adicionada a argila na forma seca e misturada, nos seguintes teores: 75, 100, 125 e 150 meq/ 100 g de argila seca. Foi realizada cura por um período de 5 dias em câmara úmida com 100 % de umidade relativa segundo o Processo nº 18 desenvolvido por Zandonadi (1972). Após a cura foram preparadas dispersões de acordo com o item 3.2.6.

### **3.2.4 – Dimensionamento de Composições**

As composições binárias foram determinadas por meio do planejamento experimental utilizando modelagem de misturas em rede simplex {2, 2} (Barros Neto et. al., 1996). Foram ajustados modelos matemáticos denominados de linear e quadrático. A significância estatística de cada modelo matemático ou forma polinomial foi avaliada através da análise de variância que também foi utilizada para a escolha do modelo que melhor se ajuste aos dados experimentais. Os ajustes aos modelos matemáticos (linear e quadrático) foram obtidos usando o pacote computacional STATISTICA 6.0. A Tabela 3.0 mostra todas as composições de misturas binárias possíveis de serem obtidas por meio do planejamento experimental em rede simplex {2,2}, incluindo os dois modelos supracitados.

Tabela 3.0 - Composições binárias obtidas por meio do planejamento experimental em rede simplex {2.2}.

Composições Binária	Modelo Linear		Modelo Quadrático		Modelo Cúbico Completo	
	Bofe	Verde-Lodo	Bofe	Verde-Lodo	Bofe	Verde-Lodo
1	1	0	1	0	1	0
2	0	1	0	1	0	1
3	3/4	1/4	3/4	1/4	1/3	2/3
4	1/4	3/4	1/4	3/4	2/3	1/3
5	1/2	1/2	1/2	1/2	3/4	1/4
6	-	-	1/2	1/2	1/4	3/4
7	-	-	-	-	1/2	1/2
8*	-	-	-	-	1/5	4/5
9*	-	-	-	-	4/5	1/5

(-) Dados não fornecidos pelo Statistica 6.0 (\*) Composições não fornecidas pelo planejamento experimental em rede simplex e utilizadas para validar os modelos estatísticos.

A Tabela 3.1 mostra todas as composições binárias estudadas na forma de percentual de mistura incluindo os três modelos estudados. Todas as composições estudadas foram feitas em duplicata, incluindo o ponto central para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

Tabela 3.1 – Composições binárias de argilas bentoníticas obtidas por meio do planejamento experimental na forma de percentual.

Composições Binárias Estudadas	Bofe (%)	Verde-Lodo (%)
1	0	100
2	100	0
3	33,3	66,7
4	66,7	33,3
5	75	25
6	25	75
7	50	50
8*	20	80
9*	80	20

(\*) Composições não fornecidas pelo planejamento experimental em rede simplex e utilizadas para validar os modelos estatísticos.



### 3.2.5 - Processos de Mistura e Troca de Cátions das Argilas

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram realizados três diferentes processos de misturas e troca de cátions das composições binárias apresentadas na Tabela 3.1.

#### 3.2.5.1 - Processo 1 - Misturas das Argilas Naturais e Transformação das Misturas em Sódicas

Neste Processo as argilas naturais, antes de serem transformadas em sódicas, foram misturadas nas proporções apresentadas na Tabela 3.1. Após a mistura, as composições foram tratadas com solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em proporções de (75, 100, 125 e 150 meq/100 g de argila seca) como pode ser observado na Tabela 3.2, e realizada a cura por um período de 5 dias em câmara úmida com 100% de umidade relativa. Após a cura, foram preparadas as dispersões de acordo com o item 3.2.6.

Tabela 3.2 – Composições binárias de argilas tratadas por meio do Processo 1.

PROCESSO 1	
Composições (%) (Bofe + Verde-Lodo)	Teor de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (meq/100g de argila seca)
(33,3 + 66,7)	
(66,7 + 33,3)	
(75 + 25)	(75, 100, 125, 150)
(25 + 75)	
(50 + 50)	
(50 + 50)	
(20 + 80)	
(80 + 20)	

#### 3.2.5.2 – Processo 2 - Transformação das Argilas Individuais em Sódicas e Mistura das Argilas Sódicas

Neste processo cada variedade de argila nas proporções apresentadas na Tabela 3.1 foi inicialmente transformada em sódica utilizando o mesmo teor de solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Após 5 dias, de cura em câmara úmida

com 100 % de umidade relativa, foi realizada a mistura das argilas na forma sódica. Para transformação das argilas policatiônicas em sódicas foram utilizados teores de (75, 100, 125 e 150 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /100 g de argila seca) para as argilas Bofe e Verde-Lodo como pode ser observado na Tabela – 3.3, posteriormente, preparadas as dispersões de acordo com o item 3.2.6.

Tabela 3.3 – Composições binárias de argilas tratadas por meio do Processo 2.

PROCESSO 2		
Composições* (%) (Bofe +Verde-Lodo)	Teor de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (meq/100g de argila seca)	
	Bofe	Verde-Lodo
(33,3 + 66,7)		
(66,7 + 33,3)		
(75 + 25)	75	75
(25 + 75)	100	100
(50 + 50)	125	125
(50 + 50)	150	150
(20 + 80)		
(80 + 20)		

### 3.2.5.3 – Processo 3 - Transformação das Argilas Individuais em Sódica com Diferentes Teores de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ e Mistura das Argilas Sódicas

Neste processo cada variedade de argila nas proporções apresentadas na Tabela 3.1 foi inicialmente transformada em sódica utilizando diferentes teores de solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (75, 100, 125 e 150 meq/100 g de argila seca) para as argilas Bofe e Verde-Lodo, como pode ser observado na Tabela – 3.4. Após 5 dias de cura em câmara úmida, com 100 % de umidade relativa, as variedades das argilas na forma sódica foram misturadas compondo as composições binárias. Após a cura, foram preparadas as dispersões de acordo com o item 3.2.6.

Tabela 3.4 - Misturas binárias de argilas tratadas por meio do Processo 3.

PROCESSO 3		
Composições (%) (Bofe + Verde-Lodo)	Teor de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (meq/100g de argila seca)	
	Bofe	Verde-Lodo
(33,3 + 66,7)	75	75
		100
(66,7 + 33,3)	100	125
		150
(75 + 25)	125	75
		100
(25 + 75)	150	125
		150
(50 + 50)	150	75
		100
(50 + 50)	150	125
		150
(20 + 80)	150	75
		100
(80 + 20)	150	125
		150

### 3.2.6 – Preparação das Dispersões

As dispersões, em concentrações de 4,86% em massa, foram preparadas segundo a norma N-2605 (Petrobras, 1998), que consiste em adicionar 24,3 g de argila em 500 mL de água deionizada e agitar durante 20 min a uma velocidade entre 16.000 rpm e 19.000 rpm, em agitador mecânico. Posteriormente, a dispersão permanece em repouso por um período de 24 h. As dispersões foram preparadas em agitadores mecânicos da marca Hamilton Beach, modelo 936.

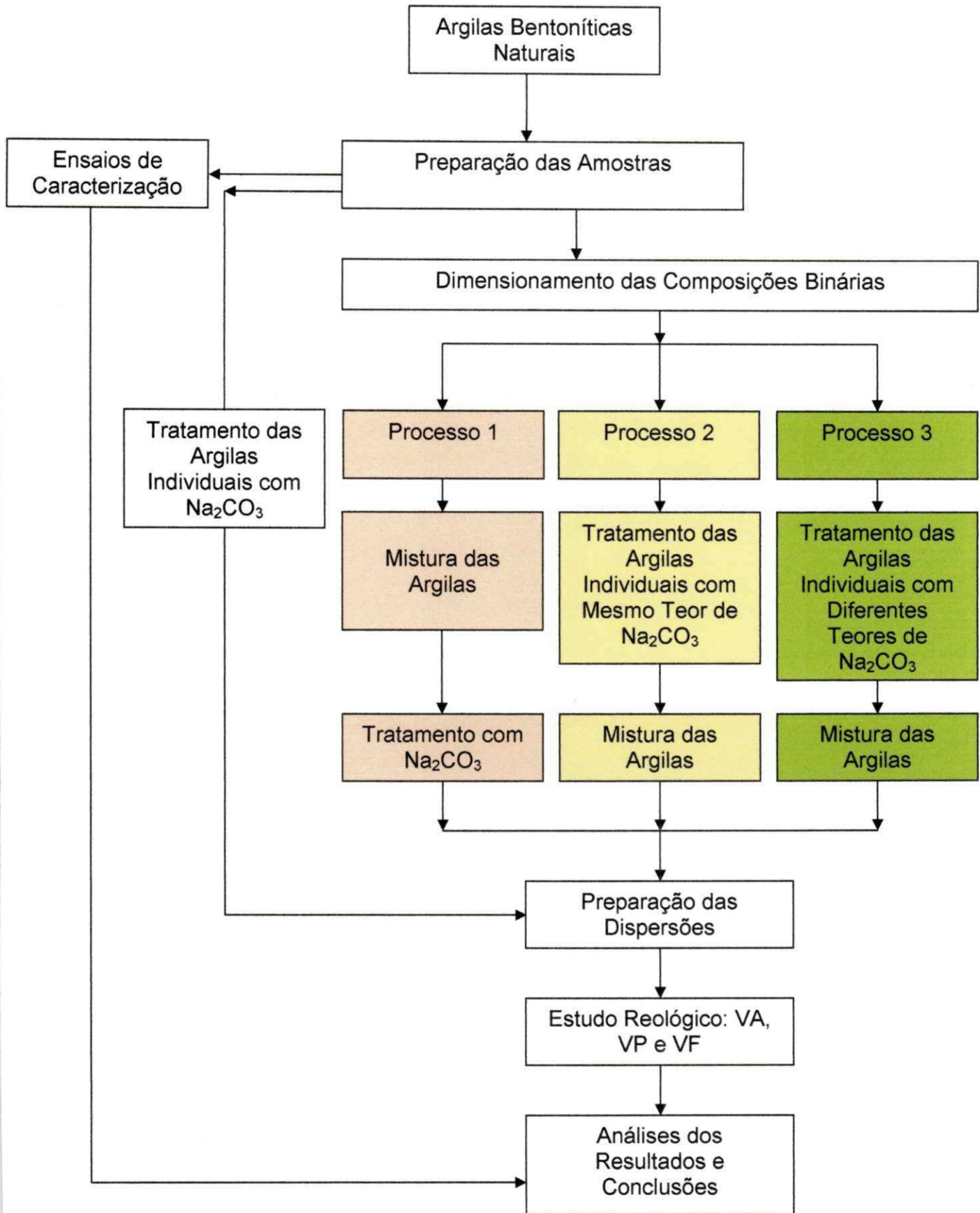
### 3.2.7 – Estudo Reológico

O estudo reológico das dispersões das argilas naturais e das misturas aditivadas com solução concentrada de carbonato de sódio foi realizado segundo a norma N-2605 (Petrobras, 1998), sendo determinadas as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) em viscosímetro Fann modelo 35 A,

o volume de filtrado (VF), em filtro prensa da marca Fann e o pH em pHmetro eletrônico da marca Quimis.

Os resultados das propriedades reológicas são a média de duas determinações, sendo as viscosidades aparente e plástica expressas em cP e o volume de filtrado em mL.

Na Figura 3.1, está apresentado o fluxograma com todas as etapas realizadas para o desenvolvimento do trabalho.



Fluxograma 3.1 – Etapas para Desenvolvimento do Projeto de Pesquisa.

## Capítulo 4

# Resultados e Discussão

### 4.1 – Ensaio de caracterização

#### 4.1.1 - Composição Química

Na Tabela 4.0, estão apresentadas as composições químicas das amostras de argilas bentoníticas naturais Bofe e Verde-Lodo.

Tabela 4.0 – Composição química das amostras de argilas bentoníticas.

Amostras	Determinações (%)								
	PR	RI	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
<b>Bofe</b>	9,38	1,18	67,02	4,80	15,10	Traços	2,02	0,28	0,08
<b>Verde-lodo</b>	11,64	3,06	49,88	6,87	25,41	Traços	4,02	0,42	0,45

Sendo: PR - perda ao rubro e RI - resíduo insolúvel

A perda ao rubro (PR) representa a perda de água intercalada, a perda de água de hidroxilas dos argilominerais, matéria orgânica e carbonatos (Souza Santos, 1989). Para as amostras estudadas os teores de PR variaram entre 9,38%, para amostra Bofe, e 11,64%, para amostra Verde-Lodo.

