



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA



# **CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E TECNOLÓGICA DE UM DEPÓSITO ARGILOSO NA REGIÃO DE CUBATI (PB)**

Dayse Mirella Oliveira Timóteo

Rio de Janeiro  
2012

Dayse Mirella Oliveira Timóteo

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E TECNOLÓGICA  
DE UM DEPÓSITO ARGILOSO NA REGIÃO DE CUBATI (PB)**

Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Geologia da  
Universidade Federal do Rio  
de Janeiro (UFRJ) como  
requisito para obtenção do título  
de Mestre.

**Área de Concentração: Geologia de Engenharia e Ambiental**

**Orientadores: Helena Polivanov  
Luiz Carlos Bertolino**

**Rio de Janeiro  
2012**

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E TECNOLÓGICA DE UM  
DEPÓSITO ARGILOSO NA REGIÃO DE CUBATI (PB)**

Dayse Mirella Oliveira Timóteo

Dissertação submetida ao Departamento de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Mestre.

Aprovada em: \_\_\_\_\_

Banca examinadora:

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Claudio Limeira Mello, IGEO-UFRJ

\_\_\_\_\_  
Dr<sup>a</sup>. Sílvia Cristina Alves França, CETEM-MCTI

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rafael Sathler, IGEO-UFRJ

## FICHA CATALOGRÁFICA

Timóteo, Dayse Mirella Oliveira.

Caracterização Mineralógica e Tecnológica de um Depósito Argiloso na Região de Cubati (PB). Rio de Janeiro: UFRJ, 2012. 112 p. Orientadores: Helena Polivanov, Luiz Carlos Bertolino. Dissertação: UFRJ/Programa de Pós-graduação em Geologia, 2012.

1. Argila. 2. Mineralogia. 3. Caracterização Tecnológica.

## MENSAGEM

Morre lentamente quem não viaja,  
Quem não lê,  
Quem não ouve música,  
Quem destrói o seu amor-próprio,  
Quem não se deixa ajudar.

Morre lentamente quem se transforma escravo do hábito,  
Repetindo todos os dias o mesmo trajeto,  
Quem não arrisca vestir uma cor nova,  
não conversa com quem não conhece.

Morre lentamente quem evita uma paixão,  
Quem prefere o “preto no branco”  
E os “pontos nos is” a um turbilhão de emoções indomáveis,  
Justamente as que resgatam brilho nos olhos,  
Sorrisos e soluços, coração aos tropeços, sentimentos.

Morre lentamente quem não vira a mesa quando está infeliz no trabalho,  
Quem não arrisca o certo pelo incerto atrás de um sonho,  
Quem não se permite,  
Uma vez na vida, fugir dos conselhos sensatos.

Morre lentamente quem passa os dias queixando-se da má sorte ou da chuva incessante,  
Desistindo de um projeto antes de iniciá-lo,  
não perguntando sobre um assunto que desconhece  
E não respondendo quando lhe indagam o que sabe.

Evitemos a morte em doses suaves,  
Recordando sempre que estar vivo exige um esforço muito maior do que o  
Simples ato de respirar.  
Estejamos vivos, então!

Texto alterado de autoria:

*Pablo Neruda*

## DEDICATÓRIA

*Por meus pais, à minha tia (in memoriam),  
Por meu irmão e ao meu amor,  
o meu agradecimento eterno. Amo vocês.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por ser meu guia nos momentos de contentamento e dificuldades, por me dá forças para continuar caminhando.

Ao Departamento de Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro pela estrutura dos laboratórios e equipamentos para o desenvolvimento da pesquisa e ainda pelo financiamento de alguns materiais necessários para a estruturação da mesma.

A CAPES pela concessão da bolsa a nível mestrado através do programa de Pós-graduação do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infraestrutura concedida para as análises das amostras e dos equipamentos de DRX, MEV, DTA/TG, entre outras análises.

À Fazenda Campos Novos e a Roberto Gama pelo fornecimento das amostras.

Aos meus pais pelo alicerce que me deram, por todo incentivo e paciência nos momentos mais adversos, além das palavras de conforto nos momentos certos.

Ao meu irmão pelo companheirismo que mesmo distante sempre esteve presente, as audições nos momentos mais adversos e pelas brigas que nos fazem evoluir e defender os nossos pontos de vista.

À minha avó por toda paciência e por acreditar em mim.

A toda minha família pelo apoio e a presença inigualável de cada um, que compartilhamos dos mesmos laços, embora tenhamos pensamentos distintos.

À minha orientadora, Professora Helena Polivanov, pela orientação, pelo acompanhamento contínuo em minha jornada profissional. Agradeço o acolhimento dentro da pesquisa pedológica e mineralógica, bem como, o estímulo dado nos momentos complexos.

Ao meu orientador Professor Luiz Carlos Bertolino por toda força concedida para a execução dessa pesquisa. Pela assistência nas análises laboratoriais e pelos inúmeros momentos de ensinamentos.

Aos meus amigos Diana Rodrigues, Patrícia D'Almeida, Thiago Teles e Rafael Sathler, pelos auxílios nas práticas laboratoriais e pelo suporte nas ocasiões mais antagônicas e ainda, pelos diversos empréstimos auriculares, obrigada por tudo.

Às bolsistas, Karina Estevez e Camila Roland, pelo fundamental apoio na elaboração de determinadas etapas da pesquisa.

Aos técnicos do Laboratório da Caracterização Tecnológica e colegas de trabalho, Antonieta Middea e Josimar, pela paciência para examinar as amostras pertinentes à caracterização mineralógica e pela amizade iniciada através da pesquisa.

A todos que diretamente e indiretamente contribuíram para a minha constante formação profissional.

Grata a todos!

## RESUMO

TIMÓTEO, Dayse Mirella Oliveira. **Caracterização mineralógica e tecnológica de um depósito argiloso na região de Cubati (PB)**. Rio de Janeiro, 2012. Mestrado em Geologia – Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

Orientador: Helena Polivanov

Orientador: Luiz Carlos Bertolino

O Estado da Paraíba possui depósitos de argilas utilizados comercialmente para uma vasta gama de setores industriais, particularmente na preparação de fluidos de perfuração de poços de petróleo e de água. No entanto, esses depósitos estão se esgotando após dezenas de anos de exploração. As maiores e as mais importantes jazidas de argilas encontram-se nos municípios de Boa Vista, Cubati e Pedra Lavrada. Este trabalho tem por objetivo caracterizar física, mineralógica e tecnologicamente um depósito de argila do município de Cubati, PB. Essas argilas são materiais constituídos por um ou mais argilominerais esmectíticos, cujas estruturas cristalinas admitem a adsorção de cátions e ânions, atribuindo propriedades peculiares, e alguns minerais acessórios como quartzos, micas e feldspatos. Para a realização da pesquisa, foram avaliadas quatro amostras (FCN-AR1, FCN-AR2, FCN-AR3 e FCN-AR4) de um mesmo depósito localizado na Fazenda Campos Novos, utilizando principalmente difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), mapeamento da composição química dos grãos, análise granulométrica a laser (Malvern), análises termogravimétricas (DTA/TG), fluorescência de raios X (FRX) e espectroscopia Mössbauer. A ativação dos materiais para o uso de viscosificantes como fluidos de perfuração foi realizada com barrilha ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) em concentrações variando de 1% a 5%, visando a modificação das argilas de cálcicas para sódicas, para determinar as viscosidades plástica e aparente e volumes do filtrado API, foram utilizadas as normas N-2406 B e N-2506 B Petrobras. A partir das análises dos resultados foi possível avaliar que as amostras apresentam alta concentração de argila e que o principal constituinte da mineralogia é a esmectita. Devido à presença de areia e impurezas, as amostras FCN-AR1, FCN-AR2 e FCN-AR3 não atingiram os parâmetros estabelecidos pelas normas da Petrobras. Entretanto, a amostra FCN-AR4 obteve os resultados mais próximos aos exigidos pela norma por ter maior grau de pureza e concentração no tamanho argila.

Palavras-chave: Argila, Mineralogia, Caracterização Tecnológica.



## ***ABSTRACT***

TIMÓTEO, Dayse Mirella Oliveira. Mineralogical and technological characterization of a clay deposit in the region of Cubati (PB). Rio de Janeiro, 2012. Masters in Geology – Graduate Program in Geology, Institute of Geosciences, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

Advisors: Helena Polivanov

Luiz Carlos Bertolino

In the State of Paraíba, clay deposits are used commercially for a wide range of industries, particularly in preparation of drilling fluids for oil and water wells. However, after decades of exploitation, these deposits are getting depleted. The largest and most important clay deposits are found in the municipalities of Boa Vista and Pedra Lavrada. This study aims the physical, mineralogical and technological characterization of bentonite clay is deposits from Cubati. These clays consist of one or more smectite clays, and accessory minerals, such as quartz, micas and feldspar. Their crystal structure admits the adsorption of cations and anions, giving them peculiar properties. For the study, four samples (FCN-AR1, FCN-AR2, FCN-AR3 and FCN-AR4) from the same deposit located on the Campos Novos farm were evaluated by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), mapping the chemical composition of grain, size analysis laser (Malvern), thermogravimetric analysis (DTA/TG), X-ray fluorescence (XRF) and Mössbauer spectroscopy. The activation of the materials, for use as drilling fluids, was carried out with soda ash ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), in concentrations ranging from 1% to 5%, in order to turn calcium clays into sodium clays, for determining apparent and plastic viscosities, and API filtrate volume, according to the Petrobras standarts N-2406 B and N-2506 B. From the analysis of results was possible to evaluate the samples that have a high concentration of clay and its main mineral constituent is smectite. Due to the presence of sand and impurities, the samples FCN-AR1, FCN-AR2 and FCN-AR3 did not meet the parameters set by Petrobras standards. However, the sample FCN-AR4 obtained the closest results to that required, due to its high purity and concentration in size clay.

Keywords: Clay, Mineralogy, Technological Characterization.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>12</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>13</b>
<b><i>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO .....</i></b>	<b>16</b>
<b><i>CAPÍTULO 2: OBJETIVOS .....</i></b>	<b>18</b>
2.1 GERAL .....	18
2.2 ESPECÍFICOS.....	18
<b><i>CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....</i></b>	<b>19</b>
3.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA.....	19
3.2 CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS .....	20
3.3 GEOMORFOLOGIA .....	23
3.4 SOLOS.....	23
3.5 HIDROGRAFIA .....	24
3.6 ASPECTOS CLIMÁTICOS .....	24
3.7 ASPECTOS VEGETACIONAIS.....	24
3.8 USO E OCUPAÇÃO DO SOLO.....	24
<b><i>CAPÍTULO 4: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</i></b>	<b>25</b>
4.1 MINERALOGIA DAS ARGILAS .....	25
4.2 TECNOLOGIA DAS ARGILAS .....	31
4.3 ARGILAS DE WYOMING (EUA) E DE BOA VISTA (PARAÍBA) .....	36
<b><i>CAPÍTULO 5: MATERIAIS E MÉTODOS .....</i></b>	<b>40</b>
5.1 IDENTIFICAÇÃO DAS CAMADAS E COLETA DAS AMOSTRAS.....	40
5.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	41
5.3 OBTENÇÃO DA FRAÇÃO PARA ANÁLISE EM LUPA BINOCULAR.....	42
5.4 AQUISIÇÃO DAS FRAÇÕES PARA ANÁLISE DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....	42
5.5 ELIMINAÇÃO DE AGENTES AGLUTINANTES DAS AMOSTRAS .....	42
5.6 CONFECÇÃO DAS LÂMINAS .....	43
5.7 ANÁLISE POR LUPA BINOCULAR.....	43
5.8 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA .....	43
5.9 RELAÇÃO SILTE/ARGILA.....	43
5.10 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA A LASER (MALVERN).....	44
5.11 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	44
5.12 DETERMINAÇÃO DE PH EM ÁGUA E EM KCL.....	44
5.13 CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (T) .....	45
5.14 ATAQUE SULFÚRICO .....	45
5.15 VALORES DE KI E KR.....	45

5.16 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA.....	45
5.16.1 Difratometria de Raios X (DRX).....	45
5.16.2 Análise Química Total (FRX).....	46
5.16.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
5.16.4 Mapeamento da composição química dos grãos.....	46
5.16.5 Análise Térmica.....	47
5.16.6 Espectroscopia Mössbauer.....	47
5.17 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA.....	48
5.17.1 Ensaios de Ativação.....	48
5.17.2 Ensaios de Viscosidade.....	48
5.17.3 Filtrado API.....	49
<b>CAPÍTULO 6: RESULTADOS.....</b>	<b>51</b>
6.1 ANÁLISE POR LUPA BINOCULAR.....	51
6.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	53
6.3 RELAÇÃO SILTE/ARGILA.....	54
6.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA A LASER (MALVERN).....	54
6.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	56
6.6 DETERMINAÇÃO DE PH EM ÁGUA E EM KCL.....	57
6.7 CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (T).....	57
6.8 ATAQUE SULFÚRICO.....	58
6.9 VALORES DE KI E KR.....	59
6.10 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA.....	60
6.10.1 Difratometria de Raios X (DRX).....	60
6.10.2 Análise Química Total (FRX).....	64
6.10.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	67
6.10.4 Mapeamento da composição química dos grãos.....	77
6.10.5 Análise Térmica.....	80
6.10.6 Espectroscopia Mössbauer.....	84
6.11 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA.....	85
6.11.1 Viscosidades Plástica/Aparente e Volume do Filtrado API.....	85
<b>CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES.....</b>	<b>92</b>
<b>CAPÍTULO 8: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>93</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>94</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>103</b>
<b>ANEXO 1: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS AMOSTRAS.....</b>	<b>109</b>
<b>ANEXO 2: DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DE PARTÍCULAS (MALVERN).....</b>	<b>111</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela I. Requisitos para utilização da argila ativada como viscosificante (PETROBRAS N-2604, 1998 <i>apud</i> TONNESEN, 2010).....	35
Tabela II. Faixas de pH do solo (SBCS, 2009).....	44
Tabela III. Composição Granulométrica (%).....	53
Tabela IV. Composição da fração Areia (%).....	53
Tabela V. Resultados da determinação silte/argila.....	54
Tabela VI. Determinação da área de superfície específica das amostras.....	54
Tabela VII. Características morfológicas das amostras do perfil de Cubati.....	56
Tabela VIII. Resultados da determinação do pH das amostras em H <sub>2</sub> O e KCl.....	57
Tabela IX. Valor T corrigido da TFSA para fração argila.....	58
Tabela X. Resultados do Ataque Sulfúrico (g/kg).....	59
Tabela XI. Resultados dos coeficientes (K <sub>i</sub> e K <sub>r</sub> ).....	59
Tabela XII. Resultados das análises químicas totais das amostras brutas (% em peso).....	66
Tabela XIII. Resultados das análises químicas totais da fração <0,020 mm (% em peso).....	66
Tabela XIV. Resultados das viscosidades plástica/aparente e volumes do filtrado API da amostra FCN-AR1 bruta de 1% a 5% de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , nos tempos de 24h, 48h, 72h e 96h.....	88
Tabela XV. Resultados das viscosidades plástica/aparente e volumes do filtrado API da amostra FCN-AR2 bruta de 1% a 5% de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , nos tempos de 24h, 48h, 72h e 96h.....	89
Tabela XVI. Resultados das viscosidades plástica/aparente e volumes do filtrado API da amostra FCN-AR3 bruta de 1% a 5% de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , nos tempos de 24h, 48h, 72h e 96h.....	90
Tabela XVII. Resultados das viscosidades plástica/aparente e volumes do filtrado API da amostra FCN-AR4 bruta de 1% a 5% de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , nos tempos de 24h, 48h, 72h e 96h.....	91

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização do município de Cubati na Paraíba, (Pedra Lavrada, Lat: 6°45'5.62"S; Long: 36°28'14.25"O, Cubati, Lat: 6°52'5.40"S; Long: 36°20'29.40"O). Fonte: Google Earth. Acesso: 07 de abril de 2012. ....	19
Figura 2: Mapa litoestratigráfico do município de Cubati (CPRM, 2005).....	20
Figura 3: Mapa pedológico de Cubati – PB (BRASIL, 1972).....	23
Figura 4: Representação do modelo estrutural da caulinita (GRIM, 1962).....	29
Figura 5: Modelo estrutural da esmectita (DANA, 1983).....	29
Figura 6: Modelo estrutural da ilita. (Fonte: <a href="http://pt.scribd.com/doc/60167308/Solo-limite-Liquidez-e-Plasticidade">http://pt.scribd.com/doc/60167308/Solo-limite-Liquidez-e-Plasticidade</a> ).....	30
Figura 7: Visão geral do perfil (a), sequência argilosa estudada com as respectivas camadas (b), camada de calcita entre os horizontes FCN-AR3 e FCN-AR4 (c). ....	40
Figura 8: Preparação da pilha cônica para o quarteamento da amostra.....	41
Figura 9: Agitação da suspensão nas provetas para coleta da fração argila. ....	42
Figura 10: Experimento para retirada dos sais solúveis e matéria orgânica da fração argila das amostras. ....	43
Figura 11: Ativação das amostras com Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . ....	48
Figura 12: Preparação das suspensões no agitador (a), Viscosímetro FANN modelo 35A (b). ....	49
Figura 13: Filtro-prensa e cilindro de nitrogênio.....	50
Figura 14: Microimagens dos minerais contidos na fração > 0,053 mm da amostra FCN-AR1: Qtz: quartzo (a), minerais de quartzo, quartzo com intrusões, OM: óxido de manganês, F: feldspato, FA: feldspato alterado, Ep.: epidoto (b) e Qtzi: quartzo com inclusões (c).....	51
Figura 15: Microimagens dos minerais contidos na fração > 0,053 mm da amostra FCN-AR2: quartzo (a), minerais de quartzo, óxido de manganês, feldspato, feldspato alterado, epidoto (b) e quartzo com inclusões (c). ....	52
Figura 16: Microimagens dos minerais contidos na fração > 0,053 mm da amostra FCN-AR3: quartzo, óxido de manganês e feldspato (a), minerais de quartzo, óxido de manganês, feldspato, feldspato alterado, epidoto (b), quartzo com inclusões (c). ....	52
Figura 17: Microimagens dos minerais contidos na fração > 0,053 mm da amostra FCN-AR4: quartzo, óxidos de manganês e aglomerados de argilominerais (a) e grãos de quartzo e aglomerados de argilominerais (b).52	
Figura 18: Curva de distribuição volumétrica de tamanho de partícula da fração silte e argila da FCN-AR1.5	
Figura 19: Curva de distribuição volumétrica de tamanho de partícula da fração silte e argila da FCN-AR2.5	
Figura 20: Curva de distribuição volumétrica de tamanho de partícula da fração silte e argila da FCN-AR3.5	
Figura 21: Curva de distribuição volumétrica de tamanho de partícula da fração silte e argila da FCN-AR4.5	
Figura 22: Difratogramas de raios X da amostra FCN-AR1 natural, glicolada e aquecida, ....	61
Figura 23: Difratogramas de raios X da amostra FCN-AR2 natural, glicolada e aquecida, ....	62