As amostras naturais apresentaram teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variando entre 4,80%, para amostra Bofe e 6,87%, para a amostra Verde-Lodo. Estes teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, típicos de argilas do Município de Boa Vista - PB, são provavelmente provenientes de ferro estrutural e do reticulado cristalino da illita que contém cerca de 4,0% a 6,0% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e dos argilominerais do grupo da esmectita, ou seja, montmorilonita ou membro da série isomórfica nontronita-beidelita, segundo dados de Souza Santos (1989).

Os teores de óxido de cálcio (CaO) apresentaram-se apenas como traços, enquanto que o óxido de magnésio (MgO) apresentou teores variando de 2,02% para as amostras Bofe e 4,02% para a amostra Verde-Lodo.

A amostra Verde-Lodo apresentou teor de  $K_2O$  de 0,45%, valor superior ao apresentado pela amostra da argila Bofe que foi de 0,08%. A presença do potássio na amostra Verde-Lodo poderá, provavelmente, influenciar em seu comportamento reológico, conduzindo a baixos valores de viscosidade, uma vez que durante o processo de secagem, quando a água interlamelar é expulsa, a argila pode adquirir a estrutura cristalina próxima à da mica moscovita. Logo, sob esta condição, a penetração de água entre as camadas fica dificultada, não sendo possível a dispersão da argila em água (Souza Santos, 1989).

Uma análise conjunta dos resultados mostra que as amostras estudadas apresentam composição química típica de argilas bentoníticas provenientes de Boa Vista - PB.

#### 4.1.2 – Análise Térmica Diferencial

Na Figura 4.1, estão apresentados, simultaneamente, as curvas das análises termodiferenciais (ATD) e termogravimétricas (ATG) das amostras de argilas bentoníticas naturais Bofe e Verde-Lodo.

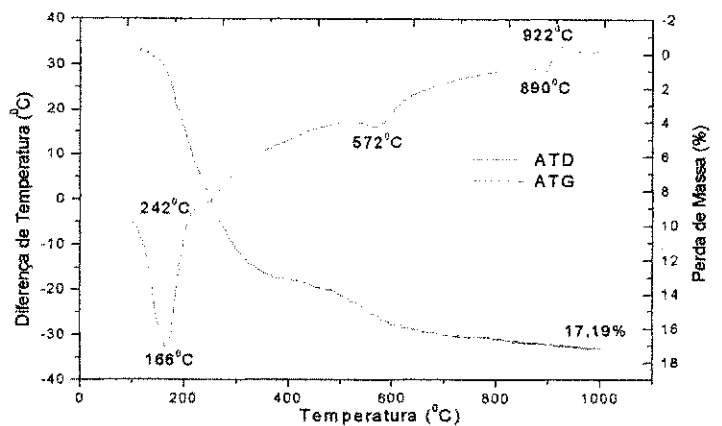
Através da curva termodiferencial da amostra Bofe, observam-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico intenso a  $166^{\circ}C$ , característico da presença de água adsorvida; banda endotérmica a aproximadamente  $572^{\circ}C$ , característica da presença de hidroxilas estruturais das argilas ricas em ferro; pico endotérmico a  $890^{\circ}C$ , característico da destruição do reticulado cristalino e pico exotérmico a  $922^{\circ}C$ , característico da formação de quartzo  $\beta$  a partir da estrutura amorfa (sílica remanescente) formada anteriormente. Através da curva termogravimétrica observam-se as seguintes inflexões: até aproximadamente  $450^{\circ}C$ , perda de massa de 14,27%, correspondente a perda de água livre e coordenada; enquanto que no intervalo de  $450^{\circ}C$  e  $650^{\circ}C$ , a perda de massa foi de 2,03%, correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Bofe foi de 17,19%.

Através da curva termodiferencial da amostra Verde-Lodo observam-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico intenso a  $146^{\circ}C$ ,

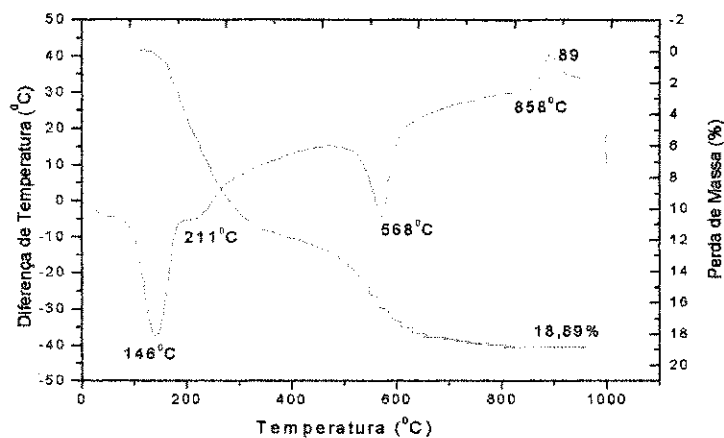
característico da presença de água adsorvida; banda endotérmica a aproximadamente 568<sup>0</sup>C, característica da presença de hidroxilas estruturais das argilas ricas em ferro; pico endotérmico a 858<sup>0</sup>C, característico da destruição do reticulado cristalino e pico exotérmico a 890<sup>0</sup>C, característico da formação de quartzo  $\beta$  a partir da estrutura amorfa (sílica remanescente) anteriormente criada. Através da curva termogravimétrica observam-se as seguintes inflexões: até aproximadamente 450<sup>0</sup>C, perda de massa de 13,64%, correspondente à perda de água livre e coordenada; enquanto que no intervalo de 450<sup>0</sup>C e 650<sup>0</sup>C, a perda de massa foi de 4,70%, correspondente à perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Verde-Lodo foi de 18,89%.

Nas curvas termodiferenciais das amostras Bofe e Verde-Lodo não foi observada a presença de “ombro” característico de água coordenada aos cátions cálcio e magnésio, a exemplo das curvas termodiferenciais das amostras de mesma denominação provenientes da Mina Juá, Lages e Tonito estudadas por Amorim (2003).





(a)



(b)

Figura 4.1 – Termogramas das argilas naturais (a) Bofe, (b) Verde-Lodo.

### 4.1.3 – Difração de Raio-X

Na Figura 4.2, estão apresentados, simultaneamente, os difratogramas de raios-X das amostras de argilas bentoníticas naturais Bofe e Verde-Lodo.

Através dos difratogramas da amostra Bofe, observam-se: pico a 15,1 Å com mudança para 17,4 Å, para a amostra tratada com etileno glicol, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita; bandas entre 4,6 Å e 4,1 Å, com sobreposição de picos, característicos da presença do

argilomineral do grupo da esmectita, provavelmente montmorilonita ou membro da série nontronita-beidelita, e pico a 3,35Å, característico da presença de quartzo.

Através dos difratogramas da amostra Verde-Lodo, observam-se: pico a 14,5 Å com mudança para 17,1 Å, para a amostra tratada com etileno glicol, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita, pico a 7,15 Å, característico da caulinita, pico a 4,4 Å, característico da presença do argilomineral do grupo da esmectita, provavelmente montmorilonita ou membro da série nontronita-beidelita, e quartzo, característico da presença de quartzo.

Em geral, os espectros de difração de raios-X confirmaram que as argilas naturais Bofe e Verde-Lodo são amostras de argilas bentoníticas, compostas predominantemente por argilominerais do grupo da esmectita, provavelmente montmoriloníticos ou membros da série nontronita-beidelita. As duas amostras estudadas apresentaram quartzo em sua composição.

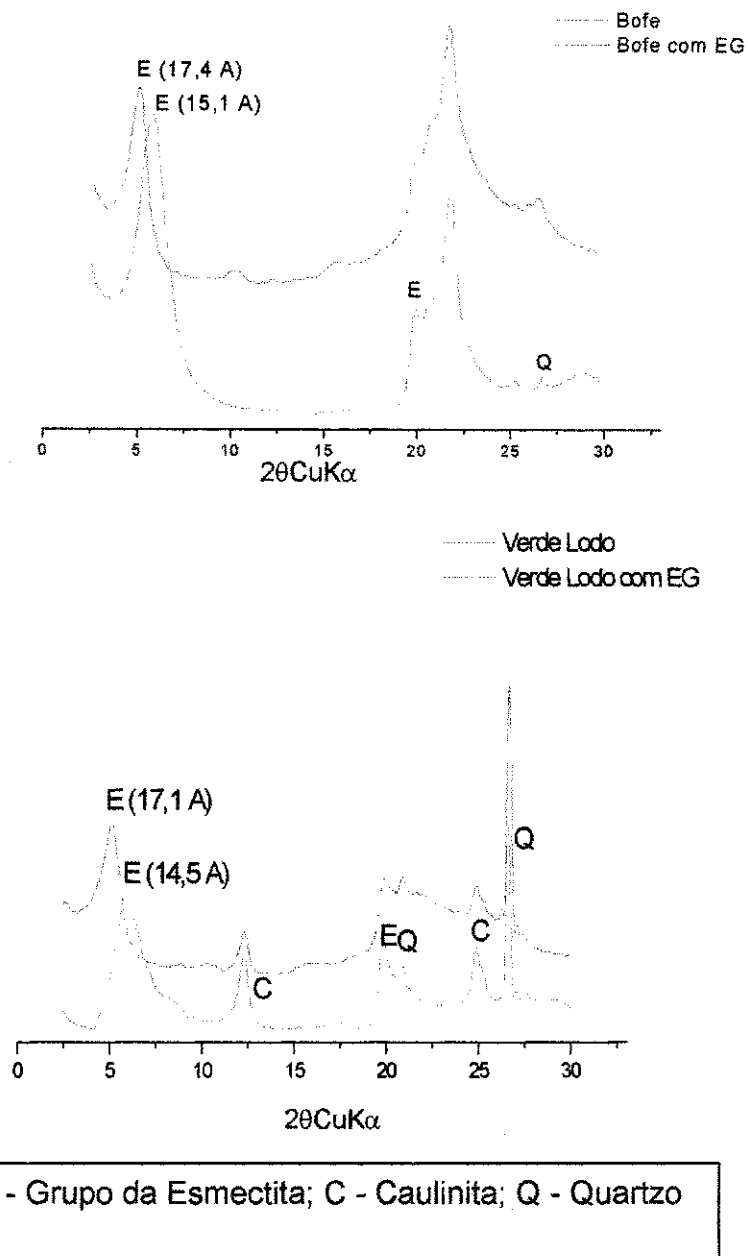


Figura 4.2 - Difrátogramas das argilas naturais Bofe e Verde-Lodo secas a 60°C e tratadas com etileno glicol (EG).

## 4.2 – Comportamento Reológico

### 4.2.1 – Argilas Naturais Tratadas com $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Na Tabela 4.1 e na Figura 4.3, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas VA, VP e VF das dispersões preparadas com as argilas naturais, tratadas com solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nos teores de 75, 100, 125 e 150 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca para as argilas Bofe e Verde-lodo.

Tabela 4.1 – Propriedades reológicas das dispersões preparadas com argilas naturais tratadas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em diferentes teores.

Amostras	Teores de $\text{Na}_2\text{CO}_3$				pH
	(meq/100g de argila seca)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	
Bofe	75	10,0	4,5	25,0	10,1
	100	9,0	5,0	19,4	9,8
	125	8,3	3,5	20,0	9,8
	150	7,5	4,0	21,0	9,9
Verde-Lodo	75	18,0	2,3	18,3	10,1
	100	20,1	1,8	18,0	10,4
	125	19,8	1,5	21,0	10,8
	150	17,5	1,5	20,8	10,5
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		$\geq 15,0$	$\geq 4,0$	$\leq 18,0$	$\leq 10,0$

Sendo: VA - viscosidade aparente; VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado.

As dispersões preparadas com a amostra Bofe e com a amostra Verde-Lodo, aditivadas com solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , apresentaram VA variando de 7,5 cP para argila Bofe, a 20,1 cP para a argila Verde-Lodo para os teores de 150 e 100 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca, respectivamente; para a VP, a variação foi de 2,3 cP para argila Verde-lodo, a 5,0 cP para a argila Bofe para os teores de 75 e 100 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca, respectivamente e para o VF, a variação foi de 18,0 mL para a argila Verde-Lodo, a 25,0 mL para a argila Bofe para os teores de 100 e 75 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca. Os valores encontrados para o pH apresentaram pequenas variações para todos os teores de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  estudados.

Mediante a análise dos resultados, observa-se que com o aumento no teor de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , as dispersões preparadas com a amostra Bofe apresentaram decréscimos nos valores de VA e VF e pequenas variações em VP. Para as dispersões preparadas com a amostra Verde-Lodo o aumento no teor de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  conduziu a uma leve diminuição nos valores de VA e VP e para VF comportamento inverso foi observado. Embora o estado floculado-gel apresentado pela argila Verde-Lodo conduza a dispersão a apresentar elevado volume de filtrado nas dispersões estudadas, o VF apresentou valores próximos a 18,0 mL, máximo estabelecido pela especificação da (Petrobras, 1998), com exceção das dispersões aditivadas com 50 e 125 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca.

Segundo Amorim (2003), as dispersões preparadas com as argilas bentoníticas de Boa Vista - PB provenientes das Minas Juá, Lages e Tonito na sua forma natural, policatiônica, apresentam valores muito baixos de VA e VP e muito elevados de VF, e sistemas floculados com separação de fases, com associações de partículas predominantemente do tipo face-a-face, como pode ser observado na Tabela 4.2. Após tratamento com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , as argilas transformam-se parcialmente em sódicas e dependendo do tipo da argila, obtêm-se sistemas com diferentes graus de floculação.

A partir desta análise, Amorim (2003) sugere uma classificação, apresentada na Tabela 4.3, quanto aos estados desenvolvidos pelas dispersões das argilas Bofe e Verde-Lodo em função do teor de solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Para essa classificação, foram analisados os resultados de VA e VP e aparência das dispersões antes e após tratamento com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Tabela 4.2 – Propriedades reológicas das dispersões preparadas com argilas naturais tratadas com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em diferentes teores.

Amostras	Teores de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
	(meq/100g de argila seca)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	pH
<b>Bofe</b>	0	1,5	1,5	64,5	8,2
	75	7,1	4,3	18,8	9,9
	100	8,1	4,5	18,5	10,0
	125	10,0	4,0	18,5	10,0
	150	12,5	4,8	17,7	10,0
	175	8,3	4,3	17,8	10,3
<b>Verde-Lodo</b>	0	1,3	1,5	65,5	7,5
	50	9,5	4,0	21,8	10,0
	75	12,9	2,0	22,5	10,1
	100	16,9	1,5	22,0	10,2
	125	18,9	1,3	23,5	10,2
	150	20,4	1,0	23,8	10,0
Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)		≥ 15,0	≥ 4,0	≤ 18,0	≤ 10,0

Sendo: VA - viscosidade aparente; VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado  
 Fonte: Amorim, 2003.

Tabela 4.3 – Estados desenvolvidos pelas dispersões das argilas naturais antes e após tratamento com solução concentrada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

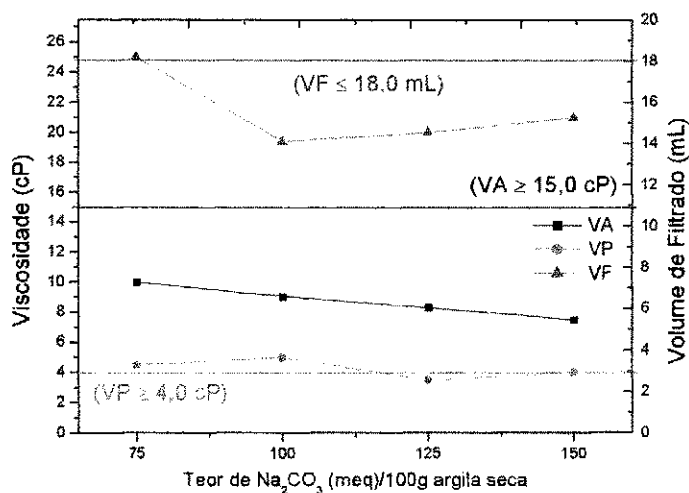
Amostras	Teores de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		Estados
	(meq/100g de argila seca)		
<b>Bofe</b>	0		Floculado com separação de fases
	75 a 175		Parcialmente defloculado
<b>Verde-Lodo</b>	0		Floculado com separação de fases
	50		Parcialmente defloculado
	75 a 150		Floculado-gel

Fonte: Amorim, 2003.

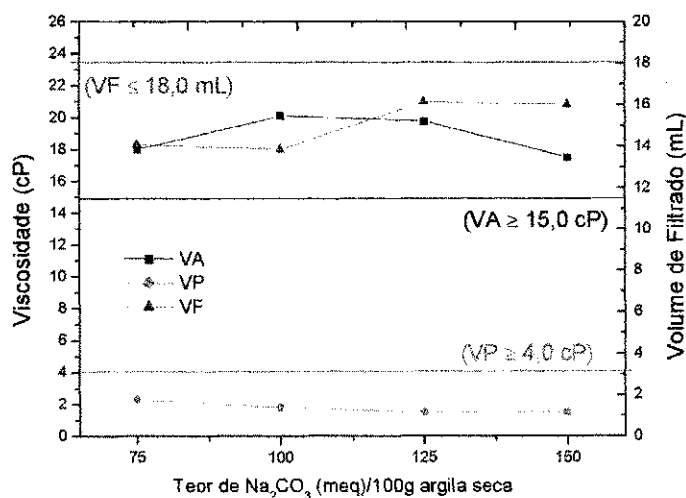
Comparando os resultados apresentados na Tabela 4.1 com a classificação sugerida por Amorim (2003) (Tabela 4.3), as dispersões preparadas com a argila Bofe, em todos os teores de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> estudados apresentaram estado parcialmente defloculado. Para as dispersões preparadas com a argila Verde-Lodo, em todos os teores de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> estudados as dispersões apresentaram o estado floculado-gel, enquanto que Amorim (2003), observou este comportamento apenas para os teores de 75 a 150 meq/100 g

de argila seca para a argila Verde-Lodo.

Uma análise conjunta dos resultados, mostra que as argilas quando tratadas individualmente com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  não apresentam propriedades reológicas que atendam por completo as especificações da Petrobras (1998).



(a)



(b)

Figura 4.3 – Propriedades reológicas, VA e VP, e VF das dispersões das argilas naturais (a) Bofe, (b) Verde-Lodo, aditivadas com diferentes teores de solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

## 4.2.2 – Misturas de Argilas Naturais Tratadas com $\text{Na}_2\text{CO}_3$

### 4.2.2.1 – Mistura de Argilas Naturais Utilizando o Processo 1

Na Tabela 4.4 e na Figura 4.4, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas das dispersões preparadas com a mistura das argilas naturais Bofe e Verde-Lodo, nas diferentes composições binárias apresentadas na Tabela 3.1 (Capítulo 3), tratadas com solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nos teores de 75, 100, 125 e 150 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca.

Mediante a análise dos resultados, as composições binárias aditivadas com solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  apresentaram VA variando de 6,2 cP (80% Bofe +20% Verde-Lodo) a 13,9 cP (33,3% Bofe + 66,7% Verde-Lodo), para os teores de 150 e 75 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca, respectivamente; para VP, a variação foi de 2,4 cP a 5,0 cP, para os teores de 100 e 75 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca, para as composições (20% de Bofe + 80% Verde-Lodo) e (80% Bofe +20% Verde-Lodo), respectivamente; e para VF, a variação foi de 16,8 mL a 24,2 mL, para os teores de 125 e 75 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca, para as composições (20% Bofe + 80% de Verde-Lodo) e (80% Bofe + 20% Verde-Lodo), respectivamente. Os valores de pH mantiveram-se praticamente constantes, próximos de 10,0.

Fazendo um estudo comparativo dos resultados apresentados pelas diferentes composições binárias com as especificações da Petrobras (1998), observa-se que as dispersões apresentam valores de VA e VP inferiores aos mínimos exigidos, enquanto que para VF os valores encontrados para algumas composições encontram-se de acordo com as especificações supracitadas, a exemplo da composição (25% Bofe + 75% Verde-Lodo) tratada com 100 e 125 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca. Os valores encontrados para o pH foram muito próximos do valor especificado (10,0).

Uma análise conjunta dos resultados apresentados pelas composições binárias aditivadas por meio do Processo 1, mostrou que o aumento na concentração da argila Bofe conferiu às dispersões diminuição nos valores de VA, pequenas variações nos valores de VP, enquanto que para VF tem-se



menores valores quando a composição apresenta uma fração de argila Verde-Lodo igual ou superior a 50%, visto que, quando as duas argilas são adicionadas em conjunto ocorre, provavelmente, uma disputa pela adsorção de sódio, e a argila Bofe é mais leve que a Verde-Lodo, de forma que esta última tende a se depositar no fundo do recipiente e o sódio é adsorvido em maior quantidade pela argila Bofe.

Os sistemas estudados podem ser caracterizados como parcialmente defloculado, de acordo com a classificação de Amorim (2003). Este mesmo estado pode ser observado nas dispersões preparadas com a argila Bofe aditivada com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Tabela 4.1). Este fato mostra que a adição de maiores concentrações de um tipo de argila à mistura promove ao sistema as mesmas características da argila individual.

Tabela 4.4 – Propriedades reológicas das composições binárias de argilas tratadas por meio do Processo 1.

Processo 1					
Composições (Bofe +Verde- Lodo)	Teor de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (meq)/100g de argila seca	VA(cP)	VP(cP)	VF(mL)	pH
(20%+80%)	75	12,5	4,0	21,0	9,9
	100	13,0	2,4	18,2	9,8
	125	13,0	3,5	16,8	9,9
	150	10,7	3,5	16,8	10,2
(25%+75%)	75	12,8	3,5	18,4	10,1
	100	8,8	4,0	18,1	10,0
	125	8,2	4,5	17,5	10,0
	150	8,0	3,8	18,9	10,0
(33,3%+66,7%)	75	13,9	3,5	18,9	10,0
	100	11,1	3,3	19,7	10,1
	125	9,3	3,8	18,8	10,3
	150	7,8	3,2	18,3	10,5
(50%+50%)	75	13,0	4,3	17,1	9,9
	100	10,3	3,8	17,3	10,0
	125	8,8	4,0	17,3	10,3
	150	9,0	4,3	17,8	10,3
(66,7%+33,3%)	75	10,9	3,8	18,6	9,9
	100	8,3	3,8	18,7	10,1
	125	8,3	3,8	18,5	10,2
	150	7,2	4,0	19,8	10,3
(75%+25%)	75	11,2	4,0	19,0	10,0
	100	11,2	4,5	19,4	10,0
	125	9,5	4,0	19,0	10,0
	150	8,2	4,5	20,2	10,2
(80%+20%)	75	9,7	5,0	24,2	9,6
	100	7,7	4,5	23,8	9,8
	125	7,7	3,5	19,6	9,8
	150	6,2	4,0	22,0	10,2
<b>Especificação N-2604</b>					
<b>(Petrobras, 1998)</b>		<b>≥ 15,0</b>	<b>≥ 4,0</b>	<b>≤ 18,0</b>	<b>≤ 10,0</b>

Sendo: VA - viscosidade aparente; VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado.