Figura 24: Difractogramas de raios X da amostra FCN-AR3 natural, glicolada e aquecida. ....	62
Figura 25: Difractogramas de raios X da amostra FCN-AR4 natural, glicolada e aquecida. ....	63
Figura 26: Difractograma de raios X da amostra FCN - N1 referente à subcamada encontrada entre os horizontes FCN-AR2 e FCN-AR3. Co K $\alpha$ (40 kV/40 mA). ....	64
Figura 27: Microimagens da amostra FCN-AR1 Bruta (a), em destaque a partícula contendo Ba na sua composição (b). Elétrons retroespalhados. ....	68
Figura 28: EDS da fase clara da microimagem 27 (b) da FCN-AR1. ....	68
Figura 29: Microimagens da amostra FCN-AR2 bruta (a), morfologia do aglomerado do argilomineral (b). Elétrons retroespalhados. ....	69
Figura 30: EDS da fase clara da microimagem 29 (b) da FCN-AR2. ....	69
Figura 31: Microimagens da amostra FCN-AR3 bruta (a), morfologia da partícula do contaminante (b). Elétrons retroespalhados. ....	70
Figura 32: EDS da fase clara da microimagem 31 (b) da FCN-AR3. ....	70
Figura 33: Microimagens da amostra FCN-AR4 bruta (a), com destaque a partícula contendo Ba na sua composição química (b). Elétrons retroespalhados. ....	71
Figura 34: EDS da fase clara da microimagem 33 (b) da FCN-AR4. ....	71
Figura 35: Microimagens da amostra FCN-AR1 com granulometria abaixo de 0,020 mm (a), com destaque a partícula contendo Ba na sua composição química (b). Elétrons retroespalhados. ....	72
Figura 36: EDS da fase clara da microimagem 35 (b) da FCN-AR1 com a granulometria abaixo de 0,020 mm. ....	72
Figura 37: Microimagens da amostra FCN-AR2 com granulometria abaixo de 0,020 mm (a), enfatizando a morfologia da partícula de argilominerais (b). Elétrons retroespalhados. ....	73
Figura 38: EDS da fase clara da microimagem 37 (b) da FCN-AR2 com a granulometria abaixo de 0,020 mm. ....	73
Figura 39: Microimagens da amostra FCN-AR3 com granulometria abaixo de 0,020 mm (a), aglomerado de argilominerais (b). Elétrons retroespalhados. ....	74
Figura 40: EDS da fase clara da microimagem 39 (b) da FCN-AR3 com a granulometria abaixo de 0,020 mm. ....	74
Figura 41: Microimagens da amostra FCN-AR4 com granulometria abaixo de 0,020 mm (a), aglomerado de argilominerais contendo ferro (b). Elétrons retroespalhados. ....	75
Figura 42: EDS da fase clara da microimagem 41 (b) da FCN-AR4 com a granulometria abaixo de 0,020 mm. ....	75
Figura 43: Microimagens da amostra FCN-N1 (a), destaque da morfologia da calcita (b) e (c). Elétrons secundários. ....	76
Figura 44: EDS da partícula clara da microimagem 43 (c) da FCN - N1. ....	76

Figura 45: Microimagens do MEV (1a e 2a) e Mapa por raios-X da composição química das partículas previamente selecionadas da amostra FCN-AR1 bruta (1b e 2b). Elétrons retroespalhados. ....	78
Figura 46: EDS do aglomerado de argilomineral da microimagem (2b) da FCN-AR1. ....	78
Figura 47: Microimagens do MEV (a) e Mapa por raios X da composição química das partículas previamente selecionadas da amostra FCN-AR2 bruta (b). Elétrons retroespalhados.....	79
Figura 48: Microimagens do MEV (a) e Mapa por raios-X da composição química das partículas previamente selecionadas da amostra FCN-AR3 bruta (b). Elétrons retroespalhados.....	80
Figura 49: EDS do aglomerado de argilomineral da microimagem (b) da FCN-AR3. ....	80
Figura 50: Curvas de DTG {--}, ATG {--}, DTA {--} da fração < 0,020 mm da amostra FCN-AR1.....	82
Figura 51: Curvas de DTG {--}, ATG {--}, DTA {--} da fração < 0,020 mm da amostra FCN-AR2.....	83
Figura 52: Curvas de DTG {--}, ATG {--}, DTA {--} da fração < 0,020mm da amostra FCN-AR3.....	83
Figura 53: Curvas de DTG {--}, ATG {--}, DTA {--} da fração < 0,020mm da amostra FCN-AR4.....	84
Figura 54: Espectros Mössbauer <sup>57</sup> Fe das amostras brutas.....	85

## **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO**

Segundo BATISTA *et al.* (2009) as argilas esmectíticas são materiais constituídos por um ou mais argilominerais e alguns minerais acessórios, principalmente, quartzos, micas e feldspatos. Ainda segundo os autores, esses argilominerais são trifórmicos, di ou trioctaédricos, podendo apresentar substituição isomórfica do Si por Al e nas posições octaédricas o cátion pode ser o Al, Mg, Fe, entre outros.

Comercial e tecnologicamente estas argilas são conhecidas como bentoníticas. Geologicamente são denominadas argilas esmectíticas e possuem uma variedade de aplicações industriais. Dentre os vários usos, destaca-se com maior visibilidade em termos econômicos a utilização em fluidos de perfuração de poços de água e de petróleo.

As argilas aprimoram as propriedades dos fluidos durante a operação de perfuração de poços, desempenhando uma ou várias funções, como: aumentar a capacidade de limpeza do poço, reduzir as infiltrações nas formações permeáveis, formar uma membrana de baixa permeabilidade, promover a estabilidade do poço e evitar ou superar perdas de circulação.

A relevância dos fluidos deve-se à lubrificação e esfriamento das brocas e hastes de perfuração, transporte para a superfície dos detritos de perfuração, vedação das paredes do poço para evitar perdas de água, manutenção da pressão adequada para evitar erupções e desmoronamentos, tornar o bombeamento fácil, não inundar a ocorrência de petróleo. Dessa forma, torna-se indispensável o uso dos fluidos na perfuração de poços.

De acordo com LUZ e OLIVEIRA (2005), além desses usos, as argilas também são utilizadas para pelletização em minérios de ferro, aglomerante de areias de moldagem usadas em fundição, no descoramento de óleos vegetais, minerais e animais, impermeabilização de bacias, *pet litter*, entre outros. Apesar da produção brasileira de argilas ser de 0,23 milhões de toneladas/ano, suas aplicações têm sido substituídas por polímeros orgânicos e o único aumento de demanda tem sido a aplicação como *pet litter*.

O Estado da Paraíba mantém-se como o principal produtor, contribuindo em 2006, com 86,5% de toda a argila produzida no País (RESENDE *et al.*, 2007). Ainda segundo o relatório do DNPM, 13 empresas atuam nesse segmento, sendo a Bentonit União do Nordeste a maior delas. As argilas utilizadas para fluidos de perfuração no país são importadas, ou tratadas em laboratório com carbonato de sódio, também conhecido como barrilha ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), para serem transformadas em argilas sódicas, viabilizando o uso para esse fim.

Um dos municípios que mais se destaca por deter depósitos de argilas esmectíticas sódio-cálcica é Boa Vista na Paraíba, de acordo com a literatura esses depósitos são de origem sedimentar. Outros municípios próximos a Boa Vista detêm depósitos de argilas, como Cubati, Pedra Lavrada e Campina Grande em condições semelhantes.

Entretanto, para viabilizar o uso como viscosificantes para fluidos na exploração e produção de petróleo, as argilas bentoníticas que não possuem características sódicas naturais precisam ser transformadas de cálcica para sódica. De acordo com CIMINELLI (2005), o emprego de métodos tecnológicos para adaptação do



comportamento funcional dos minerais industriais é uma estratégia econômica aplicada entre produtores de bens minerais dos países desenvolvidos.

Após a descoberta e os estudos sobre as argilas de Boa Vista, foi encontrada uma ocorrência de argila esmectítica na região de Cubati, próximo aos municípios paraibanos também produtores do bem mineral; entretanto, com a descoberta houve a necessidade de conhecer o material argiloso através de estudos detalhados dos aspectos físicos, mineralógicos e tecnológicos que determinem as características desses materiais, e avaliem por meio da caracterização tecnológica se o material possui capacidade de adequação para o uso como viscosificantes.

A região apresenta grande potencial econômico devido às várias ocorrências de depósitos argilosos. Assim, a relevância desta pesquisa está em desenvolver estudos sobre a caracterização das argilas localizadas na Fazenda Campos Novos no município de Cubati, através dos dados físicos, mineralógicos e tecnológicos, e com isso, pretende-se incrementar o acervo de dados sobre o local.

Outra contribuição deste trabalho é a aplicação do conhecimento científico no aprimoramento da indústria, voltado para o mercado do petróleo, pois com o uso extensivo do material que advém dessa região, as argilas esmectíticas de boa qualidade, estão se exaurindo.

Assim, os resultados obtidos através das metodologias utilizadas possibilitaram o conhecimento da composição mineralógica e das características dos argilominerais presentes nas amostras estudadas. Estas características influenciam diretamente na preparação das suspensões e nos resultados das viscosidades e volume dos filtrados API, e ainda nas propriedades reológicas, de acordo com as especificações do “American Petroleum Institute – API”. Sendo assim, a proposta de caracterização do depósito é promissora e contribuirá com informações científicas e tecnológicas sobre essa região paraibana.

## ***CAPÍTULO 2: OBJETIVOS***

### **2.1 Geral**

O objetivo geral desse trabalho foi ampliar os estudos sobre as argilas esmectíticas do município de Cubati - PB, a fim de entender as características físicas, mineralógicas e tecnológicas, das argilas dessa região. Além disso, verificar a viabilidade de utilização desse material como viscosificante na perfuração de poços de petróleo e de água.

### **2.2 Específicos**

a) Caracterizar as quatro amostras estudadas de acordo com os aspectos: físicos, mineralógicos e tecnológicos;

b) Estudar as propriedades das argilas esmectíticas do depósito na Fazenda Campos Novos, antes de efetuar os ensaios tecnológicos, a fim de compreender os resultados obtidos nesta etapa do estudo;

c) Avaliar através dos difratogramas de raios X se o material possui predomínio de argilomineral esmectítico;

d) Determinar a presença do ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) na composição das amostras através da Espectroscopia Mössbauer;

e) Investigar a proporção dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  nas amostras estudadas, através da análise química total para avaliar a necessidade de ativação das argilas;

f) Beneficiar a argila de acordo com os requisitos das normas Petrobras N-2604 B e N-2605 B visando adequá-la para o uso como viscosificantes para fluidos de perfuração de poços de petróleo e de água.

## CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

### 3.1 Localização da área

A região de Boa Vista no estado da Paraíba possui um dos maiores depósitos de argilas esmectíticas do país. Assim, a justificativa pela escolha da área foi caracterizar um novo depósito situado no município de Cubati - PB.

O município de Cubati está situado na região centro-norte do Estado, mesorregião da Borborema e microrregião Seridó Oriental Paraibano, limitando-se com os municípios de Nova Palmeira, Sossego, Seridó e com o estado do Rio Grande do Norte (Figura 1), abrangendo uma área de 391,3 km<sup>2</sup> (CPRM, 2005). Apresenta coordenadas 06°45'28" de latitude sul e 36°28'15" de longitude oeste, o acesso à cidade é feito pela BR-230 de Campina Grande no sentido oeste até a cidade de Soledade que fica distante cerca de 60 km; a partir de Soledade a distância percorrida é de 32 km em média (CPRM, 2005).

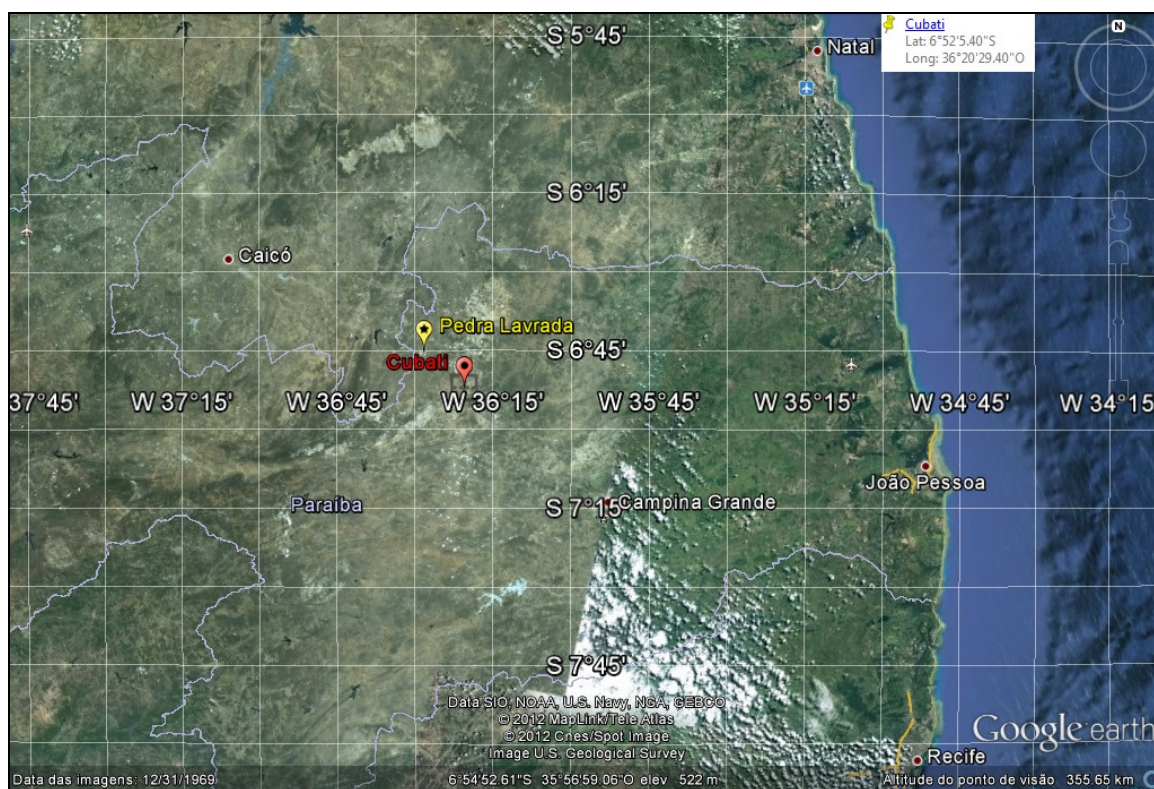


Figura 1: Localização do município de Cubati na Paraíba, (Pedra Lavrada, Lat: 6°45'5.62" S; Long: 36°28'14.25" O, Cubati, Lat: 6°52'5.40" S; Long: 36°20'29.40" O). Fonte: Google Earth. Acesso: 07 de abril de 2012.

### 3.2 Características Geológicas

Segundo dados obtidos da CPRM (2005), o arcabouço geológico presente no município de Cubati (Figura 2) é constituído pela Formação Campos Novos datando do Cenozóico, Granitóides de composição variada e Suíte calcialcalina de médio a alto potássio Itaporanga (ambos datando do Neoproterozóico) e Complexo Serrinha-Pedro Velho (de idade Paleoproterozóica).

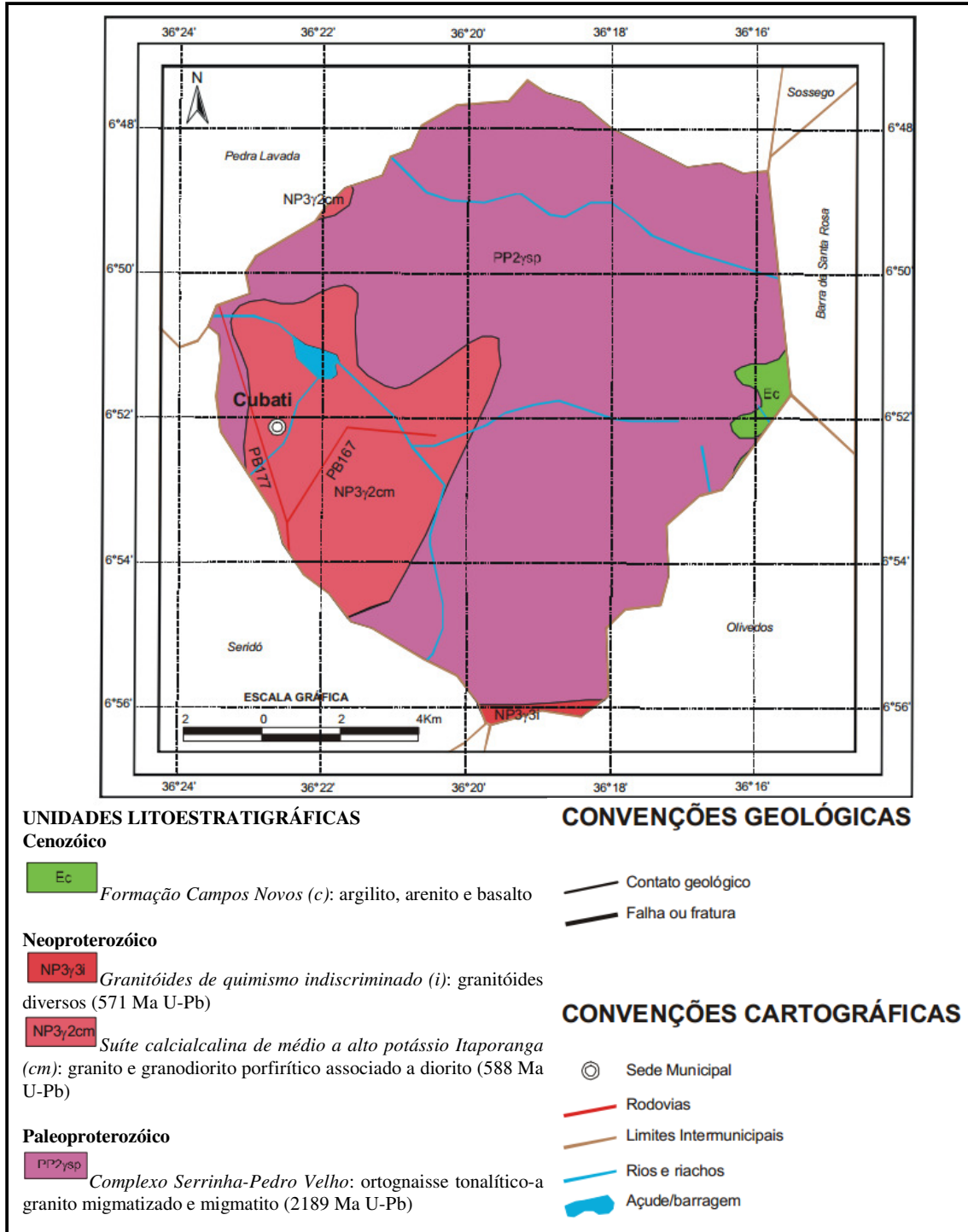


Figura 2: Mapa geológico do município de Cubati (CPRM, 2005).