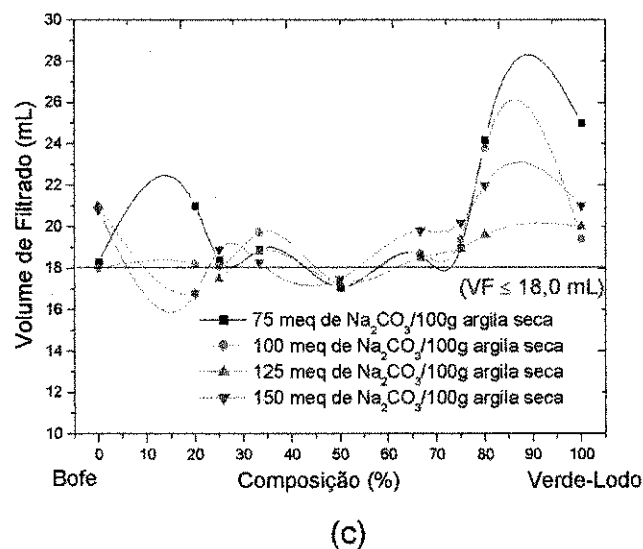
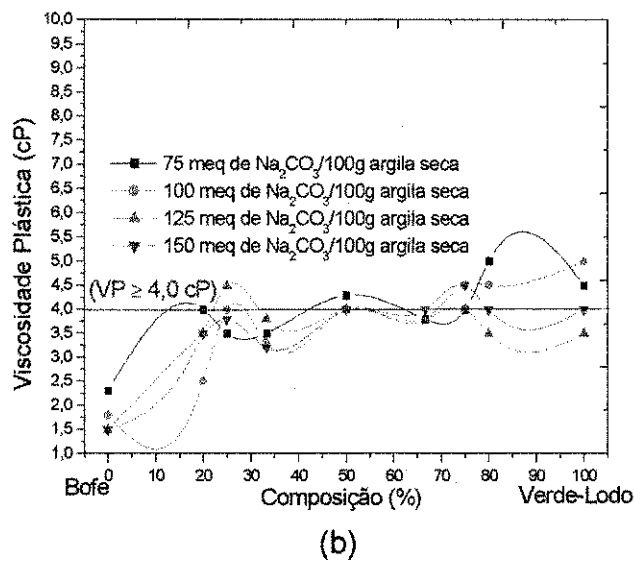
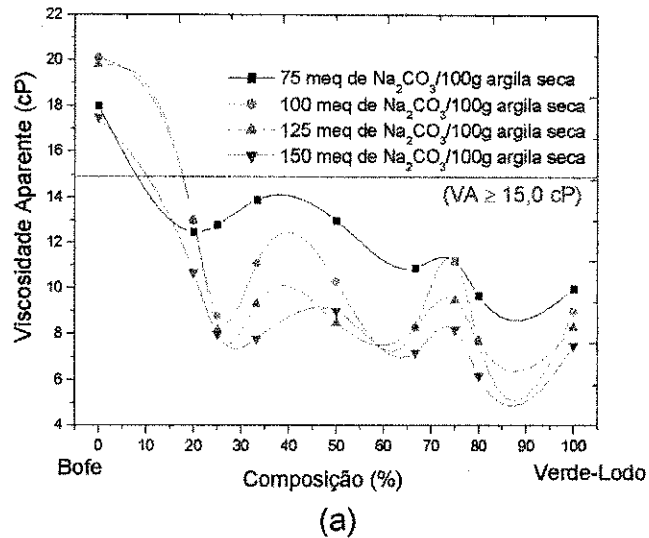


Figura 4.4 – Propriedades reológicas, (a) VA, (b) VP, e (c) VF das composições binárias de argilas, aditivadas com diferentes teores de solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , por meio do Processo 1.

#### 4.2.2.2 – Mistura de Argilas Naturais Utilizando o Processo 2

Na Tabela 4.5 e na Figura 4.5, estão apresentados os resultados das propriedades reológicas das dispersões preparadas com a mistura das argilas naturais Bofe e Verde-Lodo, nas diferentes composições binárias apresentadas na Tabela 3.1, (Capítulo 3), tratadas com solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nos teores de 75, 100, 125 e 150 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca.

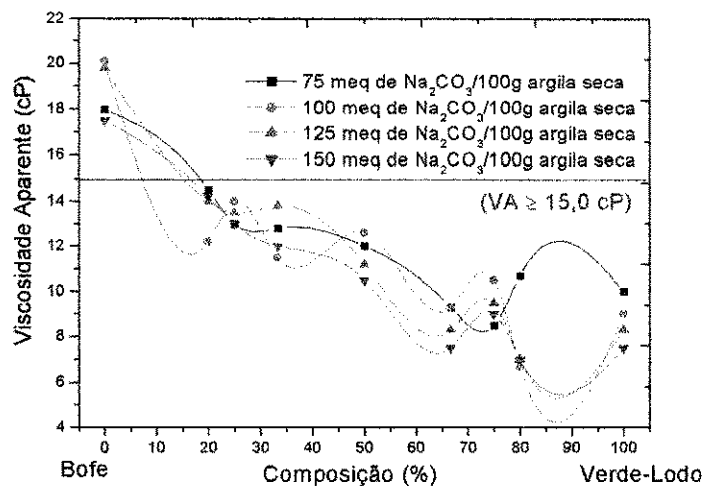
Mediante a análise dos resultados, as composições binárias aditivadas com solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  apresentaram VA variando de 6,7 cP a 14,5 cP, para os teores de 100 e 75 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca, para as composições (80% Bofe + 20% Verde-Lodo) e (20% Bofe + 80% Verde-Lodo), respectivamente; para VP, a variação foi de 2,0cP a 4,5 cP, para os teores de 150 e 75 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca, para as composições (25% Bofe + 75% Verde-Lodo) e (75% Bofe + 25% Verde-Lodo), respectivamente; e para VF, a variação foi de 17,4 mL a 23,0 mL, para os teores de 125 e 100 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca, para as composições (80% Bofe + 20% Verde-Lodo) e (33,3% Bofe + 66,7% Verde-Lodo) respectivamente. Os valores de pH mantiveram-se praticamente constantes, próximos de 10,0.

Fazendo um estudo comparativo dos resultados apresentados pelas diferentes composições binárias com as especificações da Petrobras (1998), observa-se que algumas composições apresentam valores de VA e VP próximos aos valores exigidos, a exemplo da composição (20% Bofe + 80% Verde-Lodo). Enquanto que para VF todos valores encontrados para algumas composições encontram-se de acordo com as especificações supracitadas, a exemplo da composição (33,3% Bofe + 66,7% Verde-Lodo). Os valores encontrados para o pH foram muito próximos ao normatizado (10,0).

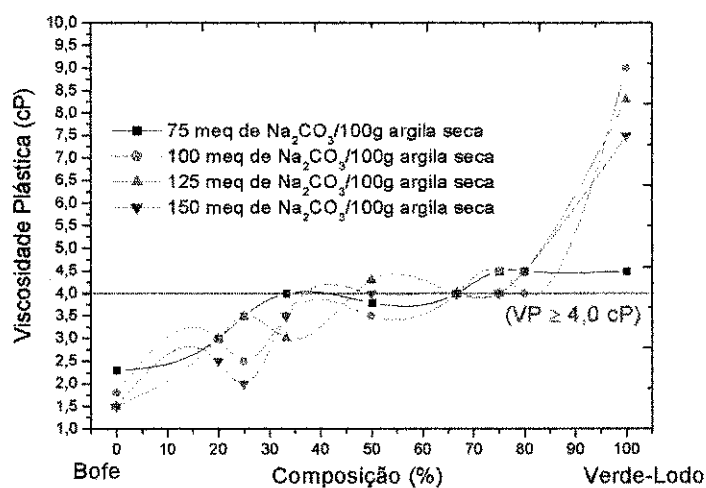
Tabela 4.5 – Propriedades reológicas das dispersões preparadas com argilas naturais tratadas com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em diferentes teores.

<b>Processo 2</b>					
<b>Composições (Bofe +Verde- Lodo)</b>	<b>Teor de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (meq)/100g de argila seca</b>	<b>VA(cP)</b>	<b>VP(cP)</b>	<b>VF(mL)</b>	<b>pH</b>
<b>(20%+80%)</b>	75	14,5	3,0	20,6	9,9
	100	12,2	3,0	20,0	10,2
	125	14,0	3,0	19,4	10,1
	150	14,2	2,5	20,8	9,9
<b>(25%+75%)</b>	75	13,0	3,5	17,5	10,1
	100	14,0	2,5	21,0	10,3
	125	13,5	3,5	20,5	10,5
	150	13,0	2,0	20,8	10,5
<b>(33,3%+66,7%)</b>	75	12,8	4,0	22,0	10,2
	100	11,5	3,5	23,0	10,4
	125	13,8	3,0	19,6	10,4
	150	12,0	3,5	21,8	10,5
<b>(50%+50%)</b>	75	12,0	3,8	21,1	9,9
	100	12,6	3,5	20,2	10
	125	11,2	4,3	21,5	10,2
	150	10,5	3,8	20,5	10,3
<b>(66,7%+33,3%)</b>	75	9,3	4,0	20,9	10,2
	100	9,3	4,0	21,4	10,1
	125	8,3	4,0	21,0	10,4
	150	7,5	4,0	19,8	10,5
<b>(75%+25%)</b>	75	8,5	4,5	20,0	10,0
	100	10,5	4,5	20,8	10,2
	125	9,5	4,0	20,4	10,3
	150	9,0	4,0	19,0	10,4
<b>(80%+20%)</b>	75	10,7	4,5	19,6	9,7
	100	6,7	4,0	21,5	9,9
	125	7,0	4,5	17,4	10,1
	150	7,0	4,5	18,6	10,1
<b>Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)</b>					
		<b>≥ 15,0</b>	<b>≥ 4,0</b>	<b>≤ 18,0</b>	<b>≤ 10,0</b>

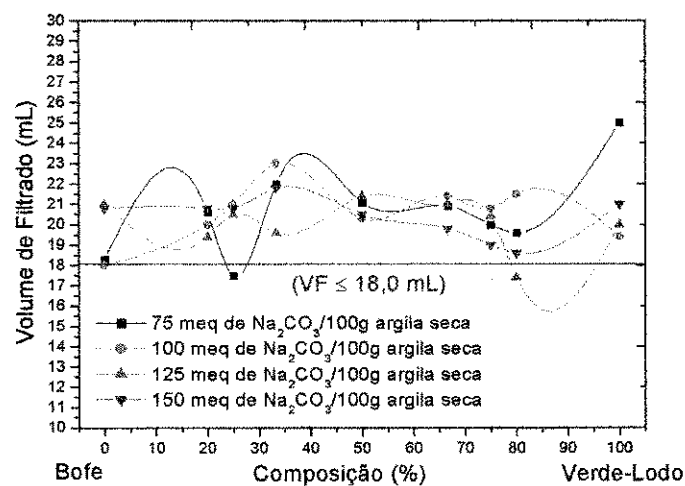
Sendo: VA - viscosidade aparente; VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.5 – Propriedades reológicas, (a) VA, (b) VP, e (c) VF das composições binárias de argilas, aditivadas com diferentes teores de solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , por meio do Processo 2.

Uma análise conjunta dos resultados apresentados pelas composições binárias aditivadas por meio do Processo 2, mostra que o aumento na concentração da argila Bofe conferiu às dispersões diminuição nos valores de VA e VF, com pequenas variações nos valores de VP. Este fato mostra que a aditivação das composições binárias de argila em separado, evidencia a característica individual de cada argila, ou seja, quando na mistura predomina uma maior quantidade de um tipo de argila, as características apresentadas pelo sistema, serão muito provavelmente as mesmas apresentadas pela argila quando tratada individualmente com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

#### 4.2.2.3 – Mistura de Argilas Naturais Utilizando o Processo 3

Na Tabela 4.6 e na Figura 4.6, 4.7 e 4.8 estão apresentados os resultados das propriedades reológicas das dispersões preparadas com a mistura das argilas naturais Bofe e Verde-Lodo, nas diferentes composições binárias apresentadas na Tabela 3.1 (Capítulo 3), tratadas com solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nos teores de 75, 100, 125 e 150 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca.

Mediante a análise dos resultados, as composições binárias aditivadas com solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  apresentaram VA variando de 6,0 cP a 17,0 cP, para os teores de (125 meq (Bofe) + 125 meq (Verde-Lodo) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca) e (125 meq (Bofe) + 75 meq (Verde-Lodo) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca), para as composições de (80% Bofe + 20% Verde-Lodo) e (20% Bofe + 80% Verde-Lodo), respectivamente; para VP, a variação foi de 1,5 cP a 5,5 cP, para os teores de (75 meq (Bofe) + 150 meq (Verde-Lodo) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca) e (75 meq (Bofe) + 150 meq (Verde-Lodo) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca), para as composições de (25% Bofe + 75% Verde-Lodo) e (66,7% Bofe + 33,3% Verde-Lodo), respectivamente; e para VF, a variação foi de 17,4 mL a 23,0 mL, para os teores de (125 meq (Bofe) + 125 meq (Verde-Lodo) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca), (75 meq (Bofe) + 125,150 meq (Verde-Lodo) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila seca), (75 meq (Bofe) + 100 meq (Verde-Lodo) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$  g de argila

seca) e (75 meq (Bofe) + 100,125 meq (Verde-Lodo) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  /100 g de argila seca), para as composições de (80% Bofe + 20% Verde-Lodo), (66,7% Bofe + 33,3% Verde-Lodo), (75% Bofe + 25% Verde-Lodo) e (33,3% Bofe + 66,7% Verde-Lodo), respectivamente. Os valores de pH mantiveram-se praticamente constantes, próximos de 10,0.

Fazendo um estudo comparativo dos resultados apresentados pelas diferentes composições binárias com as especificações da Petrobras (1998), observa-se que algumas composições listadas abaixo apresentam valores de VA, VP e VF próximos aos valores exigidos pela norma, como por exemplo as composições [(33,3% Bofe + 66,7% Verde-Lodo) sendo (75 meq (Bofe) + 150 meq (Verde-Lodo) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  /100 g de argila seca)], [(33,3% Bofe + 66,7% Verde-Lodo) sendo 100 meq (Bofe) + 150 meq (Verde-Lodo) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  /100 g de argila seca], [(33,3% Bofe + 66,7% Verde-Lodo) sendo 125 meq (Bofe) + 75, 150 meq (Verde-Lodo) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  /100 g de argila seca], [(33,3% Bofe + 66,7% Verde-Lodo) sendo 150 meq (Bofe) + 100,125 meq (Verde-Lodo) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  /100 g de argila seca]. Os valores encontrados para o pH foram muito próximos da norma especificada (10,0).