A Formação Campos Novos é composta por arenitos localmente silicificados e argilitos, estes últimos explorados comercialmente por conter argilominerais do grupo das esmectitas, que ocorrem na região de Cubati, Pedra Lavrada e Boa Vista (PB), e ainda é constituída por basaltos e argila esmectítica. Nos depósitos argilosos encontrados nessa região há uma cobertura de solo argiloso que pode variar de 1 a 10 m de profundidade, as argilas ocorrem em cores variadas, e ainda, formam estratificações ou zonas uniformes (LUZ *et al.*, 2008).

Outro fato em comum é que nos dois locais ocorre associação de vulcanismo do tipo fissural composto principalmente por basaltos e olivinas, amidalóides nos quais, tem na alteração das cinzas e poeira destes derrames, a origem mais aceita das argilas em questão. A área-fonte tem contribuição de sedimentos indicativos de sentido para NW, enquanto que o conteúdo fossilífero qualificado por troncos silicificados, folhas e outras partes de vegetais reforçam o sistema deposicional e demonstram a analogia de profundidade entre os argilitos.

De acordo com a CPRM (2005) os Granitóides de composição variada são formados por biotita granito, sienito, quartzo, metagranito, granito porfiróide e microporfirítico, datando do Proterozóico (571 Ma).

A Suíte Calcialcalina de médio a alto potássio Itaporanga é constituída por granitos e granodiorito porfirítico associado à diorito, datando de cerca de 588 Ma de idade neoproterozóica (CPRM, 2005).

O complexo Serrinha - Pedro Velho é formado por ortognaisse tonalítico a granítico migmatizado e migmatito, datado do paleoproterozóico (2189 Ma) (CPRM, 2005).

De acordo com LAGES *et al.* (2008), na Paraíba há evidências de um sistema deposicional flúvio-lacustre para a sedimentação destes litotipos, tais como: laminações planoparalelas nos argilitos atestando deposição por decantação sobreposto e truncado por arenitos conglomeráticos, arenitos arcoseanos bem selecionados, subangulosos de granulação média a fina, com estratificações cruzadas tangenciais e paleocanais preenchidos por conglomerados de base e arenitos médios a grossos, erodindo os argilitos. A presença de lavas almofadas encontradas em algumas áreas atesta um regime aquoso a subaquoso para o derrame.

Existem diversas hipóteses sobre a gênese dos depósitos de esmectita, como sedimentar, por CALDASSO (1979); hidrotermal, por PINTO e PIMENTEL (1968); vulcano-sedimentar, por ENNES e SANTOS (1975), além de CALDASSO (1971) e LIRA FILHO (1973). Porém, estudos detalhados de geologia, mineralogia e química de acordo com GOPINATH *et al.* (1981 e 1988) concluem que as argilas resultam da alteração dos materiais piroclásticos de natureza turfo e lapilli provenientes do vulcanismo local. A natureza litológica do derrame indica uma atividade explosiva resultando na formação dos materiais fragmentados (vidros vulcânicos, em sua maioria), depositados em paleodepressões e ambiente lacustre, sobre o derrame escoriáceo e rochas gnáissicas, a leste e oeste respectivamente. Tais depressões, no entanto, funcionaram também como locais de acumulação dos detritos grossos com atividades orgânicas, antes do preenchimento por materiais piroclásticos. A desvitrificação dos materiais, em condições alcalinas, propiciou a formação de argilas esmectíticas.

De acordo com CALDASSO (1965) sua origem é sedimentar, tendo as argilas se formado num clima quente e úmido, originadas da acumulação dos detritos provenientes dos feldspatos e minerais de rochas cristalinas, em uma bacia restrita do tipo lacustre, confinada entre as rochas do embasamento cristalino pré-cambriano.

Além disso, CALDASSO (1965) ainda defende a ideia de que os depósitos estão relacionados a uma sequência vulcano-sedimentar contemporânea. Segundo essa hipótese, logo após o início do preenchimento das paleodepressões pelos psamitos (arenitos) basais, houve um extravasamento de lavas basálticas de composição alcalina através de um vulcanismo fissural, que foram posteriormente alterados, fornecendo o material argiloso que foi transportado e depositado sobre os psamitos basais juntamente com eventuais e pequenas contribuições de cinzas vulcânicas. Tais conclusões estão evidenciadas, segundo o autor, no fato de terem sido observadas recorrências de clásticos psamíticos e extrusão de lavas basálticas, intercaladas nos pelitos (lamitos), o que comprova a simultaneidade da sedimentação com vulcanismo basáltico.

De acordo com PINTO e PIMENTEL (1968), baseados na existência de intercalações de basalto nas argilas, na presença de crostas de silicificação capeando os depósitos e de cristobalita nas argilas, tais argilas se formaram a partir da alteração dos basaltos que os recobrem, através de fontes hidrotermais.

ENNES e SANTOS (1975) concluíram, em razão da associação das argilas com os derrames basálticos, pela atuação de processos de lixiviação e alteração a partir de soluções hidrotermais em cinzas vulcânicas que antecederam a efusão basáltica. O material seria depositado em ambiente aquoso ou subaquoso, a exemplo do que ocorre nos estados de Wyoming e Mississippi, EUA, ainda segundo os autores.

Ainda de acordo com ENNES e SANTOS (1975), os depósitos de argilas esmectíticas da Paraíba estão associados aos arenitos grossos conglomeráticos na base, gradando para arenitos finos, siltitos e argilas esmectíticas no topo, com intercalações de finas camadas na porção medial, e possivelmente no topo. No que se refere à idade de formação, foram atribuídos à alteração dos derrames basálticos que a capeiam a idade de Cretáceo superior – Terciário inferior.

Na região de Boa Vista, no estado da Paraíba, os depósitos de argilas são encontradas preenchendo pequenas bacias circulares formadas em paleodepressões isoladas no embasamento cristalino que é composto por derrames basálticos terciários e granitos e gnaiesses do pré-Cambriano (GOPINATH *et al.*, 1981, 1988).

Já os estudos detalhados de geologia, mineralogia e química apresentados por GOPINATH *et al.* (1981 e 1988), mostraram que a desvitrificação dos materiais juntamente com a liberação de grande quantidade de sílica que se encontra em forma de calcedônia na região formaram as argilas esmectíticas de Boa Vista.

### 3.3 Geomorfologia

O município de Cubati apresenta um relevo suave com mínimas ondulações, podendo ser encontradas algumas serras ou serrotes. A altitude não ultrapassa a cota 620 m, a área está inserida no Planalto da Borborema, contendo escarpas e cotas entre 700 e 800 m (CPRM, 2005).

### 3.4 Solos

Segundo dados de BRASIL (1972), por meio do levantamento exploratório e de reconhecimento dos solos da Paraíba, o município de Cubati dentro da classificação empregada possui Solonetz Solodizado, Bruno não-cálcico, Solos Litólicos eutróficos e Regossolo Distrófico na classificação de 1972 (Figura 3). Com a correlação entre as classes do sistema e a classe atual usada pela Embrapa Solos, respectivamente são categorizados na classe dos Planossolos, Luvisolos e Neossolos.

De acordo com CAMPOS e QUEIROZ (2006), o levantamento dos perfis de solos de alguns municípios do estado da Paraíba foi reclassificado, entretanto, determinados municípios ficaram sem a atualização desses perfis descritos inicialmente, como é o caso de Cubati.

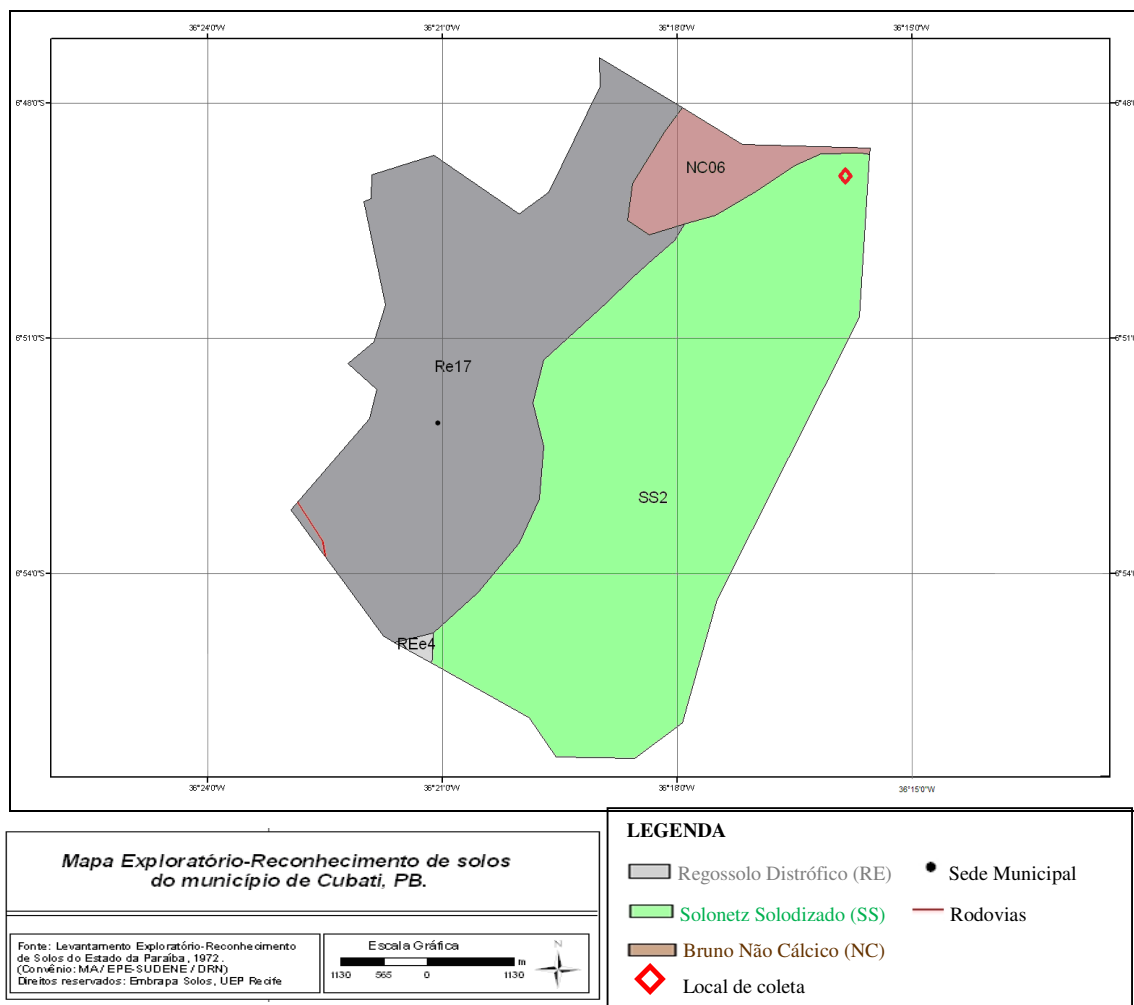


Figura 3: Mapa pedológico de Cubati – PB (BRASIL, 1972).

### **3.5 Hidrografia**

A hidrografia da mesorregião do Seridó é composta por rios intermitentes que na época chuvosa tornam-se rios caudalosos, podendo causar voçorocas pela suavidade do terreno.

O município de Cubati encontra-se sobre a bacia do Rio Piranhas, sub-bacia do rio Seridó. Possui rios perenes de pequena vazão e com baixo potencial de água subterrânea. Os riachos que cortam o município são: riachos Cubati, do Feijão e Campo Novo e mais alguns tributários (SEMARH, 1999).

### **3.6 Aspectos Climáticos**

A classificação do clima para a região, segundo Köppen, é Bsh (semi-árido quente), com ventos alísios de sudeste, com verão seco e temperatura média anual de 25°C, com período longo de estiagem de 8 a 10 meses. A média pluviométrica da região está entre 500 a 700 mm para o município de Cubati, com períodos irregulares de chuva (SEMARH, 1999).

### **3.7 Aspectos Vegetacionais**

Apresenta formação vegetacional do tipo caatinga hiperxerófila, caducifólia e subcaducifólia, de troncos retorcidos, ocorrência característica de regiões semi-áridas. Possui espécies de caráter arbustivo e é muito comum a presença de cactáceas e bromeliáceas. As espécies mais encontradas na região são jurema, marmeleiro, catingueira, juazeiro, algaroba, mandacaru e xique-xique.

### **3.8 Uso e ocupação do solo**

A área de estudo no município de Cubati é demarcada pelas atividades de mineração e a empresa atuante no local é a Campos Novos Ltda. que explora os depósitos de argilas esmectíticas.

As argilas advindas do depósito são utilizadas na indústria cerâmica, na composição de porcelanato e em mistura com outra argila para a indústria de pelotização, areia higiênica e, em alguns casos, fluidos de perfuração.



## **CAPÍTULO 4: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **4.1 MINERALOGIA DAS ARGILAS**

---

Pode-se dividir o conhecimento sobre argilominerais em dois períodos: o primeiro, de 1923 a 1968, foi marcado pelo interesse na estrutura atômica, no estudo da caracterização mineralógica e microestrutural dos argilominerais, no qual foram elucidadas características importantes, que definiram tanto a classificação quanto as propriedades desses argilominerais. Neste período, a aplicação das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região de infravermelho (IV), análise térmica diferencial (DTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram essenciais para o desenvolvimento da mineralogia das argilas (ARANHA, 2007). Nesse período, por volta de 1933, HOFMANN, ENDELL e WILM propuseram a estrutura da montmorilonita que se tornou um marco na área de estudo das argilas.

O segundo período, de 1968 a 2002, foi marcado pelo estudo da modificação superficial dos argilominerais e pela busca intensa de propriedades que permitissem o desenvolvimento de novos materiais, tais como: argilas clarificadoras de óleos minerais, adsorvente de poluentes em tratamento de efluentes e tratamento de água, e para o desenvolvimento de novas aplicações como cosméticos, tintas e fluidos de perfuração de poços de petróleo e água, entre outros (ARANHA, 2007).

Após esse período houve um desenvolvimento nas técnicas utilizadas no estudo da mineralogia das argilas, além da implementação de outras técnicas, para a compreensão das características e propriedades desses materiais, e ainda a elaboração mais precisa da interpretação dos resultados. Foram desenvolvidas diversas técnicas para a avaliação das partículas pequenas e mal cristalizadas: ressonância magnética nuclear, espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer, difração de nêutrons e microscopia de força atômica.

O estudo das argilas e o desenvolvimento da indústria de argilas esmectíticas forneceram uma contribuição importante ao crescimento da mineralogia das argilas (THENG, 1974).

A classe mineral dos silicatos é a mais importante, superando qualquer outra, pois cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos minerais comuns são silicatos. Os minerais dominantes da crosta terrestre são os silicatos e óxidos, cujas propriedades dependem das condições físicas e químicas de sua formação. Os silicatos são compostos formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros, representados por  $\text{SiO}_4$ , os quais devido a diferentes arranjos estruturais podem formar diferentes grupos de compostos. A estrutura dos silicatos pode consistir em tetraedros independentes, como arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, independentes, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais (JANKOVIC *et al.*, 2003, MARTÍN *et al.*, 2007 *apud* FERREIRA, 2008).

Os minerais primários que provém da rocha e os resultantes da alteração destes são os chamados minerais secundários alguns destes minerais decompõem-se facilmente nos primeiros estágios de intemperização, entretanto, outros persistem mesmo com o intenso processo de intemperismo. O processo geológico responsável pela decomposição dessas rochas e formação destes minerais secundários, bem como o processo contribuinte para a formação de depósitos minerais economicamente importantes (como os depósitos

argilosos) é a meteorização. Este processo de decomposição das rochas inclui dois mecanismos principais: alteração mecânica e alteração química. Nas regiões tropicais com estações seca e úmida alternadas, a hidrólise é acentuada e os minerais primários libertam determinados elementos químicos com mobilidades diferenciadas.

A presença de magnésio e de metais alcalinos em baixas concentrações favorece a formação de esmectita e de argilominerais interestratificados illita-esmectita; a presença de potássio favorece a illita; a presença de cálcio impede o desenvolvimento da caulinita; a presença de sódio, em concentrações apreciáveis favorece a formação de zeólitas (GRIM, 1963). No caso de decomposição por intemperismo (água da chuva, águas em movimento) e que ocorra em temperaturas próximas a ambiente, os minerais ferromagnesianos se decompõem em primeiro lugar, seguindo-se os feldspatos e depois as micas.

A argila pode ser definida como agregados constituídos essencialmente por argilominerais, podendo conter outros minerais, além de matéria orgânica e outras impurezas. A fração argila é definida como partículas com diâmetro esférico  $\leq 2\mu\text{m}$ ; apresenta propriedade plástica quando pulverizada e misturada com água, e quando seca torna-se consistente e rígida, e após queima a  $1000^\circ\text{C}$  adquire grande dureza (GOMES, 1986).

Normalmente as argilas possuem outros constituintes, como materiais não argilosos, substâncias orgânicas e inorgânicas, cátions adsorvidos, restos de matéria orgânica e sais solúveis. Esta mistura estratificada, juntamente com as substituições isomórficas, provoca uma grande variação na composição mineralógica (MOORE e REYNOLDS, 1989).

Os argilominerais são silicatos de alumínio hidratados, pertencentes à família dos filossilicatos, que fazem parte da constituição dos solos, sedimentos e rochas. Esses minerais possuem estrutura cristalina bem definida, mas apresentam frequentemente substituições isomórficas na rede, não permitindo uma definição única de sua fórmula química.

Os argilominerais são formados pela justaposição ou condensação de dois tipos de lâminas: lâminas de tetraedro de silício e lâminas de octaedros de alumínio e magnésio. De acordo com o arranjo dessas lâminas no sentido de formar as unidades cristalográficas características são distinguidos grupos minerais importantes em solos brasileiros (MUGGLER *et al.*, 2005). A maioria dos argilominerais é subdividida em função de suas propriedades estruturais e são essas propriedades que fornecem o desempenho desse material para as mais diversas aplicações (GRIM, 1968).

A importância dos argilominerais é que os colóides eletronegativos apresentam propriedades importantes, como a adsorção e troca de cátions, além de serem suscetíveis à dispersão e floculação, apresentar forte poder de retenção para a água, acentuada plasticidade e adesividade, tenacidade em estado seco e variação de volume consoante com teor de água, essas características dos argilominerais tornam esses elementos importantes para diversos usos.

Existe um grande número de cristais cujas unidades estruturais são moléculas grandes e eletricamente neutras: a ligação que une as moléculas entre si e forma o cristal é chamada de ligação de Van der Waals e assume um papel importante para a formação dos cristais; estão envolvidas ainda no processo as ligações

iônicas e covalentes. Dessa forma, as moléculas que são formadas pelas forças Van der Waals num cristal tendem a se orientar em folhas paralelas ou em cadeias paralelas, de modo a se obter o maior número possível de átomos que estejam mais próximos entre si, levando ao máximo a força atrativa e a energia de ligação para formar o cristal.