Uma análise conjunta dos resultados apresentados pelas composições binárias aditivadas por meio do Processo 3, mostra que em composições onde o percentual maior é da argila Bofe, o aumento de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tende a diminuir valores de VA, enquanto que em composições em que o percentual maior é da argila Verde-Lodo, o aumento de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tende a diminuir valores de VP confirmando o estado floculado-gel característico desta argila. Conforme observado no Processo 2, este fato mostra que a aditivação das composições binárias de argila em separado, evidencia a característica individual de cada argila, ou seja, quando na mistura predomina uma maior quantidade de um tipo de argila, as características apresentadas pelo sistema, serão as mesmas apresentadas pela argila quando tratada individualmente com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



Tabela 4.6 – Propriedades reológicas das dispersões preparadas com argilas naturais tratadas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em diferentes teores.

Processo 3						
Composições	Teor de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (meq)/100g de argila seca		VA(cP)	VP(cP)	VF(mL)	pH
	Bofe	Verde-Lodo				
(20%+80%)	75	75	14,5	3,0	20,6	9,90
		100	14,3	3,5	20,6	9,72
		125	14,3	4,0	19,4	9,76
		150	14,3	4,0	18,3	9,84
	100	75	15,8	2,5	20,8	9,86
		100	12,2	3,0	20,0	10,2
		125	15,0	3,5	19,2	9,87
		150	14,5	3,0	18,8	9,96
	125	75	17,0	2,5	19,8	9,82
		100	15,3	3,0	20,0	9,93
		125	14,0	3,0	19,4	10,1
		150	15,0	3,0	19,6	10,1
150	75	15,8	2,5	21,0	10,0	
	100	15,0	3,0	20,0	10,0	
	125	15,0	2,5	20,4	10,2	
	150	14,2	2,5	20,8	9,90	
(25%+75%)	75	75	13,0	3,5	17,5	10,1
		100	14,0	2,5	22,0	9,88
		125	14,5	2,0	21,0	9,97
		150	16,8	1,5	20,5	9,95
	100	75	12,5	4,0	22,4	9,97
		100	14,0	2,5	21,0	10,3
		125	13,3	3,0	22,0	9,95
		150	13,8	3,0	21,0	9,01
	125	75	12,5	4,0	21,4	9,80
		100	12,5	4,5	21,4	9,89
		125	13,5	3,5	20,5	10,5
		150	13,8	3,0	21,3	9,99
150	75	12,5	4,0	19,6	9,83	
	100	13,3	2,5	22,4	9,89	
	125	13,0	2,5	21,8	9,87	
	150	13,0	2,0	20,8	10,5	
(33,3%+66,7%)	75	75	12,8	4,0	22,0	10,2
		100	13,8	3,0	21,6	9,84
		125	14,5	3,0	23,0	9,85
		150	14,3	3,5	20,0	9,97
	100	75	11,8	4,0	20,4	9,81
		100	11,5	3,5	23,0	10,4
		125	13,0	3,5	20,4	9,89
		150	14,5	3,5	20,2	9,87
	125	75	14,3	4,5	17,7	9,77
		100	12,5	4,0	20,2	9,83
		125	13,8	3,0	19,6	10,4
		150	15,8	3,5	19,8	9,96
150	75	11,5	3,5	19,2	9,86	
	100	14,8	4,0	19,0	9,54	
	125	15,5	4,5	18,4	9,92	
	150	12,0	3,5	21,8	10,5	

Continuação da Tabela 4.6.

Composições	Teor de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (meq)/100g de argila seca		VA(cP)	VP(cP)	VF(mL)	pH
	Bofe	Verde-Lodo				
(50%+50%)	75	75	12,0	3,8	21,1	9,90
		100	11,3	4,3	22,2	9,74
		125	12,3	4,3	20,5	9,78
		150	11,7	4,5	20,6	9,88
	100	75	9,7	4,0	20,8	9,54
		100	12,6	3,5	20,2	9,90
		125	10,4	4,0	21,6	9,70
		150	9,9	4,0	20,2	9,92
	125	75	9,7	4,3	19,8	9,82
		100	9,8	4,3	22,1	9,85
		125	11,2	4,3	21,5	10,4
		150	9,5	4,3	20,2	9,96
	150	75	9,9	4,3	19,2	9,93
		100	10,3	4,0	19,5	9,93
		125	9,0	3,8	20,1	10,0
		150	10,5	3,8	20,5	10,5
(66,7%+33,3%)	75	75	9,3	4,0	20,9	10,2
		100	9,3	4,0	21,0	9,82
		125	9,5	5,0	23,0	9,80
		150	9,5	5,5	23,0	9,80
	100	75	8,8	4,5	20,8	9,85
		100	9,3	4,0	21,4	10,1
		125	8,5	4,0	22,4	9,86
		150	8,3	4,0	22,6	10,0
	125	75	8,5	5,0	20,0	9,87
		100	7,8	4,0	20,8	9,86
		125	8,3	4,0	21,0	10,4
		150	7,8	4,5	21,8	10,0
	150	75	8,0	4,5	21,6	9,93
		100	8,3	4,5	20,8	9,93
		125	7,8	4,5	20,4	10,0
		150	7,5	4,0	19,8	10,5
(75%+25%)	75	75	8,5	4,5	20,0	10,0
		100	10,3	4,5	23,0	9,60
		125	10,0	4,5	21,0	9,57
		150	9,8	4,0	20,2	9,71
	100	75	8,3	4,0	20,1	9,66
		100	10,5	4,5	20,8	10,2
		125	7,8	4,0	22,0	9,78
		150	7,8	4,5	21,0	9,83
	125	75	7,8	4,0	19,2	9,75
		100	8,5	4,5	19,4	9,80
		125	9,5	4,0	20,4	10,3
		150	8,0	4,5	21,0	9,93
	150	75	7,8	4,0	19,2	9,85
		100	7,8	4,0	20,2	9,95
		125	8,8	4,0	20,4	9,97
		150	9,0	4,0	19,0	10,4

Continuação da Tabela 4.6.

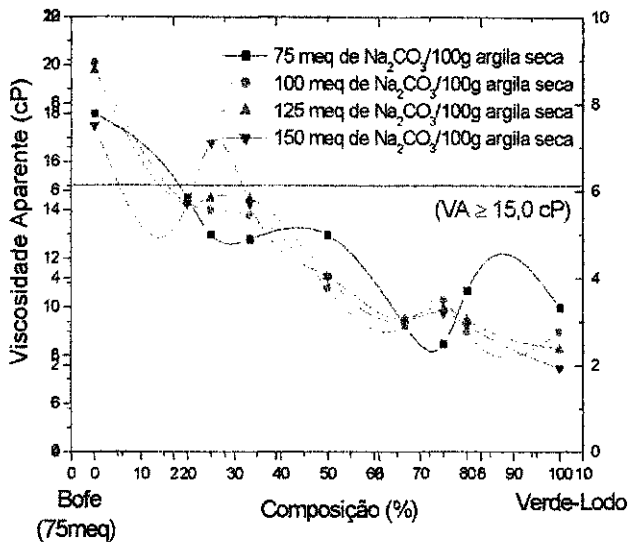
Composições	Teor de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (meq)/100g de argila seca		VA(cP)	VP(cP)	VF(mL)	pH
	Bofe	Verde-Lodo				
(80%+20%)	75	75	10,7	4,5	19,6	9,70
		100	9,0	4,5	21,8	9,57
		125	9,5	4,5	19,6	9,53
		150	9,3	4,5	20,5	9,57
	100	75	7,5	4,0	21,0	9,64
		100	6,7	4,0	21,5	9,90
		125	8,5	3,5	20,6	9,57
		150	7,5	4,5	18,0	9,54
	125	75	7,5	4,0	22,8	9,63
		100	7,0	4,0	22,6	9,77
		125	7,0	4,5	17,4	10,1
		150	6,0	3,5	20,8	9,93
	150	75	7,0	4,5	24,0	9,63
		100	7,0	4,0	22,4	9,72
		125	7,0	4,0	20,2	9,83
		150	7,0	4,5	18,6	10,1
<b>Especificação N-2604 (Petrobras, 1998)</b>			<b>≥ 15,0</b>	<b>≥ 4,0</b>	<b>≤ 18,0</b>	<b>≤ 10,0</b>

Sendo: VA - viscosidade aparente; VP - viscosidade plástica e VF - volume de filtrado.

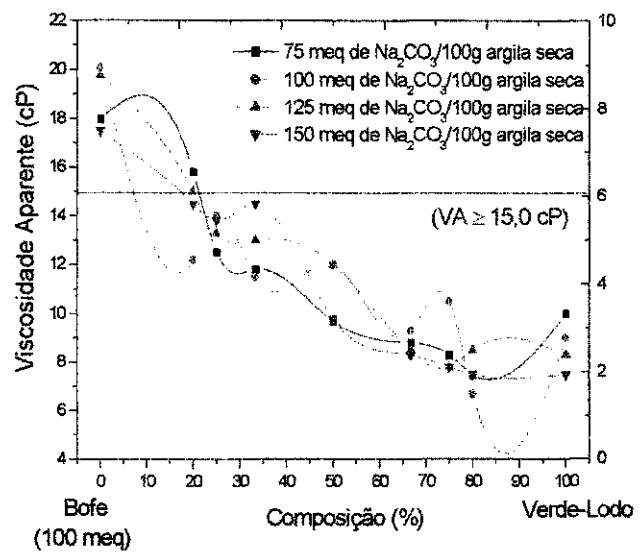
Em resumo, os resultados mostraram a importância e a viabilidade de estudar a troca de cátions em misturas binárias de argilas bentoníticas em diferentes proporções, bem como estudar diferentes processos de aditivações com variações nas concentrações de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. De acordo com os resultados obtidos, observa-se a influência direta do tipo de processo de aditivação nas propriedades reológicas, como também a obtenção de misturas através dos três processos com propriedades reológicas que atendem as especificações da Petrobras (1998), para uso como agente viscosificante e tixotrópico em fluidos de perfuração à base de água.

Fazendo uma analogia dos resultados apresentados para os três diferentes processos estudados, verificamos a partir do estudo reológico que o Processo 3 apresentou algumas misturas com resultados que se aproximam das especificações Petrobras, (1998). Mas tanto para o Processo 2 quanto para o Processo 3 as misturas apresentaram comportamento semelhante, ou seja, o aumento no teor de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tanto na argila Bofe quanto na Verde-Lodo tende a diminuir os valores de VA e VP, respectivamente. Também foi

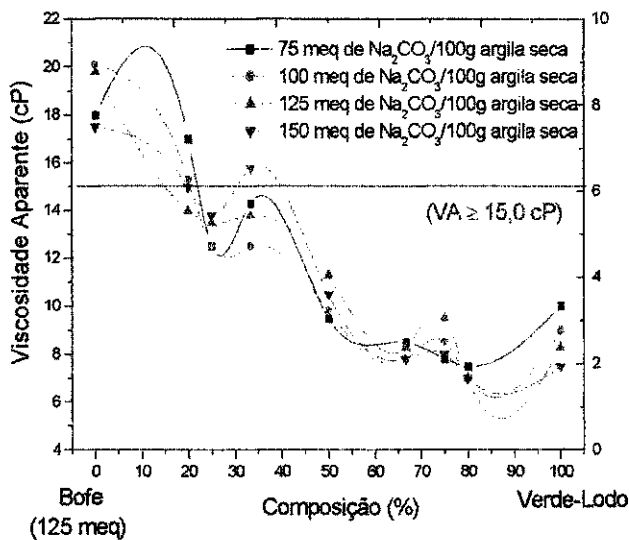
observado que quando a fração mássica de argila em sistema é superior a 33,3% começam a predominar as características individuais da mesma quando tratada apenas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