Os cristais são constituídos por pequenas unidades (íons, átomos ou moléculas) orientados simetricamente lado a lado nas três dimensões. Os pontos definindo essas unidades no espaço são chamados de reticulado cristalino, que é, geralmente, característico para cada substância química cristalina. A dimensão de um íon é determinada pela força de atração exercida sobre os elétrons mais externos pela carga positiva nuclear “efetiva”, portanto quando um átomo é convertido em um cátion, suas dimensões decrescem devido ao aumento da carga nuclear “efetiva”. Por outro lado, deve-se esperar que um ânion tenha maiores dimensões do que o átomo neutro do qual se formou. Em cristais de sistema cúbico, a dimensão ou parâmetro da célula cristalina pode ser determinado pela equação de Bragg (AZÁROFF e BUERGER, 1958):

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen } \Theta,$$

onde, n: número inteiro;  $\lambda$ : comprimento de onda dos raios X incidentes; d: distância interplanar;  $\Theta$ : ângulo de difração.

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina).

Todas as propriedades úteis das argilas advêm dos argilominerais. Apenas com o desenvolvimento e aplicação de técnicas, tais como: difração de raios X e difração de elétrons foi possível determinar o estado cristalino dos minerais argilosos. Por outro lado, a aplicação destas técnicas e de outras como: análise térmica diferencial, análise térmica gravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura, espectrometria de absorção de infravermelho, análise por microsonda eletrônica, ressonância paramagnética eletrônica, ressonância paramagnética nuclear e espectrometria de absorção Mössbauer, possibilita a identificação, a caracterização cristalológica e a classificação de diversos argilominerais (GOMES, 1986).

Por meio do fracionamento das argilas é possível obter uma melhor caracterização, não apenas por fornecer uma fração rica em argilominerais, mas também por facilitar a identificação de outros minerais originalmente presentes em menor quantidade.

Misturas de argilominerais de vários grupos geralmente apresentam dificuldades, quer pela possibilidade de interferência nos diversos métodos de identificação, quer pelo fato de determinados argilominerais não serem detectáveis abaixo de determinado teor da amostra, teor esse que varia com o argilomineral e com o método de ensaio (WARSHAW e ROY, 1963).

No estudo dos argilominerais é fundamental compreender a sua estrutura molecular. As dimensões e simetrias dos tetraedros e octaedros permitem o compartilhamento de átomos de oxigênio entre as folhas, podendo uma folha octaédrica compartilhar átomos de oxigênio com uma ou duas folhas tetraédricas. A combinação de uma folha octaédrica com uma ou duas tetraédricas é denominada lamela (ou camada unitária).

As lamelas são empilhadas para formar a rede cristalina. A distância entre o plano de uma lamela e o plano correspondente da lamela seguinte é denominado espaçamento entre planos. Na lamela, as folhas estão ligadas por ligações covalentes e, portanto, são estáveis. As lamelas da rede cristalina são mantidas unidas pelas forças de Van der Waals como mencionado acima, o que favorece a clivagem no plano basal resultando em fragmentos em hábito micáceo (GOMES, 1986).

Existem sete grupos de argilominerais, desses sete, seis possuem estruturas organizadas em folhas e camadas com silicatos presentes, de onde a designação de filossilicatos foi abrigada, têm-se então os seguintes grupos: a) grupos de 7 Å; b) grupos de 9,3 Å; c) grupos dos 10-11 Å; d) grupo dos 12-15 Å; e) argilominerais de grande distância interplanar; e f) mistura dos grupos. São conhecidos como os grupos da caulinita, da illita, da esmectita, da clorita, da vermiculita, dos interstratificados, da palygorskita e da sepiolita (GOMES, 1986). Neste capítulo será enfatizado o grupo das caulinitas, das esmectitas e das illitas, pois compreendem os grupos encontrados na mineralogia das amostras estudadas.

Segundo a disposição estrutural das folhas tetraédricas e octaédricas são determinados os três tipos básicos de minerais argilosos: tipo 1:1 (grupo caulinita-serpentinó), o tipo 2:1 (grupo da esmectita e micas/illitas) e o tipo 2:2 (grupo das cloritas). Existem ainda interstratificados, onde diferentes tipos de camadas ocorrem num mesmo cristal, como sendo caulinita-esmectita, illita-esmectita ou illita-vermiculita (GOMES, 2002 *apud* MARQUES, 2007).

Os argilominerais bilaminares do grupo 1:1 são formados pelo arranjo de uma lâmina tetraédrica e uma lâmina octaédrica. A lâmina tetraédrica contém silício envolvido por oxigênios e a octaédrica contém alumínio envolvido por oxigênios e oxidrilas. O principal representante dessa classe de minerais é a caulinita (LUCHESE *et al.*, 2002). A ligação entre essas duas lâminas é a ligação iônica entre o oxigênio apical da lâmina de tetraedro e o alumínio da lâmina octaédrica, as pontes hidrogeniônicas que seguram os oxigênios das camadas promovem uma forte ligação entre as unidades 1:1, o que confere a este tipo de mineral uma característica de não expansibilidade e também da inexistência de troca de materiais entre as unidades 1:1 (Figura 4). A fórmula ideal da caulinita é  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  (MUGGLER *et al.*, 2005).

A distância basal das caulinitas referente ao plano 001 é de  $d = 7,15 \text{ \AA}$  (BRINDLEY e BROWN, 1980). Contudo, distâncias basais variando entre  $d = 7,20 \text{ \AA}$  e  $d = 7,50 \text{ \AA}$  podem ser encontradas. Elas são frequentemente associadas à caulinita, visto que as partículas desta podem apresentar espessuras variadas conforme o número de planos ordenados sobrepostos, o que pode alterar levemente a posição do pico de referência (MOORE e REYNOLDS, 1997).

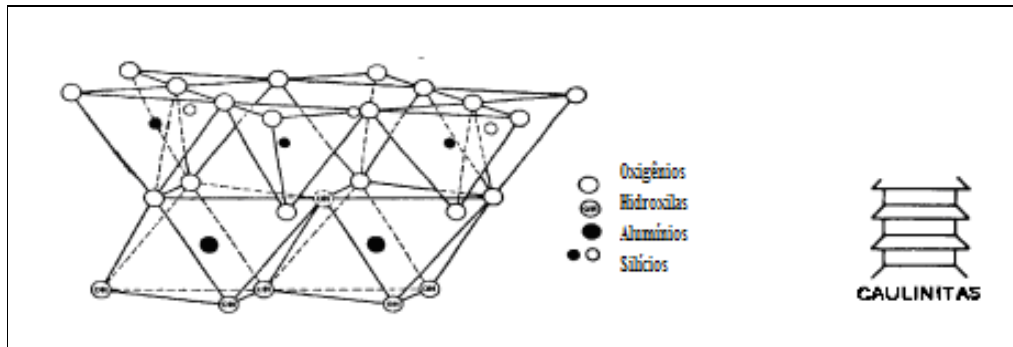


Figura 4: Representação do modelo estrutural da caulinita (GRIM, 1962).

O grupo das esmectitas, que pode ser denominado 2:1, são formados pelo empilhamento de duas lâminas tetraédricas, fazendo um sanduíche com a lâmina octaédrica (Figura 5). As ligações dentro da unidade 2:1 que mantêm as lâminas juntas são ligações iônicas dos oxigênios apicais ligados aos Si dos tetraedros com o Al da lâmina dos octaedros como nas unidades 1:1. Os principais minerais 2:1 apresentam cargas elétricas de superfície que são originárias, principalmente, de substituições isomórficas nas camadas tetraédricas ou octaédricas, assim o Mg substitui isomorficamente o Al e causa um desbalanço de carga, o que possibilita a atração de cátions para neutralizar a carga desenvolvida. Assim, a força de atração entre os planos basais permite que, além dos cátions, a água e outras substâncias penetrem e provoquem uma grande expansão do material. A fórmula típica da esmectita com  $\text{Na}^+$  como cátion trocável é:  $\text{Na}_{0,67}\text{Si}_8(\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  (MUGGLER *et al.*, 2005).

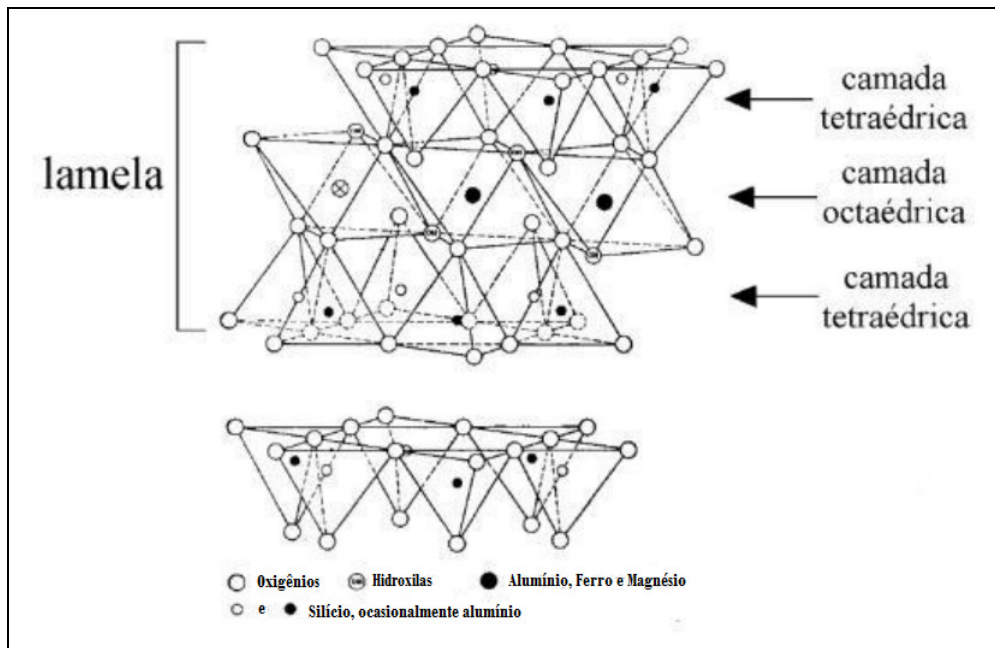


Figura 5: Modelo estrutural da esmectita (DANA, 1983).

As placas das esmectitas apresentam perfil irregular, são muito finas, têm tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 1000 Å, a espessura pode chegar até 10 Å e as dimensões laterais podem variar de 300 Å a vários microns, o que resulta em uma elevada razão de aspecto, podendo chegar a aproximadamente 1000 (PAIVA *et al.*, 2007). O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals. Se o cátion é o sódio, o inchamento pode progredir desde 9,8 Å, quando a argila é exposta ao ar, a um máximo de 40,0 Å, quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido (LUMMUS, 1986).

O espaçamento entre as camadas estruturais adjacentes da esmectita pode variar de 10 a 17,5 Å, sendo de  $\pm 12,5 \text{ Å}$  quando o cátion intercalar é o  $\text{Na}^+$ , e de  $\pm 15,5 \text{ Å}$  quando o cátion intercalar é o  $\text{Ca}^{2+}$ . A substituição da água intercalar por etileno-glicol ou por glicerol expande a estrutura da esmectita. Por todas estas características, as esmectitas em geral têm propriedades de absorção e adsorção que as tornam valiosas para certos usos industriais. A elevada capacidade de troca catiônica evidenciada pelas esmectitas advém do alto grau de substituição isomórfica. Normalmente, água, etileno glicol e glicerol são utilizados para promoverem essa modificação, permitindo a identificação desses minerais (GOMES, 1986). Entretanto, para o uso industrial, as esmectitas podem ser classificadas como: esmectitas que têm o sódio como principal cátion interlamelar e possuem propriedades de inchar em água e esmectitas que apresentam o cálcio como cátion predominante e não incham em presença de água (PEREIRA, 2003).

De acordo com GRIM (1968) no grupo ilita, a unidade estrutural básica tem uma camada composta por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica. Os tipos de tetraedros em cada folha de sílica apontam para o centro das unidades e são combinadas com uma folha octaédrica simples com substituição adequada de OH por O. Os íons de potássio são encontrados entre camadas unitárias balanceando a sua estrutura (Figura 6).

As ilitas são frequentemente encontradas próximos a 9,0 Å a 10 Å. A fórmula geral da ilita é  $\text{K}_x(\text{Al}, \text{Mg})_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , sua fórmula química apresenta maior concentração de água.

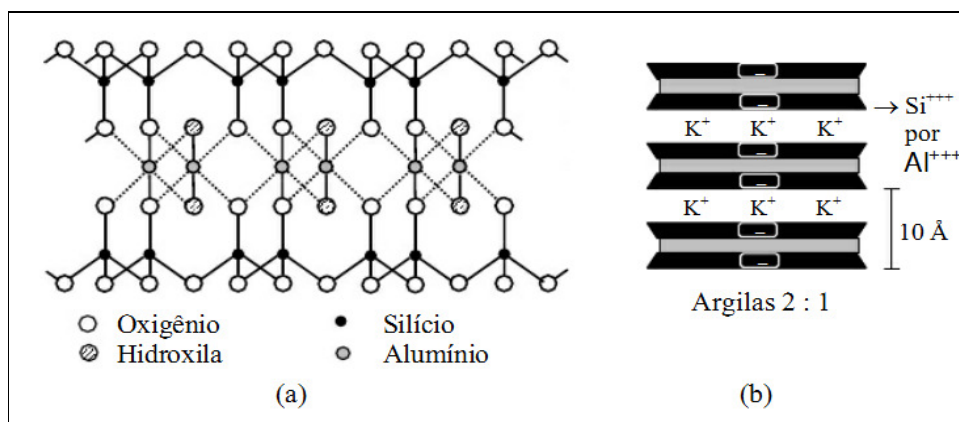


Figura 6: Modelo estrutural da ilita. (Fonte: <http://pt.scribd.com/doc/60167308/Solo-limite-Liquidez-e-Plasticidade>).

## **4.2 TECNOLOGIA DAS ARGILAS**

---

Tecnologia das argilas é a aplicação dos conhecimentos científicos fundamentais sobre a estrutura, métodos de estudo e as propriedades físico-químicas das argilas e dos argilominerais às indústrias, artes e profissões que trabalham com argilas como matéria-prima fundamental (GRIM, 1955).

Sempre houve certo interesse no estudo das argilas, mas apenas no decorrer dos últimos 50 anos que meios adequados de pesquisas científicas tornaram possível seu estudo mais aprofundado. Desde 1925 muitos estudos foram realizados sobre a composição, a estrutura e as propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e solos; têm sido estudadas as formas de ocorrência e a gênese das várias formas de argilas, dos solos e dos depósitos de interesse industrial, em especial, a relação do argilomineral ou argilominerais presentes nas argilas com suas propriedades tecnológicas (SANTOS, 1975).

Uma argila qualquer pode ser formada ou pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Quimicamente, os argilominerais, como foi assinalado no capítulo anterior, são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos (SANTOS, 1975).

Grande número dessas argilas industriais provém de jazimentos brasileiros, havendo, entretanto, importação de argilas especiais tais como, argilas esmectíticas descorantes ativadas por ácidos; argilas esmectíticas sódicas e cálcicas para uso em fundição e em perfuração de poços e para fins específicos. Apesar das importações para várias aplicações tecnológicas, já existe o emprego parcial de argilas nacionais em alguns setores industriais, puras ou de mistura com outras argilas importadas, visando diminuir o preço de custo do processo industrial que utiliza a argila estrangeira. A utilização das argilas na indústria é de grande valor econômico (SANTOS, 1975).

Dessa forma, dos 32 setores das indústrias químicas de processo, apenas uma quarta parte não usa argilas em algum ponto dos processos industriais de fabricação dos respectivos produtos acabados.

A caracterização de uma argila pode ser feita nos seguintes estados: bruto, natural ou original; após desagregação, cominuição ou moagem; após a separação em meio líquido através de peneiras, floculação e secagem; e após a separação fluida com floculação e secagem se for necessário. Caracterizar uma argila, especialmente visando seu uso tecnológico, é conhecer a variabilidade de suas propriedades, o que não é um problema simples, pois não só necessita de técnicas comuns, mas também laboriosas e bastante sofisticadas (SANTOS, 1975).

Assim, caracterizar preliminarmente uma argila para a utilização tecnológica significa medir e/ou determinar experimentalmente as propriedades a seguir: textura, composição mineralógica (cor, composição química, identificação dos componentes não cristalinos e cristalinos), íons trocáveis, sistema argila + água e propriedades tecnológicas especificadas, mensuráveis em laboratório. Pelo conhecimento dos valores medidos, geralmente de um conjunto dessas propriedades, é possível prever, com bastante segurança, a possibilidade de utilização da argila nos diversos segmentos industriais.

As argilas são sistemas complicados devido às variadas configurações geológicas de formação das mesmas; podem variar na composição mineralógica qualitativa ou quantitativa dentro dos argilominerais, cristalinos ou amorfos, diferenças relativas dos vários minerais e no grau de substituição isomórfica nos reticulados cristalinos. Geralmente são os seguintes fatores que controlam as propriedades que uma determinada argila possui: a composição mineralógica dos argilominerais e a distribuição granulométrica, a composição mineralógica dos não minerais e a distribuição granulométrica das partículas, teor em eletrólitos, dos cátions trocáveis e sais solúveis, natureza e teor dos componentes orgânicos, além das características texturais das argilas (SANTOS, 1975).

Essa complexidade das argilas leva a dificuldade na classificação das mesmas, reforçando especialmente o conceito de que não existem duas argilas iguais. Esse conceito deu origem a uma nomenclatura geográfica, identificando-se as argilas pela localidade de onde foram extraídas, outras classificações podem ser feitas pela origem geológica. A classificação e a nomenclatura de uma argila não devem ser confundidas com a classificação e nomenclatura dos argilominerais constituintes da mesma.

As argilas constituídas por argilominerais como esmectita, haloisita e caulinita, geralmente possuem em elevado grau, propriedades plásticas e coloidais, e apresentam grandes variações em suas propriedades físicas. Essas variações podem frequentemente, ser atribuídas a variações na natureza dos cátions trocáveis que neutralizam a estrutura cristalina e a fatores estruturais e composicionais como variações na população das posições octaédricas (SANTOS, 1975).

Os sistemas coloidais são sistemas dispersos em que essa fase é geralmente um sólido ou um líquido e a fase dispersante é geralmente um líquido, sendo água o caso mais comum. A capacidade de troca iônica é uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons permutáveis têm grande influência sobre as suas propriedades físico-químicas e tecnológicas. Podem modificar as propriedades plásticas e outras propriedades de uma argila pela permuta do íon adsorvido.

Os valores de capacidade de troca catiônica (CTC) de um solo dependem da classe textural, do tipo de mineral de argila presente e do teor de matéria orgânica (BRADY, 1989). Partículas menores (fração argila, < 2mm) apresentam um grande número e uma grande área superficial por unidade de massa (SPOSITO, 1989 *apud* COSTA, 1999). Dessa forma, solos mais argilosos apresentam maior CTC do que solos arenosos (BRADY, 1989). De outro modo, solos com predominância de argilas silicatadas tendem a apresentar maior CTC do que solos com predominância de óxidos de ferro e alumínio (BOUDOT *et al.*, 1986). Além dos colóides inorgânicos, a CTC de um solo também é dependente da presença dos colóides orgânicos. Estes são formados a partir da decomposição química e biológica dos materiais orgânicos adicionados ao solo (MCBRIDE, 1994).

A capacidade de troca catiônica varia de 80 a 150 meq por 100 g de esmectita, de 3 a 15 meq por 100 g de caulinita, de 5 a 10 meq de haloisita-2H<sub>2</sub>O, de 10 a 40 meq por 100 g de illita ou clorita e de 100 a 150 meq por 100 g de vermiculita. Nas argilas esmectíticas, a capacidade de troca catiônica é devida, principalmente, a substituições isomórficas da camada tetraédrica, na caulinita é devida sobretudo a ligações quebradas; a menor



crystalinidade da caulinita aumenta também a capacidade de troca de cátions; no caso das ilitas e cloritas, a capacidade de troca de cátions é devida a ligações partidas e a troca de íons  $K^+$  nas arestas das ilitas ou de íons de  $Mg^{2+}$  na superfície das cloritas (SANTOS, 1975).

Propriedades importantes das argilas são: plasticidade, resistência mecânica a úmido e a seco, retração linear de secagem, compactação, tixotropia e viscosidade de dispersões coloidais aquosas; essas propriedades são desenvolvidas pelas argilas em presença de água. Segundo GRIM (1965) o sistema argila + água tem propriedades diferentes da água líquida, essa água tem moléculas organizadas em uma espécie de estrutura rígida, a partir das superfícies dos argilominerais, a qual depende da natureza do argilomineral e de natureza dos ânions e cátions adsorvidos na superfície do argilomineral (SANTOS, 1975).

Quando um argilomineral é disperso ou defloculado em água, por exemplo, por meio de um agente dispersante ou defloculante como o hidróxido de sódio, o íon sódio ( $Na^+$ ) fica em solução e a superfície do argilomineral fica com uma carga negativa adsorvida (íons  $OH^-$ ); as partículas de argila funcionam como condensadores elétricos carregados, havendo uma repulsão entre elas, a qual provoca a dispersão no meio, dando origem a um sol coloidal, geralmente muito viscoso.

Quando a argila é facilmente dispersa em água formando uma suspensão ou gel têm-se um fenômeno de tixotropia que é observado em dispersões coloidais diluídas e concentradas, quando deixadas em repouso: há um aumento gradual da viscosidade da dispersão coloidal até a consolidação em um gel, que pode ser destruído voltando ao estado líquido por agitação rigorosa, mesmo em suspensões contendo 2% de argilomineral.

Dispersões coloidais diluídas de argilas sódicas e, principalmente as concentradas de outros argilominerais, com um certo grau de defloculação apresentam o fenômeno da tixotropia. A suspensão torna-se menos rígida e viscosa pela agitação e torna-se mais espessa pelo repouso. A tixotropia pode ser uma propriedade desejável no caso de fluidos para perfuração rotativa de poços de petróleo (retém fragmentos de rochas para evitar trava da broca após uma parada). A viscosidade e a tixotropia variam com o tempo e o fenômeno pode ser acelerado com ultrassons (DALE e GERMAN, 1964; WORRALL e BASU, 1965 *apud* SANTOS, 1975).

A individualização das partículas pelo efeito dispersante do sódio resulta apenas da destruição dos aglomerados de partículas de argilominerais; em dispersões aquosas a adição de teores crescentes de sódio trocável causaria um aumento inicial da viscosidade aparente por aumentar o número de partículas individualizadas por unidade de volume para depois diminuir até atingir o mínimo da viscosidade aparente da dispersão de argila caulínica ou íltica.

Assim, o efeito na plasticidade do sistema argila + água pela adição de defloculante do tipo carbonato ou hidróxido de sódio a uma argila esmectítica é oposto ao observado em uma argila com alto teor de caulinita e em uma ilita (SANTOS, 1975).

Para a preparação de argilas para ensaios tecnológicos é utilizado um método que só se aplica a argilas para cerâmica vermelha, argilas esmectíticas e para argilas refratárias. A preparação da amostra consiste nas seguintes operações: secagem, britagem e moagem. Na secagem a argila é seca ao sol, livre de poeiras e com

circulação de ar para ser britada e moída, pode também ser seca com estufa à vácuo ou com circulação abaixo de 70°C. Na britagem a amostra é britada no britador de mandíbulas e na moagem é passada no moinho de disco.

Em países que não existe a esmectita sódica natural, de grande emprego industrial é prática usual tratar uma esmectita cálcica ou magnésiana por carbonato de sódio e assim obter uma esmectita sódica de propriedades tecnológicas iguais ou próximas às da esmectita sódica de Wyoming. O que realmente interessa industrialmente nas esmectitas (sódicas ou cálcicas), naturais ou sintéticas, são as propriedades tecnológicas desejadas industrialmente (FAHN, 1965).

Assim, a industrialização de uma argila esmectítica usando reação química de troca de cátions, quer seja a “ativação ácida” para a produção de uma argila descorante ou para transformar as argilas em sódicas necessita-se de uma indústria química de processo; isso torna difícil a competição econômica entre uma esmectita sódica obtida por reação química por carbonato de sódio com a esmectita sódica natural de Wyoming (EUA).

A propriedade de inchar em água gerando sóis e géis viscosos levou o American Petroleum Institute (API, 1962) a especificar, para uma dispersão aquosa contendo 6% de esmectita sódica de Wyoming a viscosidade aparente mínima de 15 cP, medida com o viscosímetro FANN de rotação à velocidade de 300 rpm. Nas mesmas condições, uma esmectita ácida ou contendo cátions di ou trivalentes não “incha”, permanecendo precipitada ou floculada e apresenta uma viscosidade aparente FANN na faixa de 1-3 cP, a 300 rpm, daí a diferenciação entre as esmectitas (ZANDONADI, 1970).

Portanto, a troca de sódio se houver inchamento, pode ser verificada experimentalmente medindo a viscosidade aparente FANN, a 300 rpm, de uma dispersão aquosa a 6%, se houver a troca, viscosidades da ordem de 15 cP são medidas. A mistura de esmectita sódica com caulinita e, provavelmente com outros minerais não esmectíticos, baixa não linearmente a viscosidade aparente. Em laboratório usa-se o viscosímetro FANN (API, 1962) que é do tipo de viscosímetro de cilindro rotativo, que gira com velocidade angular constante. Determina-se a velocidade a 300 rpm e a 600 rpm. A diferença entre a de 600 rpm e a de 300 rpm é a viscosidade plástica ( $V_p$ ) (FANN INSTRUMENTS CORP., 1964 *apud* SANTOS, 1975).

O carbonato de sódio é o reagente preferido para a ativação do material, por ser um dos compostos mais baratos a base de sódio; além de ser um dos que melhor satisfazem às condições de pH de esmectitas sódicas nas condições desejadas, que está na faixa de 8 a 10 (SANTOS, 1975).

A lama para perfuração de poços para pesquisa foi usada pela primeira vez nos Estados Unidos em 1883, porém só a partir de 1901, no Texas, é que os técnicos em perfuração dirigiram suas atenções sobre as vantagens do uso da lama nas sondas do tipo rotativo. Com sondagens superiores a 6000 m de profundidade, a preparação e o emprego de fluidos de perfuração são um campo especializado e extremamente importante na indústria de extração de petróleo (MCCRAY e COLE, 1959).

O fluido ou lama injetado nas sondas rotativas deve lubrificar e esfriar a broca e hastes de perfuração, transportar consigo para a superfície os detritos da perfuração, vedar as paredes do poço evitando a perda

d'água, manter a pressão adequada para evitar erupções e desmoronamentos, ser de fácil bombeamento, não inundar a ocorrência de petróleo e não ser corrosiva. É a argila dispersa que dá ao fluido de perfuração essas propriedades: ela deve ter composição química e estrutura cristalina específicas para que possa apresentar tais propriedades (DARLEY e GRAY, 1988; AMORIM *et al.*, 2002).

Os fluidos de perfuração podem ser conceituados como composições frequentemente líquidas destinadas a auxiliar o processo de perfuração de poços de petróleo (AMORIM, 2003) e dependem das exigências particulares de cada perfuração (AMORIM *et al.*, 2006). Para perfurações simples e pouco profundas, um fluido constituído de água e argila em baixa concentração é adequado. Contudo, em situações de difícil perfuração e/ou em grandes profundidades, é necessário um fluido mais elaborado, com introdução de um ou vários aditivos (AMORIM *et al.*, 2006).

O desenvolvimento de fluidos de perfuração está cada vez mais especializado, de forma que todas as propriedades necessárias aos fluidos sejam adquiridas por meio da incorporação de aditivos desenvolvidos especialmente para corrigir e/ou melhorar o desempenho dos fluidos durante a operação de perfuração de poços, garantindo, assim, o sucesso da perfuração (BARBOSA, 2006).

As argilas esmectíticas brasileiras estudadas são geralmente policatiônicas, sendo normalmente o cálcio e o magnésio os cátions predominantes (ZANDONADI, 1972 *apud* SANTOS, 1975), a única argila brasileira contendo parte apreciável de sódio como cátion trocável é a de Boa Vista (PB) (SANTOS, 1968), que são argilas constituídas por misturas de esmectita e/ou argilomineral com interestratificado de illita-esmectita.

As características dos fluidos de perfuração são determinadas e medidas em ensaios de laboratório, como: determinação de teor de umidade, viscosidades aparentes e plásticas, volume do filtrado API, da granulometria e do pH. Os ensaios para esse tipo de uso devem seguir os métodos N-2604 B e N-2505 B (PETROBRAS, 1998), que são baseadas nas normas do American Petroleum Institute (API, 1962). As especificações do material a ser utilizado como fluido de perfuração estão presentes na Tabela I.

A norma utilizada não aceita o acréscimo de matéria orgânica na elaboração da esmectita, que deve ser isenta de aglomerados e materiais estranhos.

Tabela I. Requisitos para utilização da argila ativada como viscosificante (PETROBRAS N-2604, 1998 *apud* TONNESEN, 2010).

<i>Características</i>	<i>Argila Ativada</i>	
	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>
<i>Viscosidade aparente (cP)</i>	<b>15,0</b>	-
<i>Viscosidade plástica (cP)</i>	<b>4,0</b>	-
<i>Retido na peneira ABNT 74µm (% peso)</i>	-	<b>4,0</b>
<i>Umidade (%)</i>	-	<b>14,0</b>
<i>pH</i>	-	<b>10,0</b>
<i>Filtrado API (mL)</i>	-	<b>18,0</b>

### ***4.3 ARGILAS DE WYOMING (EUA) E DE BOA VISTA (PARAÍBA)***

---

As argilas de Wyoming - EUA são argilas plásticas e coloidais que tem como íon principal o sódio, sendo assim, apresentam expansão intensa. Essas argilas são utilizadas como padrões por possuir características sódicas naturais e alta capacidade de inchamento, dessa forma, são aplicadas como: *pet litter* (absorvente de dejetos animais domésticos), agente tixotrófico de fluido de perfuração de poços de petróleo e de água, aglutinante de areias de fundição, aglomerante na pelotização de minério de ferro, entre outros.

O depósito de folhelhos argilosos foi descoberto em Fort Benton, Wyoming, as argilas pertencentes a essa jazida contém o argilomineral montmorilonita como principal componente, ela foi caracterizada pela primeira vez por constituir um tipo de argila industrial (LUZ e LINS, 2008; NEUMANN *et al.*, 2000).

Em 1920 foram descobertos os depósitos mais importantes no estado de Wyoming. Essas argilas foram primeiramente exploradas comercialmente em pequenas quantidades e desenvolvidas na área de River Rock durante a década de 80 (BENTONIT, 2005).

As argilas esmectíticas de Wyoming são exploradas em três principais distritos que atravessam os estados de Wyoming, Montana e South Dakota, as cinco usinas que produzem a argila sódica na região compõem o distrito mineiro de argila sódica mais antigo do mundo (ELZEA e MURRAY, 1995).

A argila bentonítica de Wyoming foi formada naturalmente a partir do intemperismo químico de materiais vulcânicos como tufo ou vidro, cinzas vulcânicas, e outras rochas ígneas e sedimentares. A bentonita de Wyoming é composta essencialmente de montmorilonita.

Segundo estudiosos afirmam que um mar interior cobria a região, enquanto os vulcões expeliam cinzas, criando montanhas. Durante o período Cretáceo, vulcões na área de Yellowstone, situado no estado de Wyoming foram submetidos a longos períodos de erupções. A cinza assenta no mar formando sedimentos de até 50 metros de profundidade, onde foi quimicamente trabalhada ao longo do tempo. Esses sedimentos foram lentamente alterados na argila que conhecemos hoje como bentonita. Existem vários acamamentos em todo depósito, onde cada um tem propriedades diferentes. No corte na mina Frannie no limite do estado, observa-se as camadas estriadas de xisto e acamamento de bentonita abaixo.

A bentonita é considerada um produto de 1000 utilizações. Devido à característica peculiar de inchamento, este material original é capaz de adsorver 7 a 10 vezes o seu próprio peso em água, inchando até 18 vezes o seu volume seco. Ao longo dos anos, a área tornou-se famosa como local peculiar deste material de alta qualidade.

Essas argilas são sódicas, de alta capacidade de inchamento e as propriedades de alta viscosidade da esmectita as tornam, deste modo, os tipos mais competentes para a lama de perfuração (LUZ *et al.*, 2001). Na região de Wyoming ocorre argila em rochas do cretáceo e terciário, e as encontradas nos depósitos tem características de um mineral formado pela desvitrificação de um material ígneo e vítreo, normalmente um tufo ou cinza vulcânica. Esse material argiloso geralmente contém dimensões variadas de grãos de cristais secundários que foram originalmente fenocristais num vidro vulcânico. Esses minerais são na maioria das

vezes, feldspatos, biotitas, quartzos, piroxênios, zircônios e vários outros tipos (ELZEA e MURRAY, 1995; LUZ *et al.*, 2001).

O inchamento da bentonita de Wyoming é devido à presença de sódio em vez de cálcio, mais comumente encontrado nas bentonitas. Acredita-se que o sódio nas bentonitas de Wyoming foi gerado por concentrações elevadas de íons de sódio da água do mar onde as cinzas vulcânicas foram depositadas. Em termos científicos, a estrutura de rede atômica da bentonita de Wyoming consiste de camadas repetitivas de hidróxido de alumínio sustentadas entre as camadas de silicatos.

Para a utilização industrial as argilas podem ser classificadas como: sódicas, que têm o sódio como íon principal interlamelar e propriedade de inchamento quando em contato com a água; e cálcicas, quando possuem o cátion cálcio como preponderante e não possuem capacidade de inchar em contato com água (PEREIRA, 2003). Essa característica do inchamento independe da composição mineralógica, mas está relacionada com os cátions trocáveis, principalmente, o  $\text{Na}^+$ . Para o uso como fluido de perfuração, as argilas de Wyoming seguem as especificações da norma API, constando os seguintes parâmetros: viscosidade a 600 rpm de  $96 \pm 5$  cP, pH de  $9,0 \pm 1,0$ .

A edição de 1980 do Bureau dos EUA de Minas, Minerais, Fatos e Problemas lista reservas de bentonita de cerca de 200 milhões de toneladas. De qualquer maneira, é suficiente para manter o fornecimento da indústria de bentonita para os próximos anos. Nesses depósitos estão contidos 70% do abastecimento de bentonita sódica conhecido do mundo.

Pequenas quantidades da bentonita de Wyoming foram comercializadas pela primeira vez, extraída e desenvolvida na área de River Rock durante a década de 1880. A demanda e o valor dessas argilas aumentaram, e outros depósitos mais importantes foram descobertos em outras partes de Wyoming durante os anos 1920 e a primeira fábrica de transformação, em Wyoming, foi construída durante este período. Desde aquele tempo muitas plantas foram construídas com a finalidade de processamento da bentonita sódica e pela competição para processar a bentonita de Wyoming.

A produção de bentonita de Wyoming anual aumentou de 1.400 toneladas em 1927 para mais de 4,5 milhões de toneladas. Cinco empresas estão envolvidas em 19 planos de mineração ativos em várias localidades em Montana e Wyoming, de acordo com o BLM. A larga escala de mineração e processamento de bentonita na região começou perto Greybull no início dos anos 1950. Mais de 21.000 hectares foram extraídos na Bacia de Bighorn até a presente data, de acordo com o BLM (Bureau of Land Management).

Os maiores depósitos de bentonita sódica comercial são encontrados em Wyoming, Montana e Dakota do Sul. A indústria de bentonita de Wyoming extraiu 6,2 milhões de toneladas e moeu 3,6 milhões de toneladas de bentonita em 2008, com 841 empregados.

Atualmente, os depósitos de bentonita, em Wyoming compõem 70% da oferta mundialmente conhecida. A bentonita é produzida em todo o mundo, na Grécia, Japão, Itália, Brasil, Romênia, Alemanha, México, Argentina, Espanha, Índia, Hungria, Polônia, Canadá, Turquia e Chipre. Dentro dos EUA, a bentonita é produzida em Wyoming, Montana, Califórnia, Arizona e Texas, os produtos derivados da bentonita de

Wyoming possuem características únicas raramente encontradas em qualquer outro lugar, principalmente pela presença elevada de sódio.

Argilas relativamente puras usadas em lamas de perfuração são constituídas por montmorilonita. Este tipo de bentonita dará uma lama de perfuração viável. A bentonita é valorizada pela sua propriedade de baixa permeabilidade da torta do filtro, bem como para a suavidade que compõe a filtragem e para o aspecto tixotrópico que dá para a lama de perfuração. Seu rendimento extraordinariamente alto impulsiona as exportações, fazendo longas expedições a grandes distâncias, a bentonita de Wyoming é realmente utilizada na perfuração em quase todas as partes do mundo. Alguns anos atrás, era comum a adição de alcalino-terrosos álcalis, como a extinta magnesita cal ou queimada, e até mesmo, como uma mistura seca. Verificou-se que quando uma mistura tal, contendo talvez 1% do material alcalino-terroso, for adicionada a água, a intensidade de gel será substancialmente maior se for adicionado à mistura, uma determinada porcentagem de bentonita.