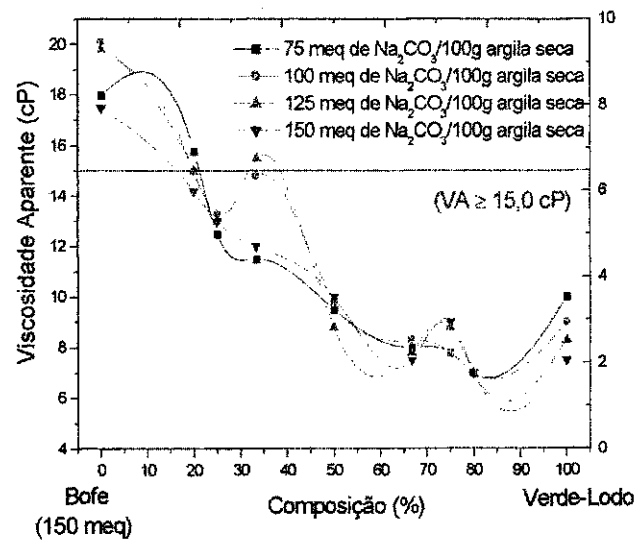
(a)



(b)

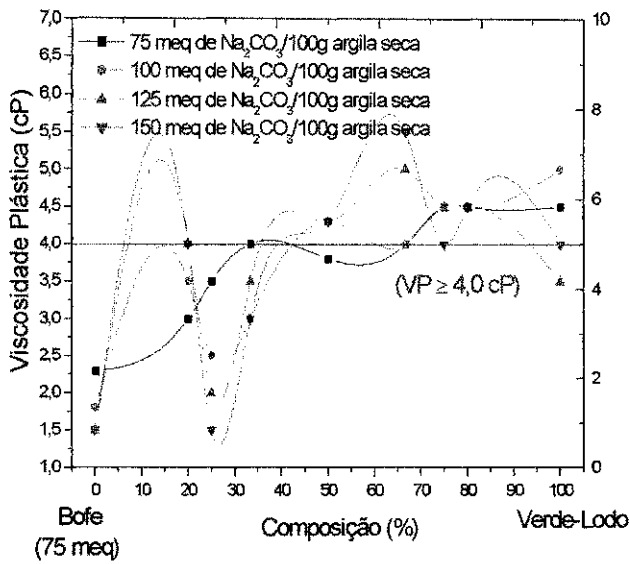


(c)

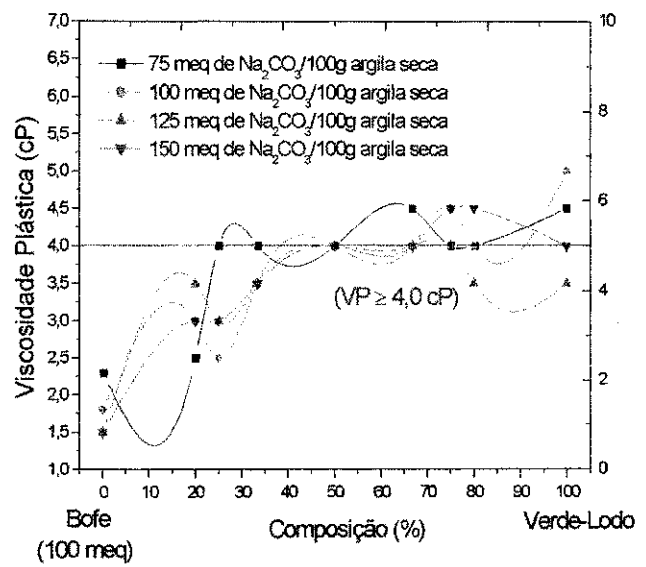


(d)

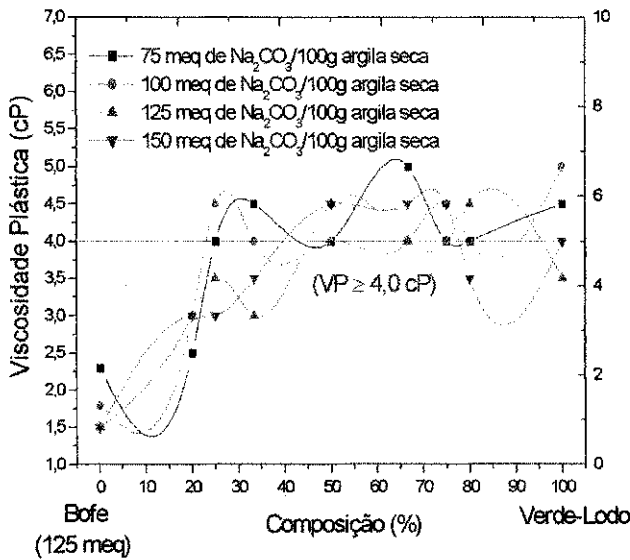
Figura 4.6 – Propriedades reológicas (VA), para as composições binárias de argilas, aditivadas com diferentes teores de solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , por meio do Processo 3.



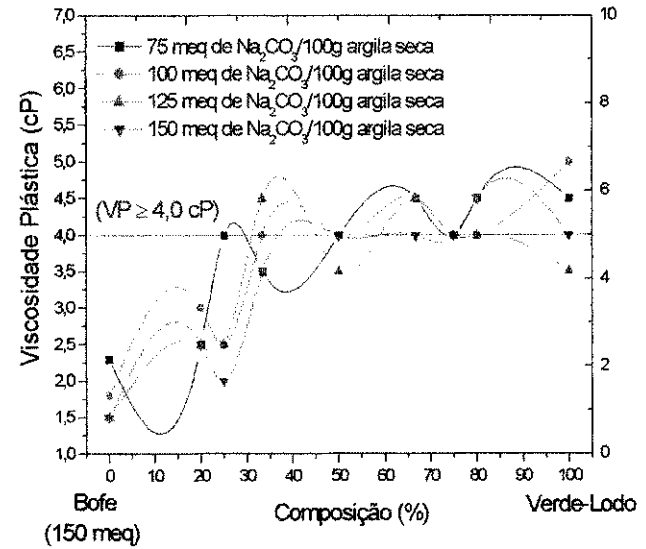
(a)



(b)

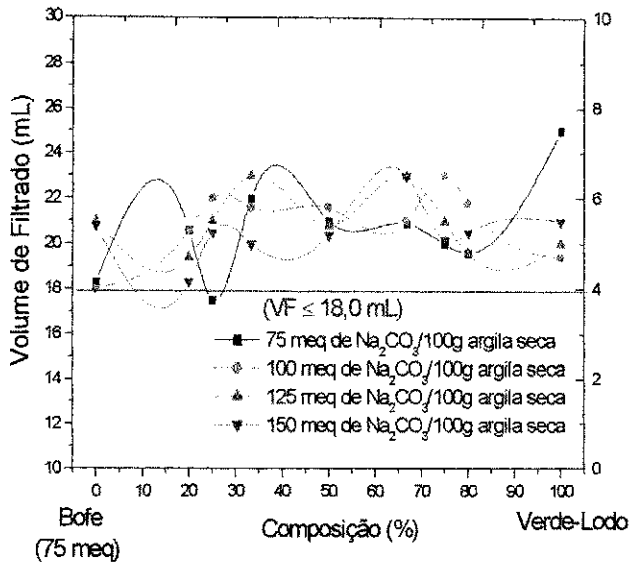


(c)

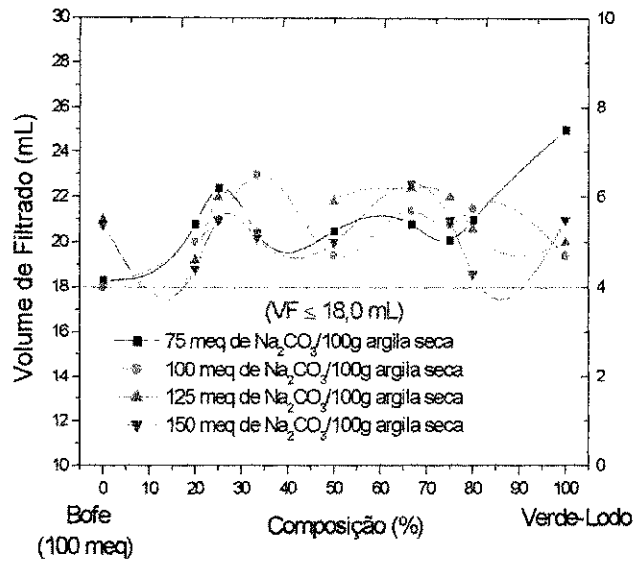


(d)

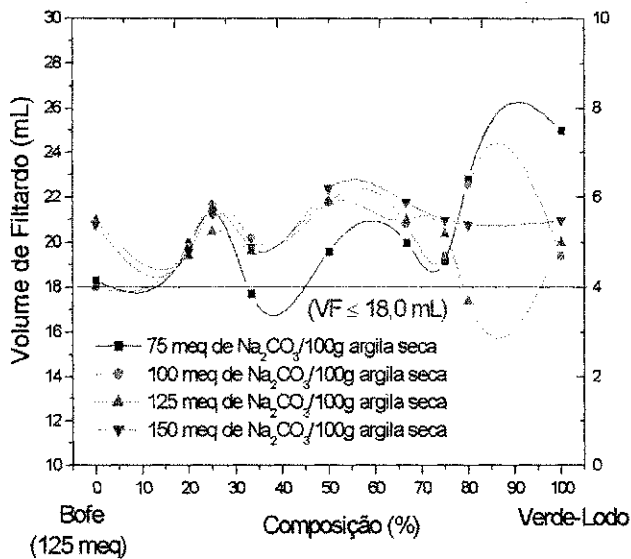
Figura 4.7 – Propriedades reológicas (VP), para as composições binárias de argilas, aditivadas com diferentes teores de solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , por meio do Processo 3.



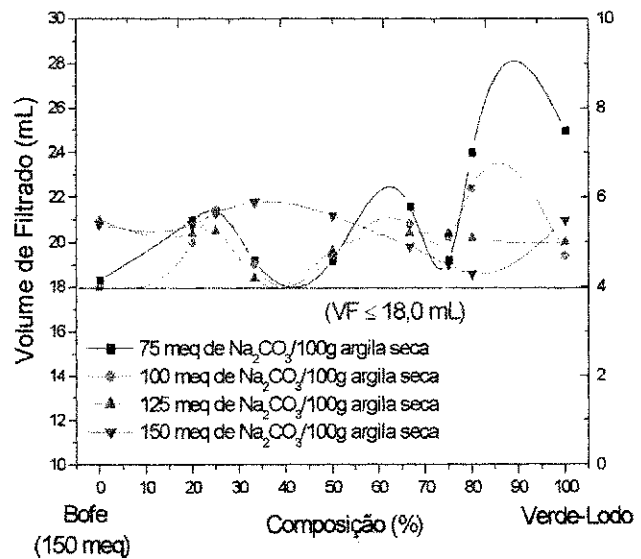
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.8 – Propriedades reológicas (VF), para as composições binárias de argilas, aditivadas com diferentes teores de solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , por meio do Processo 3.

### 4.3 – Análise Estatística

O estudo da análise estatística foi baseado em uma análise conjunta das variáveis VA, VP e VF observados no comportamento reológico, ou seja, como visto anteriormente, as melhores propriedades reológicas foram obtidas quando tínhamos baixas concentrações de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (75meq). Por este motivo foi escolhido este teor para que fosse feita a análise estatística para os Processos 1 e 2.

Embora o Processo 3 tenha apresentado melhor resultado para o comportamento reológico, não foi possível realizar a análise estatística, visto que, neste tipo de processo os melhores valores de VA, VP e VF, foram obtidos para as composições tratadas com o mesmo teor de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como por exemplo (25% Bofe +75% Verde-Lodo) tratada com 75meq + 75meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ / 100g de argila seca, cujos valores já se encontram no Processo 2.

Na Tabela 4.7, estão apresentados os valores de VA, VP e VF para as diferentes composições estabelecidas pelo delineamento de misturas em rede simplex {2,2} apresentado na Tabela 3.0 (Capítulo 3) tratadas com 75 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  por meio dos Processos 1 e 2, cujo comportamento reológico já foi discutido anteriormente.

Tabela 4.7 - Composições binárias obtidas por meio do planejamento experimental em rede simplex tratadas por meio do processo 1 e 2.

Composições Binárias Estudadas	Bofe (%)	Verde- Lodo (%)	Processo 1			Processo 2		
			VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
1	100	0	10,0	4,5	25,0	10,0	4,5	25,0
2	0	100	18,0	2,3	18,3	18,0	2,3	18,3
3	33,3	66,7	13,9	3,5	18,9	12,8	4,0	22,0
4	66,7	33,3	10,9	3,8	18,6	9,3	4,0	20,9
5	75	25	11,2	4,0	19,0	8,5	4,5	20,0
6	25	75	12,8	3,5	18,4	13,0	3,5	17,5
7	50	50	13,0	4,3	17,1	12,0	3,8	21,1

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.7, foi possível gerar equações de regressão ou modelos, correlacionando as frações mássicas dos componentes da mistura, com as propriedades reológicas obtidas experimentalmente. As Tabelas 4.8 e 4.9, apresentam a análise de significância estatística para os valores de VA, VP e VF, nas diferentes regressões ou modelos estudados, para as diferentes composições binárias supracitadas, tratadas com 75 meq de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/100 g de argila seca, por meio dos Processos 1 e 2, respectivamente.