Essa prática foi abandonada, tomando como referência o tratamento de bentonitas cálcicas com carbonato de sódio, numa tentativa de produzir bentonita sódica (ATOM, 1935; DEIBNER, 1951). Esta tem sido uma prática comum na Europa, onde os depósitos comerciais de bentonitas que incham bastante são relativamente incomuns. Alguns cálcios aparentemente aumentam o rendimento da característica de inchamento das bentonitas. Isso não é imprevisível, tal como o rendimento depende da viscosidade Storrer aparente que por sua vez depende mais da resistência ao cisalhamento numa lama bentonítica do que sobre qualquer outro parâmetro. Alguns autores, trabalhando com as bentonitas de Wyoming, apontam a função dos íons de cálcio, pelo menos quando não é encontrado em grande quantidade, ele acredita que conduz a dispersão da bentonita. A primeira é de íons de cálcio permutáveis que dão origem a camadas duplas de água, em vez de uma única camada de água associada a íons de sódio trocáveis, assim aceleram a hidratação.

A maioria das argilas é prejudicada pela quantidade relativamente pequena de sal dissolvido na lama, mas há algumas exceções como as sub bentonitas do Texas e as argilas do tipo atapulgita. Um depósito célebre e aparentemente único de uma argila, cujo principal constituinte é a montmorilonita, localizado em uma curta distância ao sul de Hector, Califórnia (FOSHAG e WOODFORD, 1936), possui como grupo principal a das montmorilonitas que apresentam o magnésio no lugar de alumínio no centro do cátion (MARSHALL, 1937).

Uma grande quantidade de argila foi utilizada no passado em lamas de perfuração. O inchaço e as propriedades de permeabilidade da torta de argila no filtro são interferidos pelo mineral hectorita do depósito são notavelmente relevantes, mesmo que a argila extraída contenha 50% de finos divididos em calcita e outros materiais não argilosos.

Em relação ao Brasil, o estado da Paraíba é o principal produtor de argilas esmectíticas, dentre outros estados brasileiros, mas o município que detém essa produção é Boa Vista, onde atuam 13 empresas nesse setor, sendo a Bentonit União do Nordeste a maior delas (LUZ e LINS, 2008).

As argilas de Boa Vista foram encontradas pelos habitantes locais, mas sem o conhecimento prévio das propriedades consideradas importantes, esse material tinha cores variadas e quando molhado apresentava-se escorregadio. Apenas na década de 60, após investigações do DNPM (Departamento Nacional de Produção

Mineral), foi constatado que o material era realmente argilas esmectíticas e se assemelhavam às de Wyoming por suas características físico-químicas e o alto teor de argilas esmectíticas (BENTONIT, 2005).

No entanto, as argilas de Boa Vista apresentam-se cálcicas e o seu uso industrial exige que sejam ativadas com carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), que promove a troca de  $\text{Ca}^{2+}$  por íons de  $\text{Na}^+$ , para serem transformadas em sódicas e usadas como fluidos de perfuração de poços de petróleo e água. Esse processo de ativação com carbonato de sódio foi descoberto e patenteado na Alemanha, em 1933, pela empresa Erbsloh & Co e é atualmente empregado pelos países que não dispõem de argila sódica natural (LUZ e LINS, 2008).

A descrição feita neste capítulo entre as duas argilas, de Wyoming e Boa Vista, tem por objetivo auxiliar na comparação entre os resultados obtidos para a argila do depósito de Cubati, estudado nesse trabalho. A relevância dessa comparação deve-se às argilas de Wyoming serem utilizadas mundialmente como padrão para o uso em agentes viscosificantes de fluidos de perfuração para poços, pois são naturalmente sódicas. As de Boa Vista também são utilizadas para esse fim, entretanto, em menores proporções de produção, por serem naturalmente cálcicas e precisarem de beneficiamento prévio para o consumo.

## CAPÍTULO 5: MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Identificação das camadas e coleta das amostras

No campo foram identificadas e classificadas as camadas através do exame morfológico das camadas, de acordo com a textura, cor, porosidade, cerosidade, espessura, transição entre os horizontes. No campo e em laboratório, elas foram descritas e analisadas segundo o Manual de descrição e coleta de campo de SANTOS *et. al.* (2005).

As amostras foram denominadas FCN (Fazenda Campos Novos) devido à localização e em seguida as camadas foram divididas, intituladas e enumeradas para a coleta das alíquotas, acompanhando a sequência do topo a base, sendo assim designadas: FCN-AR1, FCN-AR2, FCN-AR3 e FCN-AR4. A Figura 7c representa o subnível encontrado no perfil do depósito.

As quatro amostras foram coletadas de acordo com as camadas sedimentares em uma frente de lavra (Figuras 7a e 7b) para uma melhor representatividade do depósito. Cada amostra continha cerca de 6 kg; elas foram armazenadas em sacos plásticos, previamente etiquetadas e lacradas com fita adesiva, para impedir a entrada de umidade e contaminantes. As amostras após a armazenagem foram transportadas até o CETEM e o Laboratório de Via Úmida, no Departamento de Geologia - UFRJ para análises físicas e químicas.

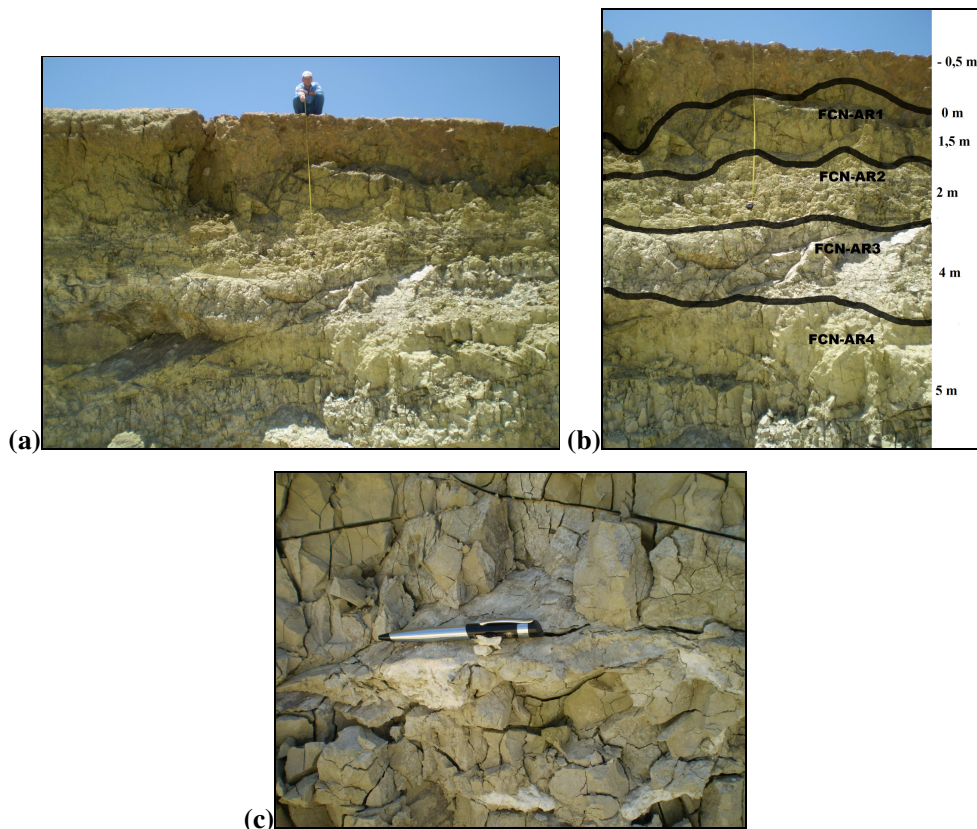


Figura 7: Visão geral do perfil (a), sequência argilosa estudada com as respectivas camadas (b), camada de calcita entre os horizontes FCN-AR3 e FCN-AR4 (c).



## 5.2 Preparação das amostras

No CETEM as amostras foram secas ao sol e, em seguida foram britadas com o britador de mandíbulas, a fim de fragmentar os blocos consolidados de argila. Após esta etapa, foram homogeneizadas e quarteadas por pilhas cônicas e pilhas prismáticas, conforme a ilustração (Figura 8) e separadas em alíquotas com cerca de 2 kg cada.

No processo de homogeneização é importante para que haja uma boa representatividade da amostra, tendo as mesmas características e elementos presentes na amostra principal. O quarteamento é o processo de redução da amostra em pequenas proporções da amostra inicial. Este processo pode ser manual ou mecânico. É importante antes que se proceda o quarteamento, as amostras sejam devidamente homogeneizadas.



Figura 8: Preparação da pilha cônica para o quarteamento da amostra.

Após a divisão das alíquotas, o material foi caracterizado física e quimicamente, tendo como principais métodos a caracterização morfológica, determinação do pH, análise granulométrica, relação silte/argila, e ainda, capacidade de troca catiônica, ataque sulfúrico e valores de  $K_i$  e  $K_r$ . Em seguida foram realizadas técnicas para a caracterização mineralógica das amostras do depósito, sendo elas, a difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), análise química (FRX), análise granulométrica a laser (Malvern), análise termodiferencial/ termogravimétrica (DTA/TG) e espectroscopia Mössbauer.

Além dos procedimentos acima citados, foram executados os ensaios de ativação com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ensaios de viscosidade e volume do filtrado API, tendo em vista a relevância da transformação do material para a pesquisa, a fim de tornar viável o uso como viscosificantes em fluidos de perfuração de acordo com as normas propostas pela Petrobras N-2604 B e N-2605 B.

### 5.3 Obtenção da fração para análise em lupa binocular

Na separação das frações texturais foram elaborados os ensaios com as peneiras com aberturas de 0,057, 0,044 e 0,020 mm por via úmida. Na fração textural acima de 0,057 mm a identificação dos minerais foi realizada por meio da lupa binocular.

### 5.4 Aquisição das frações para análise de difratometria de raios X

O preparo das amostras para as análises por difração de raios X foi obtido a partir da separação da fração argila a fim de confeccionar as lâminas para investigar a mineralogia, para isso, foi utilizado o método da proveta descrito a seguir.

Para o desenvolvimento do método, considerando a estimativa de tempo de sedimentação, utiliza-se a Lei de Stokes que se baseia na movimentação de um corpo em um meio viscoso influenciado por uma força viscosa (Figura 9), proporcional à velocidade. Dessa forma, restringe-se à porção superior da suspensão ou às partículas de argila, permitindo sua utilização ao uso em métodos específicos (EMBRAPA, 1997). As amostras foram secas ao ar e depois destorroadas, para então pesar cerca de 100 g e adicionar 5 mL NaOH 1N; agitou-se durante 1 minuto e a suspensão de argila com o dispersante (NaOH) foi deixada em repouso durante 24 h. Em seguida, a fração areia foi retirada pela peneira 0,053 mm a úmido, o passante desta peneira foi transferido para a proveta onde foi agitado com o bastão verticalmente por cerca de 1 minuto e deixado em repouso 24 h. No dia seguinte foram coletadas alíquotas das provetas e centrifugadas para concentrar a argila.



Figura 9: Agitação da suspensão nas provetas para coleta da fração argila.

### 5.5 Eliminação de agentes aglutinantes das amostras

Após as coletas, parte da fração argila das amostras foram submetidas à eliminação dos sais (Figura 10), ferro livre, carbonatos e matéria orgânica (JACKSON, 1969).

Na preparação das amostras para a difração de raios X foram retirados quaisquer componentes que criem interferência na determinação dos argilominerais; para a remoção dos sais solúveis, as amostras foram lavadas com água quente a 80° C várias vezes; para a retirada dos carbonatos foram lavadas com ácido acético (com tampão de acetato de sódio em pH 5,0), e testadas com ácido clorídrico, para verificação de efervescência. Para

a extração da matéria orgânica foi adicionado peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) a 30%. A mistura foi aquecida e após 24 horas foi adicionado mais reagente, depois foram lavadas e centrifugadas por diversas vezes e testado com nitrato de prata para verificar se ainda havia presença do reagente.

O material foi centrifugado, dividido e reservado para as análises de DRX das lâminas naturais, outra parte para a glicolagem com etileno-glicol e saturação com  $MgCl_2$ , para as lâminas aquecidas a  $550^\circ C$  com KCl.



Figura 10: Experimento para retirada dos sais solúveis e matéria orgânica da fração argila das amostras.

## 5.6 Confeção das lâminas

As lâminas foram confeccionadas pelo método do esfregaço (MOORE e REYNOLDS, 1997) que consiste em orientar paralelamente as partículas sobre uma lâmina de vidro, deixando assim, em evidência seus planos basais.

## 5.7 Análise por Lupa Binocular

Na identificação dos minerais presentes nas amostras acima de 0,053 mm foi utilizada a Lupa Binocular de marca Leica Microsystems (SCHWEIZ) do CETEM, e a captura das imagens efetuada através do programa da própria lupa. A metodologia foi empregada para determinar macroscopicamente a composição mineralógica das frações acima de 0,057 mm das amostras estudadas.

## 5.8 Análise Granulométrica

Na execução da análise granulométrica foi usada a norma da ABNT NBR-7181 Solo-Análise Granulométrica (ABNT, 1984). A finalidade de executar esse método foi a obtenção das proporções de areia, silte e argila, que influenciam diretamente nos ensaios tecnológicos, podendo modificar os resultados dos testes.

## 5.9 Relação Silte/Argila

A determinação da relação silte/argila foi alcançada através da análise granulométrica. A relação é calculada pela divisão do teor de silte total pelo de argila total, o cálculo foi elaborado através do método da

EMBRAPA (1997). O intuito da metodologia foi de obter o percentual de argila e silte presente em cada amostra do perfil estudado. E também buscou analisar camadas diferenciadas.

### 5.10 Análise Granulométrica a laser (Malvern)

A determinação do tamanho das partículas foi realizada em equipamento Mastersizer 2000, acessório MU da Malvern Instruments, segundo a ABNT/NBR-7181 (1984). Inicialmente as amostras < 0,020 mm foram dispersas em 700 mL de água deionizada e submetidas a ultrassom em amplitude 30 por 5 minutos. Preenche-se o compartimento de amostra com água deionizada e o material era adicionado gradualmente até atingir a obscuração necessária para realização da medida; a dispersão era mantida sob agitação de 1700 rpm por 30 minutos. Os parâmetros utilizados nos cálculos foram a sensibilidade normal e partícula esférica. Os resultados obtidos referem-se à média de 5 leituras. O Mastersizer efetua análise granulométrica com partículas desde 0,1µm a 1000 µm (ENGLAND, 2003). O objetivo do ensaio foi obter a quantificação das frações granulométricas silte e argila; e analisar se os resultados percentuais possibilitarão efeitos positivos para os ensaios tecnológicos.

### 5.11 Caracterização morfológica

As características morfológicas das amostras foram examinadas de acordo com o Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo (SANTOS *et. al.*, 2005). A caracterização morfológica foi utilizada com o desígnio de separar as camadas de acordo com as suas características, a fim de viabilizar os testes com cada material da sequência estudada.

### 5.12 Determinação de pH em Água e em KCl

A determinação do pH em água seguiu o método da EMBRAPA (1997), que consiste na medição do potencial por meio eletrônico através do eletrodo que é imerso em uma suspensão solo/líquido, na proporção de 1:2,5. Para a determinação do pH em KCl substituiu-se a água destilada por uma solução de KCl 1N. A Tabela II apresenta as faixas de pH segundo a EMBRAPA (2009). A finalidade de execução dos testes foi para determinar o grau de acidez e alcalinidade das amostras estudadas, que influenciam diretamente na floculação das argilas. E para obtenção da carga do solo calculou-se o ΔpH. O pH é o fator que controla as relações de troca iônica, adsorção, entre outras reações. Esses dados são usados na caracterização tecnológica para viscosificantes de fluidos de perfuração.

Tabela II. Faixas de pH do solo (EMBRAPA, 2009).

<b><i>pH</i></b>	<b><i>Estado do Solo</i></b>
< 5,6	Ácido
5,6 ≤ pH < 7,4	Neutro
≥ 7,4	Alcalino

### 5.13 Capacidade de Troca Catiônica (T)

O valor T é a propriedade dos solos ou seus componentes de reter e ceder cátions na superfície coloidal. A determinação do valor T foi realizada na fração bruta e < 0,020 mm conforme as normas da Embrapa Solos (EMBRAPA, 1997). O objetivo da execução do método foi determinar quantitativamente os cátions trocáveis de cada camada. Esse parâmetro pode influenciar na acidez ou alcalinidade das camadas e nos resultados de caracterização tecnológica.

### 5.14 Ataque Sulfúrico

As amostras foram solubilizadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na proporção de 1:1 para a determinação dos elementos: alumínio, silício, ferro e titânio através da espectrofotometria de emissão. O silício foi determinado através do retido do filtrado no papel de filtro e verificado por espectroscopia de absorção atômica. O ataque sulfúrico das amostras foi realizado nos laboratórios da Embrapa Solos segundo o procedimento laboratorial da instituição (EMBRAPA, 1997). O método foi empregado para obter os valores totais dos óxidos extraíveis das amostras e buscar variação nas camadas.

### 5.15 Valores de Ki e Kr

O índice Ki foi inicialmente proposto para indicar a relação molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da fração argila do solo (Equação 1). Os valores de Kr, por sua vez, representam o quociente da divisão entre um elemento de grande mobilidade (Si) e o somatório de elementos de baixa mobilidade (Fe e Al) (Equação 2). Por envolver os teores de ferro, de alumínio e silício, é empregado para separar solos cauliníticos (Kr > 0,75) de solos oxídicos (Kr < 0,75). A relação molar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> expressa presença de ferro em relação a um elemento de muito baixa mobilidade no processo de intemperismo, em razão disto tem sido usada na classificação de solos. A resultante para calcular esse índice é o ataque sulfúrico, pois pressupõe que o extrato sulfúrico dissolva apenas minerais secundários (argilominerais) e que percentuais de Fe, Al, Si e Ti sejam próximos aos da fração coloidal do solo (EMBRAPA, 1997). O método buscou variações nas camadas. Assim, os índices foram calculados da seguinte forma:

(1) $K_i = (SiO_2 / Al_2O_3) \times 1,7$	(2) $K_r = (SiO_2 / (Fe_2O_3 \times 0,64) + Al_2O_3) \times 1,7$
--	--

### 5.16 Caracterização Mineralógica

#### 5.16.1 Difractometria de Raios X (DRX)

De acordo com ALBERS *et al.* (2002), dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X (DRX) é a mais indicada na determinação das fases cristalinas dos argilominerais. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos

cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X, onde os argilominerais são classificados com base nas distâncias interplanares.

Para a determinação da mineralogia por DRX as amostras foram analisadas através de um equipamento Bruker-D4 endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K $\alpha$  (40 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 0,5 segundos por passo e coletados de 5 a 80° 2 $\theta$ , com detector sensível à posição lynxeye. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados do padrão do ASTM (American Society for Testing and Materials). O objetivo do método foi a determinação da mineralogia da fração argila de todas as amostras.