A análise de significância estatística para os resultados apresentados nas Tabelas 4.8 e 4.9, mostra que o coeficiente de correlação ( $R^2$ ), a abordagem do teste F (maior possível de F) e o valor da estatística  $p$  dos resultados obtidos para VA e VP, foram satisfatórios, ajustando-se melhor ao modelo linear, quando comparado ao modelo quadrático. Para a variável VF, utilizando a mesma análise estatística observamos que para as composições tratadas por meio do Processo 1 os resultados foram satisfatórios, ajustando-se melhor ao modelo linear, enquanto que para as composições tratadas por meio do Processo 2, observa-se que o modelo quadrático é o que melhor se ajusta a esta propriedade.

Tabela 4.8 - Análises de variância (ANOVA) de VA, VP e VF para as composições obtidas por meio do planejamento experimental em rede simplex {2,2} tratadas por meio do Processo 1.

Variáveis	Modelo	Teste F	Teste p	$R^2$	$R^2_A$
VA	<b>Linear *</b>	<b>25,14868</b>	<b>0,004053</b>	<b>0,834155</b>	<b>0,800986</b>
	Quadrático	3,13257	0,151456	0,906993	0,860490
VP	<b>Linear *</b>	<b>11,64511</b>	<b>0,018992</b>	<b>0,699611</b>	<b>0,639534</b>
	Quadrático	2,59935	0,182202	0,817928	0,726892
VF	Linear	3,227943	0,132327	0,392315	0,270778
	<b>Quadrático*</b>	<b>8,986031</b>	<b>0,033142</b>	<b>0,817951</b>	<b>0,726926</b>

Sendo: \* Modelo estatisticamente significativo,  $R^2$  é o coeficiente de correlação e  $R^2_A$  corresponde ao  $R^2$  ajustado.



As equações finais, correlacionando os valores de VA, VP e VF, apresentados na Tabela 4.7, para as composições binárias tratadas por meio do Processo 1, ajustadas ao melhor modelo para cada variável segundo a Tabela 4.8, são apresentadas a seguir:

$$VA = 9,22A + 14,42B \quad (1)$$

$$VP = 4,64A + 2,76B \quad (2)$$

$$VF = 24,22A + 19,14B - 15,39AB \quad (3)$$

onde, A representa a fração mássica de argila Bofe e B a fração mássica de argila Verde-Lodo.

Nas Equações 1, 2 e 3, observa-se que as frações de argilas possuem grande interação nos valores de VA, VP e principalmente em VF, visto que esta propriedade apresenta um efeito antagônico, quando se tem a mistura dos componentes. Essa interação pode ser confirmada pelos dados apresentados na Tabela 4.6, bem como em todo o estudo reológico, mostrado anteriormente, no qual se percebe a influência de cada tipo de argila nessas propriedades. É importante ressaltar que estes resultados são significativos para o nível de 95% de confiança.

Tabela 4.9 - Análises de variância (ANOVA) de VA, VP e VF para as composições obtidas por meio do planejamento experimental em rede simplex {2,2} tratadas por meio do Processo 2.

Variável	Modelo	Teste F	Teste p	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>A</sub>
VA	<b>Linear *</b>	<b>16,80184</b>	<b>0,009364</b>	<b>0,770662</b>	<b>0,724794</b>
	Quadrático	4,93740	0,090408	0,897358	0,846037
VP	<b>Linear *</b>	<b>16,75434</b>	<b>0,009417</b>	<b>0,770161</b>	<b>0,724193</b>
	Quadrático	1,99744	0,230446	0,846708	0,770063
VF	<b>Linear *</b>	<b>6,740894</b>	<b>0,048465</b>	<b>0,574138</b>	<b>0,488966</b>
	Quadrático	0,347805	0,587061	0,608205	0,412308

Sendo: \* Modelo estatisticamente significativo, R<sup>2</sup> é o coeficiente de correlação e R<sup>2</sup><sub>A</sub> corresponde ao R<sup>2</sup> ajustado.

As equações finais, correlacionando os valores de VA, VP e VF, apresentados na Tabela 4.7, para as composições binárias tratadas por meio do Processo 2, ajustadas ao melhor modelo para cada variável segundo a Tabela 4.9, são apresentadas a seguir:

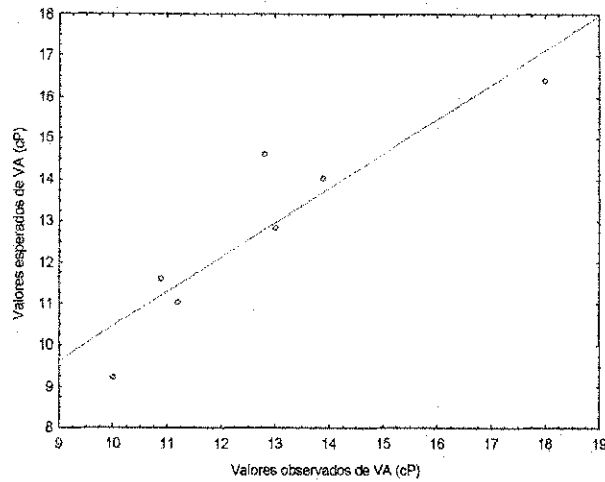
$$VA = 7,75A + 16,14B \quad (4)$$

$$VP = 4,79A + 2,81B \quad (5)$$

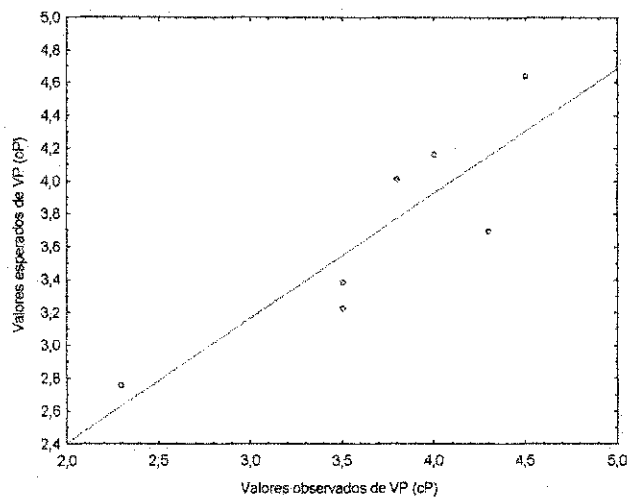
$$VF = 23,47A + 17,9B \quad (6)$$

Nas Equações 4, 5 e 6, observa-se que as frações de argilas possuem efeito sinérgico nos valores de VA, VP e VF. Esse efeito pode ser confirmado pelos dados apresentados na Tabela 4.7, bem como em todo o estudo reológico, realizados anteriormente, no qual se percebe a influência de cada tipo de argila nessas propriedades. É importante ressaltar que estes resultados são significativos para o nível de 95% de confiança.

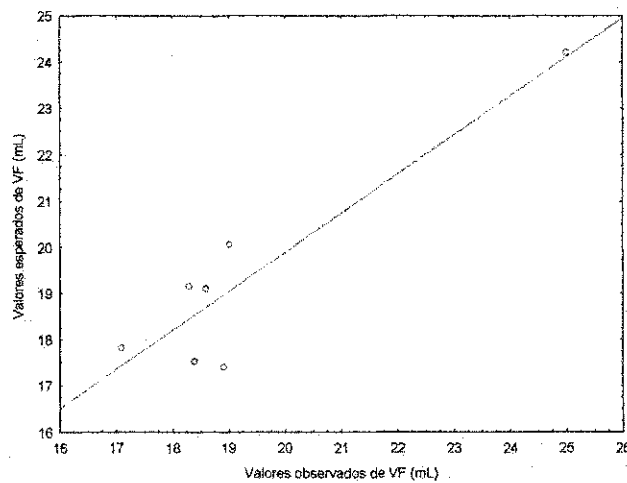
Antes de considerar o modelo como sendo adequado para descrever o comportamento reológico em função das frações mássicas das argilas, faz-se necessário observar graficamente os valores experimentais e os valores estimados pelo modelo. Nas Figuras 4.9 e 4.10, estão apresentados os modelos que melhor se ajustaram para os valores de VA, VP e VF, para os Processos 1 e 2, respectivamente. Os resultados apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10 mostram que existem erros associados aos modelos ajustados, sendo linear para os valores de VA e VP, e quadráticos para os valores de VF. Mas, é possível observarmos que os erros se apresentam de forma distribuídos aleatoriamente, com variância constante.



(a) VA (Modelo Linear)

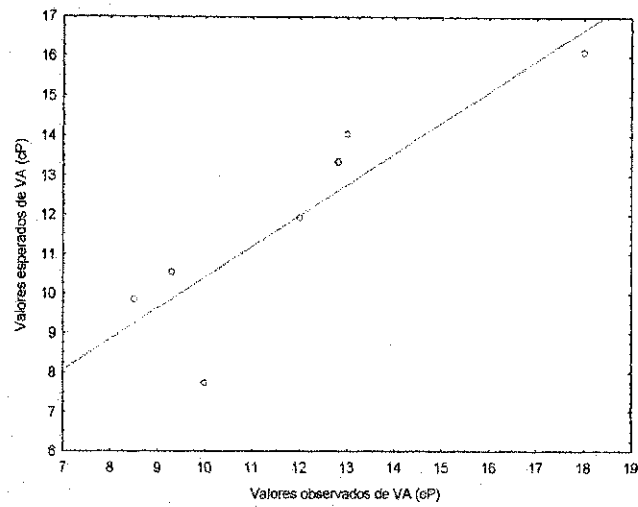


(b) VP (Modelo Linear)

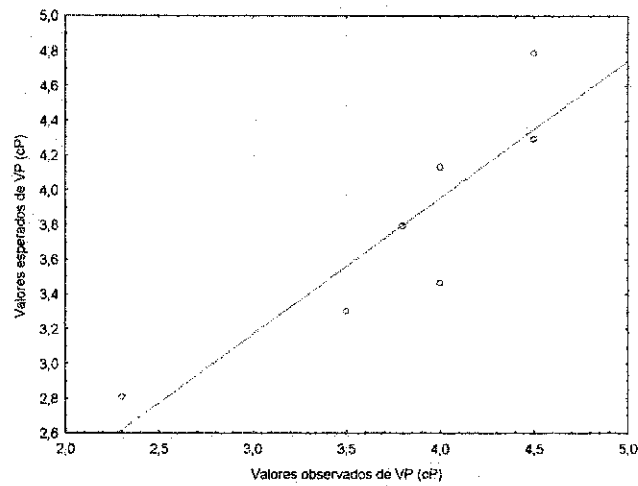


(c) VF (Modelo Quadrático)

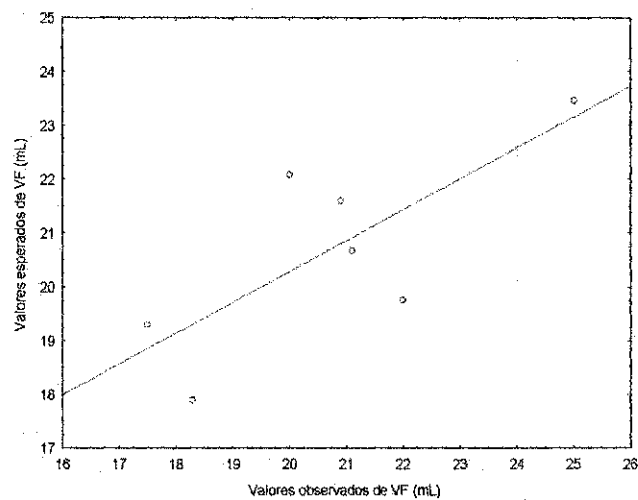
Figura 4.9 – Ajuste dos Modelos Linear para os valores de VA e VP e Modelo Quadrático para valores de VF, para as composições binárias de argilas, aditivadas com 75 meq de solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , por meio do Processo 1.



(a) VA (Modelo Linear)



(b) VP (Modelo Linear)



(b) VF (Modelo Linear)

Figura 4.10 – Ajuste dos Modelos Linear para os valores de VA, VP e VF, para as composições binárias de argilas, aditivadas com 75 meq de solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , por meio do Processo 2.