### **5.16.2 Análise Química Total (FRX)**

Foi utilizada a Fluorescência de raios X (FRX) para determinação dos teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MnO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, BaO e TiO<sub>2</sub> das amostras brutas e das frações < 0,020 mm. O método de preparo das amostras para a determinação dos elementos foi elaborado por pastilha fundida com fluxo (tetra/metaborato de lítio). Essas determinações foram obtidas por uma varredura semiquantitativa utilizando um espectrômetro de FRX, modelo PW 2400 Phillips sequencial. As análises das amostras foram realizadas no Laboratório de Fluorescência de raios X do Departamento de Geologia da UFRJ. A finalidade do ensaio foi determinar os elementos químicos presentes nas amostras.

### **5.16.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Para as análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi usado FEI, modelo QUANTA 400 equipado com um sistema de microanálise por espectrometria de raios X (EDS) Oxford link ISIS 300. As amostras foram analisadas no MEV através de imagens formadas pelo detector de elétrons retroespalhados (GOLDSTEIN *et al.*, 1992).

Esta técnica fundamenta-se na interação entre a matéria com elétrons excitados e destina-se principalmente à produção de imagens com aumentos. Na superfície e volume imediatamente abaixo do ponto de incidência de elétrons são produzidas emissões de raios X características dos elementos químicos presentes através do sistema EDS (FIGUEIREDO, 2000). O objetivo da metodologia foi obter a morfologia dos grãos presentes nas amostras brutas e <0,020 mm, bem como, a análise dos elementos químicos das partículas para confirmação e comparação dos resultados das análises químicas totais.

### **5.16.4 Mapeamento da composição química dos grãos**

As amostras foram analisadas após a seleção dos grãos por meio da Lupa Binocular para as partículas esverdeadas e com brilho opaco que ofereciam dúvida quanto a sua identificação. Os grãos foram impregnados com resina líquida e desbastados até a superfície da partícula, elas foram observadas por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura FEI, modelo QUANTA 400 com capacidade de análise química por dispersão de

energia de raios X (EDX) a fim de obter o mapa dos elementos químicos. Os elementos selecionados e analisados foram Fe, Ca, Al, Si e Cl. A escolha dos elementos foi de acordo com a fórmula química do Epidoto:  $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$ , segundo o DANA (1978).

### 5.16.5 Análise Térmica

Baseia-se na troca de calor com o meio (reações endotérmicas e exotérmicas) que remete diretamente a transformação de fase. A amostra é submetida a aquecimento e resfriamento graduais, e o equipamento registra as temperaturas em que houve mudança de fase. Esse método é bastante válido para determinar intervalos de temperatura de estabilidade de fases. Segundo SANTOS (1975) a análise térmica diferencial é um método de identificação de argilominerais e suas misturas, naturais ou artificiais, que pela posição, forma e intensidade dos picos endo e exotérmicos dos termogramas é possível a identificação precisa dos argilominerais bastante puros.

As análises termogravimétricas foram feitas em equipamento SDT 2960-TA Instrument, com porta amostra de platina, nas condições de operação: percentual de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1000^\circ\text{C}$ , foram usados 10 mg de amostra, foi utilizado como referência a alumina calcinada e a atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL/min. Os registros da variação de massa e da alteração da temperatura foram realizados ao mesmo tempo. O método foi utilizado para complementar a investigação mineralógica. A identificação dos picos foi realizada através de SANTOS (1989).

### 5.16.6 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica baseada na emissão, sem recuo, de radiação gama – o Efeito Mössbauer. A radiação pode ser empregada como uma sonda dos níveis de energia nuclear, os 41 espectros Mössbauer são diferentes para cada tipo de composto e estas diferenças podem ser atribuídas às chamadas interações hiperfinas (HAWTHORNE, 1995).

A espectroscopia Mössbauer permite diferenciar os estados de oxidação de átomos, estados eletrônicos de *spin* e vizinhança estrutural. É de interesse peculiar, mineralógico e petrográfico, a possibilidade de proceder aos estados de oxidação e de ocupação de sítios dos elementos (isótopos) sensíveis à técnica. Em relação à mineralogia, o  $^{57}\text{Fe}$  é o isótopo mais relevante, devido a vários minerais serem portadores do elemento ferro (POUPEAU e SCORZELLI, 1997).

A espectroscopia Mössbauer pode ser usada no estudo da aglomeração do íon ferro com os argilominerais. Os espectros Mössbauer foram obtidos a temperatura ambiente (TA) e a 80 K e 300 K, em um espectrômetro (512 canais) em geometria de transmissão operando em modo de aceleração constante. A calibração da velocidade foi realizada com uma folha de  $\alpha\text{Fe}$  metálico ( $V_{\text{max}} \sim 12 \text{ mm/s}$ ) (SANTOS FILHO, 2010). As análises de Espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), em espectrômetro com geometria de transmissão, usando uma fonte  $^{57}\text{Co}$  difundida em uma matriz de

Rh. O método foi utilizado para aferir com precisão os índices de ferro nas amostras e o tipo de geometria dos sítios ocupados, para verificar se haveria interferência nos ensaios tecnológicos.

## 5.17 Caracterização Tecnológica

### 5.17.1 Ensaios de Ativação

Os ensaios de beneficiamento das amostras de Cubati consistiram no processo de ativação com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Figura 11), análise da viscosidade aparente e plástica, além da suspensão mineral para diagnosticar a viscosidade. Os testes foram baseados na norma N-2605 B da Petrobras (PETROBRAS, 1998). Os métodos foram usados para adequar o material argiloso de acordo com as normas da Petrobras, a fim de torná-lo sódico para o uso como fluidos viscosificantes a base água na exploração de petróleo.

O procedimento de ativação da argila foi realizado a partir de amostras com cerca de 300 g, que foram espalhadas em bandejas (Figura 11) e logo em seguida uma solução 5% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foi aplicada sobre cada alíquota na configuração de spray, variando-se apenas o volume que foi adicionado em cada bandeja, para a dosagem das quantidades de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  correspondentes a 1, 2, 3, 4 e 5% em peso cada. Os recipientes foram cobertos para impedir a perda de umidade. A partir de então, coletaram-se amostras de todas as bandejas após 24, 48, 72 e 96 horas para avaliar o resultado do tempo de contato da solução com a argila.



Figura 11: Ativação das amostras com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### 5.17.2 Ensaios de Viscosidade

As suspensões para os testes de viscosidade foram preparadas num agitador Hamilton Beach, segundo a norma N-2605 B Petrobras (PETROBRAS, 1998a). Foram utilizados 24,3 g de argila com granulometria passante em 200 mesh (74  $\mu\text{m}$ ), dispersas em 500 mL de água e agitada por um período de 20 minutos, a 17000 rpm, após essa etapa, a suspensão ficou em repouso por 24 horas.

Os ensaios de viscosidade foram desempenhados utilizando-se um viscosímetro FANN modelo 35A e foram efetivados seguindo o método N-2605 B (PETROBRAS, 1998a): a suspensão preparada no dia anterior, e após o repouso de 24 horas foi agitada (Figura 12a) por 5 minutos em uma velocidade de 17000 rpm e, logo



após, transferida para o copo do viscosímetro (Figura 12b) onde foi feita a leitura em 600 rpm durante 2 minutos e em 300 rpm durante 15 segundos, segundo a normalização da Petrobras N-2605 B. Todos os demais valores utilizados estão especificados na norma citada.

Em sequência do procedimento acima, foram preparados os ensaios para o volume do filtrado API de acordo com especificações da N-2604 B e N-2605 B (PETROBRAS, 1998).

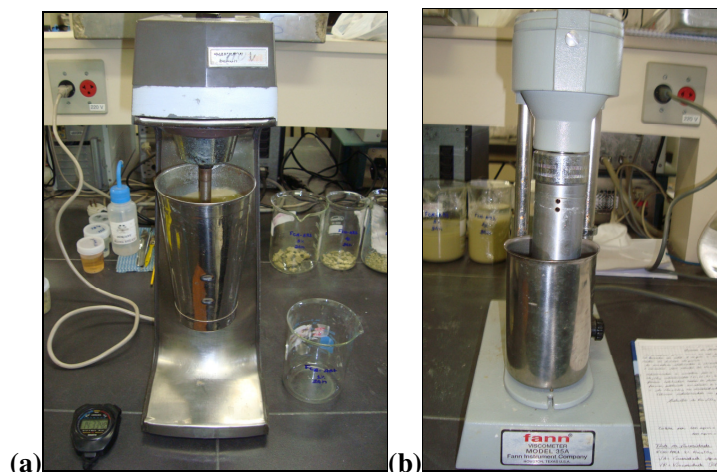


Figura 12: Preparação das suspensões no agitador (a), Viscosímetro FANN modelo 35A (b).

### 5.17.3 Filtrado API

O volume de filtrado API trata-se da suspensão preparada anteriormente que retorna ao copo do misturador Hamilton Beach, após as leituras das viscosidades, onde o material é submetido à agitação durante 1 minuto com velocidade específica alta (17000 rpm). E em seguida, o material é transferido para o filtro-prensa API FANN (Figura 13) contendo um papel-filtro tipo Whatman nº 50, sendo aplicada uma pressão de  $690 \pm 35$  kPa ou  $(100 \pm 5)$  psi em menos de 30 segundos. Em seguida, o material líquido passante é coletado em uma proveta durante 30 minutos a partir do momento de início da pressão, este volume será validado como a resultante que é anotado com precisão de 0,2 mL. O método usado para esse procedimento está de acordo com a norma N-2605 B (PETROBRAS, 1998).



Figura 13: Filtro-prensa API FANN e cilindro de nitrogênio.

## CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização física, mineralógica e tecnológica do depósito de argilas de Cubati - PB. Os detalhamentos dos resultados obtidos do perfil analisado estão expostos neste tópico.

### 6.1 Análise por Lupa Binocular

A seguir estão apresentadas as microimagens das frações > 0,057 mm das amostras separadas, lavadas com água destilada e visualizadas na lupa binocular, e através do programa foram obtidas as fotografias gerais e mais detalhadas dos grãos. As identificações dos minerais e suas descrições foram baseadas nas características físicas descritas em DANA (1978).

De acordo com DANA (1978), as características físicas dos minerais encontrados são: quartzo é incolor podendo ocorrer inclusões e os cristais são prismáticos; os feldspatos apresentam boa clivagem em duas direções que fazem entre si um ângulo de 90° ou próximo disso; epidoto possui brilho vítreo, cor verde amarelo a verde escuro, cinza ou preto; os óxidos de manganês ocorrem geralmente em partículas finamente dispersas, mas também podem ser observados na forma de revestimentos descontínuos na superfície dos agregados.

Foram identificados nas amostras (FCN-AR1, FCN-AR2 e FCN-AR3) os minerais de quartzo em sua maioria, além destes, foram encontrados grãos de quartzo com inclusões de manganês, óxido de manganês, feldspatos, feldspatos bastante alterados e epidoto (Figuras 14 a 17 a, b, c). A confirmação do epidoto foi obtida através do mapeamento da composição química por meio do MEV/EDX. Na amostra FCN-AR4 foram encontrados apenas grãos de quartzo e aglomerados de argilominerais.

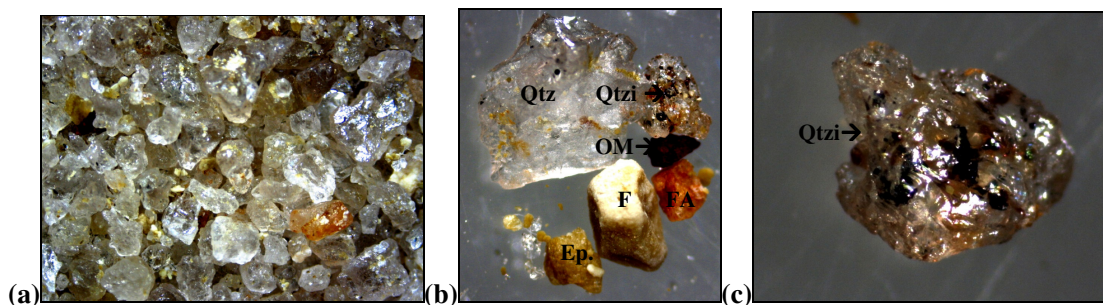


Figura 14: Microimagens dos minerais contidos na fração > 0,053 mm da amostra FCN-AR1: Qtz: quartzo (a), minerais de quartzo, quartzo com intrusões, OM: óxido de manganês, F: feldspato, FA: feldspato alterado, Ep.: epidoto (b) e Qtzi: quartzo com inclusões (c).

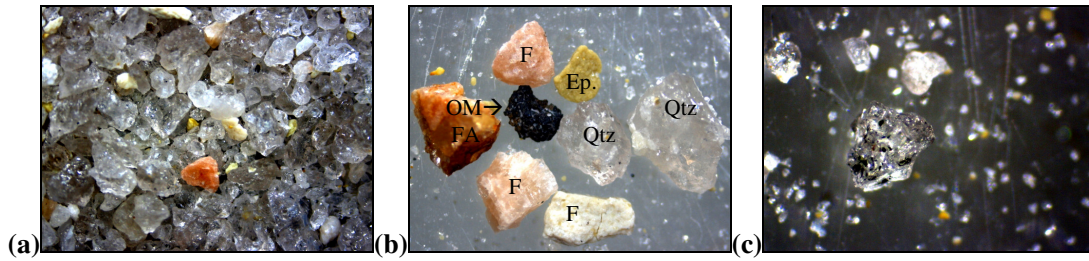


Figura 15: Microimagens dos minerais contidos na fração > 0,053 mm da amostra FCN-AR2: quartzo (a), minerais de quartzo, óxido de manganês, feldspato, feldspato alterado, epidoto (b) e quartzo com inclusões (c).

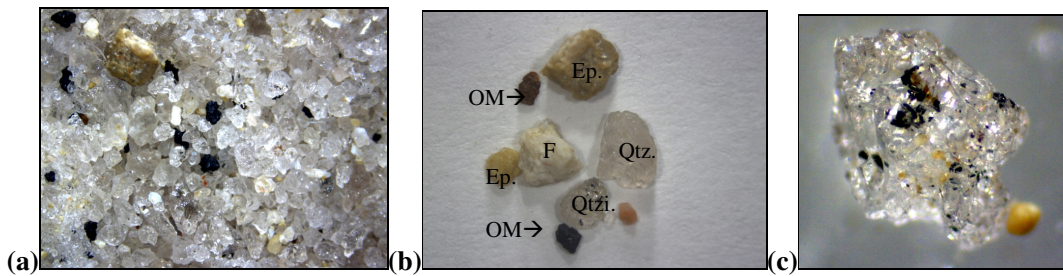


Figura 16: Microimagens dos minerais contidos na fração > 0,053 mm da amostra FCN-AR3: quartzo, óxido de manganês e feldspato (a), minerais de quartzo, óxido de manganês, feldspato, quartzo com inclusões, epidoto (b), quartzo com inclusões (c).

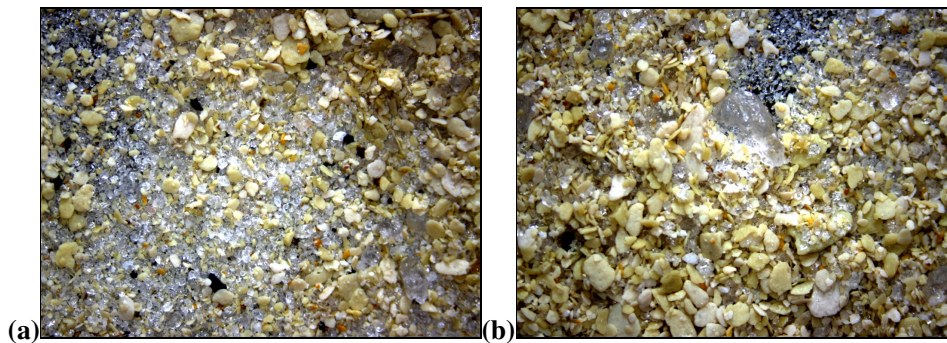


Figura 17: Microimagens dos minerais contidos na fração > 0,053 mm da amostra FCN-AR4: quartzo, óxidos de manganês e aglomerados de argilominerais (a) e grãos de quartzo e aglomerados de argilominerais (b).

A amostra FCN-AR1 possui presença elevada de quartzo em relação às demais, contrariamente ao que foi observado na FCN-AR4 que demonstrou grande quantidade de aglomerado de argilominerais e baixa concentração de quartzo. Ainda na amostra FCN-AR1, os minerais aparentavam estar mais intemperizados que nas amostras das camadas subjacentes, devido a esse estado dos grãos houve a suspeita da existência do epidoto. Na amostra FCN-AR3, os óxidos de manganês foram encontrados livre do quartzo com mais

frequência e não foram encontrados grãos de feldspatos bem preservados como na amostra FCN-AR2. Já na amostra FCN-AR4 os grãos de quartzo encontrados apresentavam granulometria mais fina do que nas outras amostras, com exceção de alguns grãos, além de possuir aglomerados de argilominerais bem compactados e óxidos de manganês livres.

## 6.2 Análise granulométrica

De acordo com a análise granulométrica efetuada através do método da NBR-7181 (ABNT, 1984), as amostras apresentaram resultados distintos, mas prevalecendo um alto percentual de argila. Na fração areia a predominância foi da granulometria fina (Tabela IV). As curvas granulométricas das amostras FCN-AR1, FCN-AR2, FCN-AR3 e FCN-AR4 encontram-se nos anexos (Anexo 1). Na tabela III estão apresentados os resultados da composição granulométrica das amostras.

Tabela III. Composição Granulométrica (%)

	<b>Argila</b>	<b>Silte</b>	<b>Areia</b>	<b>Pedregulho</b>
<b>FCN-AR1</b>	55,84	35,54	8,61	0
<b>FCN-AR2</b>	62,59	27,60	9,82	0
<b>FCN-AR3</b>	68,56	18,50	12,94	0
<b>FCN-AR4</b>	82,95	15,49	1,56	0

Tabela IV. Composição da fração Areia (%)

	<b>Areia</b>		
	<b>Fina</b>	<b>Média</b>	<b>Grossa</b>
<b>FCN-AR1</b>	6,14	2,47	0
<b>FCN-AR2</b>	8,05	1,77	0
<b>FCN-AR3</b>	9,94	3,00	0
<b>FCN-AR4</b>	1,34	0,22	0

A análise dos resultados indicou que na distribuição granulométrica das amostras, elas possuem quantidades próximas de frações argila e silte, exceto a amostra FCN-AR4 que apresenta um percentual de argila maior e menor percentual de areia, evidenciando que a mesma oferece uma possibilidade de obter maiores viscosidades. Portanto, prevalece à fração argila com cerca de 55 a 82% das partículas das amostras, entretanto, ainda pode ser observado que as mesmas também possuem uma fração areia compondo de 1 a 12% do total das amostras, e nesta fração prevalece a areia fina variando de 1 a 10% da fração areia total (Tabela IV).

Pode-se observar que há um aumento gradual de argila nas camadas mais profundas enquanto que o silte decresce nessa mesma direção. Os percentuais de areia mostram que a camada mais profunda possui menos proporção de areia.