### 4.3.1 – Validação dos Modelos

Com o objetivo de validar os modelos e os resultados obtidos com a resolução das equações 1, 2, 3, 4, 5 e 6, sendo 1, 2 e 3 para o Processo 1, e 4, 5 e 6, para o Processo 2, foram selecionadas duas novas composições (20% Bofe + 80% Verde-Lodo) e (80% Bofe + 20% Verde-Lodo) tratadas com 75 meq de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ / 100g de argila seca como mostra a Tabela 4.10. Nesta tabela também observam-se os valores experimentais de VA, VP e VF para os Processos 1 e 2, bem como os valores preditos pelos modelos.

Tabela 4.10 - Composição das misturas de teste e respectivos valores medidos e previstos de VA e VP.

Composições			Processo 1			Processo 2		
Binárias (Teste)	Bofe (%)	Verde- Lodo (%)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
1	20	80	12,5	4,0	21,0	14,5	3,0	20,6
2	80	20	9,7	5,0	24,2	10,7	4,5	19,6
3*	20	80	13,3	3,2	22,9	14,5	3,2	19,0
4*	80	20	10,3	4,3	20,0	9,6	4,4	22,0

(\*) - Valores preditos pelo modelo.

As medidas experimentais dos valores de VA, VP e VF encontram-se bastante próximas da estimativa calculada pelo modelo correspondente. Para VF, observou-se uma pequena variabilidade entre os valores preditos e os valores observados experimentalmente, confirmando o comportamento observado através da análise de variância do modelo ajustado a esta variável.

Em resumo, o estudo da análise estatística foi baseado em uma análise conjunta das variáveis VA, VP e VF, as melhores propriedades reológicas foram obtidas quando tínhamos baixas concentrações de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (75meq). Por este motivo foi escolhido este teor para que fosse feita a análise estatística para os Processos 1 e 2. Porém, ainda foi observado que propriedades reológicas satisfatórias podem ser obtidas quando aditivamos as composições em teores variados de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , como por exemplo as composições (33,3% Bofe + 66,7% Verde-Lodo) sendo 125 meq (Bofe) + 75meq (Verde-Lodo) de

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ / 100g de argila seca, e (20% Bofe + 80% Verde-Lodo) sendo 75 meq (Bofe) + 150meq (Verde-Lodo) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ / 100g de argila seca.

De maneira geral, os resultados da análise estatística foram bastante significativos, visto que, os valores experimentais encontrados para as propriedades reológicas VA, VP e VF, quando validados aos modelos encontram-se próximos do estimado pelo software (Statistics 6.0).

---

## Capítulo 5

### Conclusões

#### 5.1 – Conclusões Parciais

##### 5.1.1 – Ensaio de Caracterização

As amostras naturais Bofe e Verde-lodo apresentam composição química típica de argilas bentoníticas, com teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  característico das argilas do Município de Boa Vista - PB, sendo compostas mineralogicamente por argilominerais do grupo da esmectita, provavelmente montmoriloníticos ou membros da série nontronita-beidelita, na forma dioctaédrica. As amostras apresentaram termogramas e difratogramas com comportamento bastante semelhantes, com picos característicos das argilas bentoníticas, com indicativo da presença de argilominerais montmoriloníticos.

##### 5.1.2 – Comportamento Reológico

De acordo com os resultados obtidos por meio do estudo reológico das dispersões das argilas naturais e das composições binárias tratadas com solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , concluiu-se que:

- i) após tratamento com solução concentrada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , as argilas naturais transformam-se parcialmente em sódicas com propriedades reológicas que não satisfazem as especificações da Petrobras (1998) para uso em fluidos de perfuração a base de água, e dependendo do tipo de argila, obtêm-se sistemas com diferentes graus de floculação;
- ii) a argila Bofe em todos os teores de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  estudados apresentou-se no estado parcialmente defloculado;
- iii) a argila Verde-Lodo em todos os teores de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  estudados, apresentou-se no estado floculado-gel;

- iv) o tipo de Processo de aditivação a ser utilizado tem influência direta nas propriedades reológicas, de forma que as melhores propriedades reológicas (VA, VP e VF) foram obtidas utilizando o Processo 3;
- v) algumas composições binárias das argilas Bofe e Verde-Lodo aditivadas apenas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  utilizando os Processos 1 e 3 possibilitaram a obtenção de propriedades reológicas com resultados bastante próximos as especificações Petrobras (1998) ;
- vi) o aumento nos teores de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , para a argila Bofe tende a diminuir valores de VA , enquanto para a argila Verde-lodo tende a diminuir valores de VP, evidenciando o estado floculado-gel característico desta argila e
- vii) quando a fração mássica de argila no sistema é superior a 33,3%, todo o sistema tende a apresentar as mesmas características reológicas da argila que se encontra em maior quantidade tratada apenas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### 5.1.3 – Análise Estatística

A utilização do delineamento de misturas, com o objetivo de modelar matematicamente as variáveis VA, VP e VF de dispersões aquosas de bentonitas, mostrou-se adequada para dispersões sendo possível a obtenção de modelos matemáticos, estatisticamente significativos, que relacionam VA, VP e VF com as proporções das argilas na mistura.

Para as variáveis VA, VP e VF no Processo 1, o modelo estatisticamente significativo foi o linear, enquanto que no Processo 2, para as variáveis VA e VP o modelo estatisticamente significativo foi o linear e apenas a variável VF se enquadrou estatisticamente ao modelo quadrático.



## 5.2 – Conclusão Geral

Este trabalho objetivou o estudo de três diferentes processos de troca de cátions em misturas binárias de argilas bentoníticas, desta forma, os resultados obtidos mostraram a importância do estudo de composições binárias das argilas bentoníticas Bofe e Verde-Lodo consideradas de qualidade inferior, tratadas apenas com de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , bem como a viabilidade de obtenção de misturas utilizando diferentes processos de aditicações bastante próximas as especificações da Petrobras (1998), para uso em fluidos de perfuração à base de água.

---

## Capítulo 6

### Referências Bibliográficas

- ALDERMAN, N.J., *The Rheological Properties of Water-Based Drilling Fluids*, The Royal Society of Chemical Conference, Proceedings of the 3th International Symposium Chemical in Oil Industry, p.33-49, 1998.
- ALEXANDRE, J., TOLEDO, R., SABOYA, F. e PEREIRA, M., *Aplicação do Planejamento em Rede Simplex para Análise de Matéria-prima em Cerâmicas Vermelhas.*, Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, S.P., Junho de 2000, p. 50301.
- AMORIM, L.V., *Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia e da Durabilidade de Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo*, Tese de Doutorado em Engenharia de Processos CCT/UFPB, Dezembro de 2003.
- AMORIM, L. V.; PEREIRA, E., *Bentonitas da Paraíba: A exaustão de uma riqueza brasileira*. ABAS Informa, São Paulo, v. 147, p. 16-17, 31 mar. 2004.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.E., BRUNS, R.E., *Planejamento e Otimização de Experimentos*, 2º edição, São Paulo: Editora Unicamp, 1996.
- BERNARDIM, A.M., PEREIRA, F.R, RIELLA, H.G., *Formulação Cerâmica Usando Delineamento Fatorial 2<sup>K</sup>*, Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, S.P., Junho de 2000, p. 19601.
- BRINDLEY, G.W., *Structural Mineralogy of Clays*, Clays and Clays Technology Bulletin 169, 53 (1955).

- BROW, G., *The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clays Minerals*, Mineralogy Society, Londres, 1961.
- CAENN, R. & Chillingar, G.V., *Drillings Fluids: State of Art*, Journal of Petroleum Science and Engineering 14, 221-230 (1996).
- CAMPOS, L.F.A., *Reologia de Misturas de Esmectitas Tratadas com Aditivos Primários e Secundários para Obtenção de Fluidos de Perfuração*, Plano de Tese, Doutorado em Engenharia de Processos, CCT/UFMG, Campina Grande, PB, 2003. Orientador: Prof Dr. Heber Carlos Ferreira.
- CORNELL, J.A., *Experiments with Mixtures-Designs, Models, and the Analysis of Mixtures Data*, 2nd edition, New York: Wiley, 1990.
- DANTAS, A., *Contatos Verbais*, Produtor da Região., 2004.
- DARLEY, H.C.H & GRAY, G.R., *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, Fifth Edition, Gulf Publishing Company, 1988.
- GETLIFF, J. & OLIVER, J., *Fluido de Perfuração: a Força Vital do Poço*, Disponível em < [www.slb.com/seed/pt/watch/mud/char.htm](http://www.slb.com/seed/pt/watch/mud/char.htm) > Acessado em dezembro de 2002.
- GOMES, C. M., *Avaliação do Comportamento Reológico de Suspensões Cerâmicas Triaxiais Utilizando Abordagem do Delineamento de Misturas*, Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais CCT/DEMa/UFSC, 2004.
- GRIM, R.E. & NÜVEM, N., *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978.

- LAGALY, G & ZIESMER, S., *Colloid Chemistry of Clay Minerals: The Coagulation of Montmorillonite Dispersions*, Advances in Colloid and Interface Science, 2002.
- LIRA, H.L., *Modificações de Propriedades Reológicas de Esmeclíticas Sódicas por Tratamento Térmico*, Dissertação de Mestrado – DEQ/UFPB, Campina Grande, PB, 1988. Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira.
- LUMMUS, J.L. e AZAR, J.J., *Drilling Fluids Optimization A practical field approach*, PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1986.
- MOONEY, R.W., KEENAN, A.G & WOOD, L.A., *Journal American Chemical Society* 74, 1371 (1952).
- OLIVEIRA, M.L., *Bentonita*, Disponível em [www.dnpm.org.br](http://www.dnpm.org.br), acessado em 29 de março de 2005.
- PETROBRAS, *Argila Ativada para Água Doce*, Especificação, EE-78, 1968.
- PETROBRAS, *Viscosificante para Fluido de Perfuração a Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo*, Especificação, N-2604 (1998).
- PETROBRAS, *Ensaio de Viscosificante para Fluidos de Perfuração Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo*, Método, N-2605, 1998a.
- SCHABBACH, L.M., OLIVEIRA, A.P.N., FREDEL, M.C., HOTZA, D., *American Ceramic Society Bulletin*, v.82, p.47-50, 2003.
- SOUZA SANTOS, P., *Estudo Tecnológico de Argilas Montmoriloníticas do Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande- PB*, Tese de Livre Docência, DEQ, EPUSP, São Paulo, 1968.

- SOUZA SANTOS, P., *Estudo Tecnológico de Argilas Montmoriloníticas do Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande, Paraíba*, Tese de Doutorado, DEQ, EPUSP, São Paulo, 1976.
- SOUZA SANTOS, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol.1, 2ª Edição, Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1989.
- SOUZA SANTOS, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol.2, 2ª Edição, Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1992.
- TRINDADE, M.H.A., Bentonita, disponível em [www.dnrm.org.br](http://www.dnrm.org.br), acessado em 20 de setembro de 2001.
- VALENZUELA DÍAZ, F.R., *Zeólitas e Argilas na Indústria do Petróleo*, Curso promovido pela Pós-graduação em Engenharia Química/CCT/UFCCG, Campina Grande, março, 2003.
- VALENZUELA DÍAZ, F.R., SOUZA SANTOS, P. & FERREIRA, H.C., *Estudos, em Escala de Laboratório, Visando Corrigir a Viscosidade Plástica Dilatante de Esmeclita de Cor Verde-lodo, de Lages, Boa Vista, Campina Grande, Paraíba*, *Cerâmica* 32 (203), 319 (1986).
- VIANA, J.D., *Dimensionamento de Misturas de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, PB Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo*. Relatório Final PIBIC/CNPQ. Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira (2004).
- ZANDONADI, A.R., *Estudos Tecnológicos de Argilas Montmoriloníticas Brasileiras*, Tese de Doutorado, IQ, USP, São Paulo, 1972. Orientador: Prof. Dr. Pêrsio de Souza Santos.

## **Capítulo 7**

---

# **Sugestões Para Trabalhos Futuros**

Abaixo, encontram-se relacionadas algumas perspectivas de estudos futuros, que se dispõem como extensão deste trabalho de dissertação.

1 - Estudo de diferentes processos de troca de cátions em composições ternárias de argilas bentoníticas.

2- Estudo de diferentes aditivos poliméricos visando a otimização das propriedades reológicas dos fluidos preparados com composições binárias das argilas Bofe e Verde-lodo.

3- Influência do aquecimento na troca de cátions em composições binárias de argilas bentoníticas.