### 6.3 Relação Silte/Argila

A determinação silte/argila foi efetuada através da relação percentual de silte/argila obtidos através da análise granulométrica. Os resultados (Tabela V) mostram que há predominância de argila em relação ao silte e que a relação diminui com a profundidade indicando que nas camadas inferiores houve deposição de materiais mais finos. Os dados permitem conduzir que as camadas são diferenciadas.

Tabela V. Resultados da determinação silte/argila.

<b>FCN-AR1</b>	0,636
<b>FCN-AR2</b>	0,440
<b>FCN-AR3</b>	0,269
<b>FCN-AR4</b>	0,186

### 6.4 Análise Granulométrica a laser (Malvern)

Para a observação das micro partículas foi empregada a metodologia da análise granulométrica a laser de acordo com a difração de laser (ABNT/NBR-7181, 1984; ENGLAND, 2003). A faixa granulométrica das amostras (Figuras 18 a 21) varia de 1 a 30  $\mu\text{m}$ , exceto para a amostra FCN-AR1, compreendendo em torno de 0,8  $\mu\text{m}$  a 25  $\mu\text{m}$ . Não houve variações abruptas na granulometria da fração argila em nenhuma amostra. As tabelas com a distribuição do tamanho de partículas das amostras encontram-se no Anexo 2.

Segundo MENEZES *et al.* (2009) as argilas de Cubati estudadas pelos autores apresentaram concentração de partículas em duas faixas de tamanhos entre 3 e 4  $\mu\text{m}$  e entre 15 e 25-30  $\mu\text{m}$ . Assim, os resultados para as amostras estudadas mostraram-se nas faixas granulométricas encontradas por esses autores para as argilas dessa região e estão semelhantes aos resultados encontrados na presente pesquisa. De acordo com LUZ *et al.* (2004) as amostras de Wyoming atingiram 79% de partículas < 2,5  $\mu\text{m}$ .

A partir das análises granulométricas a laser foram obtidos os valores das áreas de superfície específica das amostras, as quais são apresentadas na Tabela VI.

Tabela VI. Determinação da área de superfície específica das amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Área de Superfície Específica (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
FCN-AR1	1,56
FCN-AR2	1,24
FCN-AR3	1,37
FCN-AR4	1,27

A área de superfície específica varia de acordo com a textura da amostra, dessa forma, a fração submetida às medidas foi a < 0,020 mm. A área de superfície específica foi calculada através da densidade média de partículas por meio do software do equipamento do Malvern utilizando o método de Fraunhofer. Os resultados mostram que as amostras apresentam valores baixos e que as amostras FCN-AR1 e a FCN-AR3 apresentam uma textura maior em relação à FCN-AR2 e FCN-AR4; uma argila esmectítica natural apresenta área específica na faixa de 30 a 120 m<sup>2</sup>/g. Não foram encontrados trabalhos que apresentassem a área superficial das argilas da região onde foram estudadas e com o mesmo método utilizado.

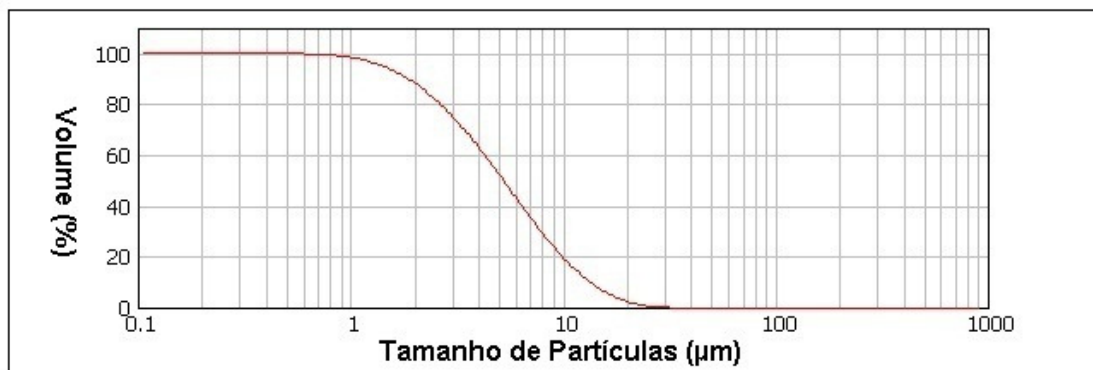


Figura 18: Curva de distribuição volumétrica de tamanho de partícula da fração silte e argila da FCN-AR1.

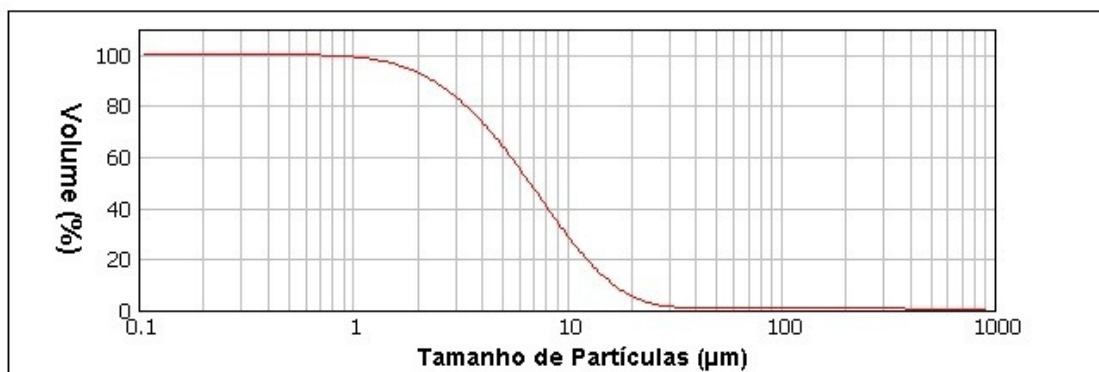


Figura 19: Curva de distribuição volumétrica de tamanho de partícula da fração silte e argila da FCN-AR2.

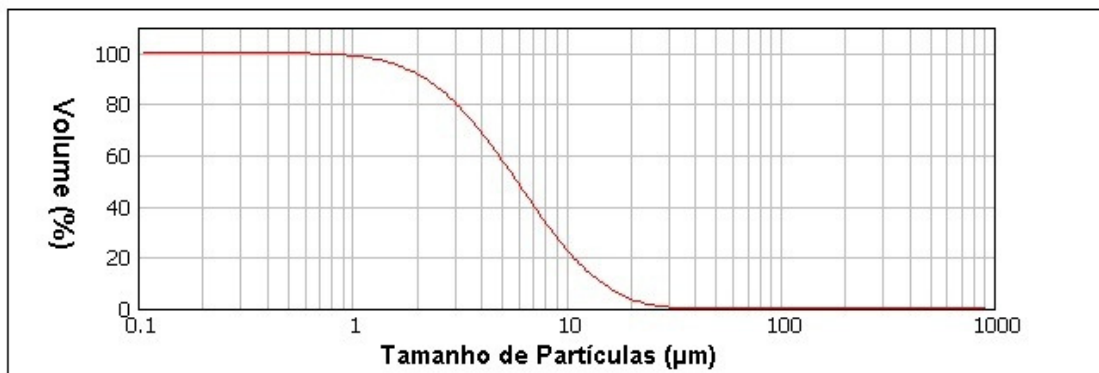


Figura 20: Curva de distribuição volumétrica de tamanho de partícula da fração silte e argila da FCN-AR3.

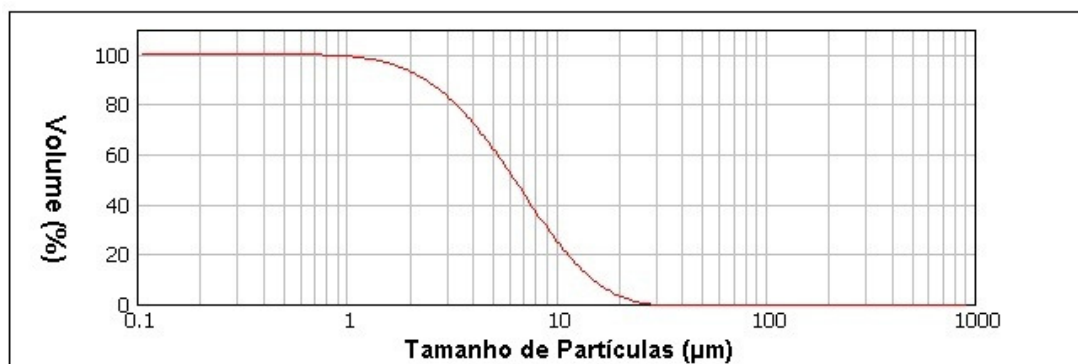


Figura 21: Curva de distribuição volumétrica de tamanho de partícula da fração silte e argila da FCN-AR4.

### 6.5 Caracterização morfológica

A identificação das características morfológicas do solo estudado objetivou reconhecer o comportamento do material mediante métodos específicos para solos e separar camadas individuais para o estudo. Foram levadas em consideração as características morfológicas internas (anatômicas). As características estudadas foram cor, textura, porosidade, cerosidade e consistência. O método utilizado foi baseado no Manual de Descrição e Coleta de solo no campo (SANTOS *et al.*, 2005). A Tabela VII mostra os resultados da caracterização morfológica das amostras FCN-AR1, FCN-AR2, FCN-AR3 e FCN-AR4.

Tabela VII. Características morfológicas das amostras do perfil de Cubati.

	<b>FCN-AR1</b>	<b>FCN-AR2</b>	<b>FCN-AR3</b>	<b>FCN-AR4</b>
<b>Profundidade</b>	1,5 m	2 m	4 m	5 m
<b>Cor seco</b>	5y 6/4 oliva claro acinzentado	5y 7/2 cinzento claro	5y 7/2 cinzento claro	5y 8/1 branco
<b>Cor úmido</b>	5y 5/4 oliva	5y 8/2 amarelo claro acinzentado	5y 8/2 amarelo claro acinzentado	5y 8/2 amarelo claro acinzentado
<b>Textura Tátil</b>	argilosa	argilosa	argilosa	argilosa
<b>Porosidade</b>	Pequenos, poucos poros	Pequenos, poucos poros	Pequenos, poucos poros	Pequenos, poucos poros
<b>Cerosidade</b>	Sem	Sem	Sem	Sem
<b>Consistência</b>	Plástica e pegajosa	Plástica e ligeiramente pegajosa	Ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa	Ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa
<b>Cimentação</b>	Não há	Não há	Não há	Não há
<b>Nódulos e concreções minerais</b>	Não há	Não há	Não há	Não há
<b>Conteúdo de carbonatos</b>	Não houve efervescência	Não houve efervescência	Não houve efervescência	Não houve efervescência
<b>Eflorescência</b>	Não há	Não há	Não há	Não há



## 6.6 Determinação de pH em Água e em KCl

A mensuração do pH em água e em KCl foi executada de acordo com o Manual de métodos de análise de solo da Embrapa (1997). Na Tabela VIII estão apresentados os resultados obtidos para suspensões com água e cloreto de potássio (KCl).

Os resultados conseguidos através da determinação com água apontaram um pH neutro, entretanto, com a suspensão com KCl indicou um pH fortemente alcalino a moderadamente alcalino (Tabela VIII), de acordo com o EMBRAPA (2009). A diferença entre os valores de pH ( $\Delta$ pH) calculado através da diferença entre o pH em KCl e o pH em água foi positiva para todas as amostras, indicando ser o material eletropositivo, assim adsorvendo mais ânions do que cátions. Os resultados permitem observar que as cargas das camadas são diferenciadas.

Em TONNENSEN *et al.* (2011) as amostras de Cubati brutas apresentaram resultados variando de 7,65 a 9,77. E em SILVA (2011) a variação das amostras brutas de Boa Vista foi de 7,4 a 9,4. Assim, os resultados encontrados na pesquisa apresentaram-se próximos aos dos autores acima.

Tabela VIII. Resultados da determinação do pH das amostras em H<sub>2</sub>O e KCl.

	FCN-AR1	FCN-AR2	FCN-AR3	FCN-AR4
<b>pH em H<sub>2</sub>O</b>	6,40	6,17	6,33	6,35
<b>pH em KCl</b>	8,45	8,94	7,59	7,49
<b><math>\Delta</math>pH</b>	2,05	2,77	1,26	1,14

## 6.7 Capacidade de Troca Catiônica (T)

Os valores da capacidade de troca catiônica para as esmectitas, indicados na literatura, estão entre os valores de 60 a 170 meq/100g (BALTAR *et al.*, 2003). Entretanto, de acordo com GRIM (1968) as argilas esmectíticas da Paraíba geralmente apresentam valores entre 50 e 90 meq/100g de argila.

Os resultados das amostras brutas (Tabela IX) apresentaram valores dentro dos que estão descritos na literatura para as argilas esmectíticas da Paraíba. Nas amostras < 0,020 mm (Tabela IX) os resultados mostram-se também dentro da faixa descrita segundo GRIM (1968).

Todas as amostras apresentaram atividade alta (Ta) a muito alta (Tma), conforme a metodologia da EMBRAPA (2009). Os resultados encontrados no presente trabalho estão semelhantes aos descritos por MENEZES *et al.* (2009) para as argilas da Fazenda Campos Novos em Cubati. Em MENEZES *et al.* (2009) a capacidade de troca de cátions nas 8 amostras estudadas variou de 23,13 a 43,95 meq/100g, estes valores foram associados ao elevado teor de minerais acessórios e impurezas nas argilas estudadas.

De acordo com LUZ *et al.* (2004) a CTC encontrada foi atribuída principalmente às esmectitas. Os valores de CTC encontrados para as argilas de Cubati pelos autores estão entre 61 a 106 meq/100g; já para a argila de Wyoming o resultado foi de 62 meq/100g. No presente trabalho todas as amostras encontraram-se

dentro do intervalo de valores estipulado para as argilas esmectíticas (60-170 meq/100g, exceto a FCN-AR4 <0,020 mm). Em PEREIRA (2008), os resultados da CTC das amostras de argilas naturais variaram de 56 a 76 meq/100g.

E conforme ARANHA (2007) a CTC encontrada para as argilas de Wyoming em ensaios realizados por CHURCHMAN (2002) *apud* ARANHA (2007) variou de 76 a 94 meq/100g, o método usado foi o de Cloreto de bário. E para as argilas de Boa Vista os resultados encontrados pelo autor variaram de 54 a 106 meq/100g para as amostras brutas. Resultados semelhantes aos encontrados na presente pesquisa para a CTC foram observados por ARANHA (2007) e PEREIRA (2008).

Tabela IX. Valor T corrigido da TFSA para fração argila.

<i>Amostras</i>	<i>T (meq/100g)</i>
<b>FCN-AR1 Bruta</b>	62,8
<b>FCN-AR2 Bruta</b>	79,08
<b>FCN-AR3 Bruta</b>	64,46
<b>FCN-AR4 Bruta</b>	66,90
<b>FCN-AR1 &lt;0,020 mm</b>	53,54
<b>FCN-AR2 &lt;0,020 mm</b>	84,03
<b>FCN-AR3 &lt;0,020 mm</b>	72,05
<b>FCN-AR4 &lt;0,020 mm</b>	50,51

## 6.8 Ataque Sulfúrico

Para a determinação de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> dos minerais secundários foi empregado o método do ataque sulfúrico, realizado na Embrapa Solos e os resultados estão expressos na Tabela X. As amostras apresentaram altos teores de SiO<sub>2</sub> devido à presença de argilominerais, confirmados nos métodos de difração de raios X e mapeamento da composição química das partículas.

Os dados obtidos para as amostras brutas permitem observar que os teores de SiO<sub>2</sub> se destacam, seguidos do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e em pequenas proporções Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>. Observa-se também que os resultados de SiO<sub>2</sub> crescem nas camadas inferiores com exceção da terceira. O Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem valores mais altos no primeiro nível, no 2º e 3º níveis apresentam valores mais baixos e no 4º nível aumenta, no entanto, não superando o 1º nível.

Os dados para as amostras <0,020 mm mostraram que os valores de SiO<sub>2</sub> são semelhantes e também se destacam, como nas amostras brutas, em seguida estão o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, respectivamente. As proporções elevadas para o SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, podem ser explicadas pela concentração dos argilominerais e a eliminação dos contaminantes. Os resultados na FCN-AR2 <0,020 mm apresentou um valor mais baixo em relação à camada superior para o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e na FCN-AR3 <0,020 mm o valor foi maior para o mesmo elemento. Assim como nos resultados das amostras brutas, as proporções de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas amostras <0,020 mm são menores no 2º e 3º nível e maiores no 1º e no 4º nível e podem ser relacionadas com a esmectita. E em relação ao TiO<sub>2</sub>

nas amostras <0,020 mm os resultados foram maiores em relação as amostras brutas, entretanto, nos níveis 2°, 3° e 4° os resultados foram idênticos.

A análise dos dados permitiu concluir que a composição química das camadas é diferenciada.

Tabela X. Resultados do Ataque Sulfúrico (g/kg)

<b>Amostras</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>
<b>AR1 Bruta</b>	294	149	92	6,6
<b>AR2 Bruta</b>	298	188	46	7,6
<b>AR3 Bruta</b>	280	167	41	7,0
<b>AR4 Bruta</b>	325	205	61	8,0
<b>AR1 &lt;0,020 mm</b>	331	174	105	8,1
<b>AR2 &lt;0,020 mm</b>	338	159	57	8,5
<b>AR3 &lt;0,020 mm</b>	339	203	51	8,5
<b>AR4 &lt;0,020 mm</b>	339	211	64	8,5

## 6.9 Valores de Ki e Kr

Os resultados apresentados na Tabela XI foram calculados a partir dos teores de alumínio, silício e ferro determinados pelo método do ataque sulfúrico, referentes às amostras de solo total ou amostras brutas. Dessa forma, os valores foram calculados a partir da diferença entre o teor de silício e do teor de alumínio, divididos pelos pesos moleculares, isso para o valor da relação molecular do Ki; e para o valor do Kr essa relação foi somada a quantidade de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das amostras.

Os teores de SiO<sub>2</sub> foram maiores que os de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resultando em valores de Ki elevados. Os valores resultantes (Tabela XI) indicaram que o solo possui presença de argilominerais expansíveis, o que foi confirmado nos DRX das amostras glicoladas.

Tabela XI. Resultados dos coeficientes (Ki e Kr)

	<b>FCN-AR1</b>	<b>FCN-AR2</b>	<b>FCN-AR3</b>	<b>FCN-AR4</b>
<b>Valor de Ki</b>	3,35	2,69	2,85	2,69
<b>Valor de Kr</b>	2,40	2,32	2,46	2,26

## 6.10 Caracterização Mineralógica

### 6.10.1 Difractometria de Raios X (DRX)

Através da difratometria de raios X (DRX) as amostras foram caracterizadas e verificou-se que a mineralogia é constituída essencialmente por esmectita, ilita, caulinita, epidoto e quartzo (Figuras 22 a 25). A seguir estão apresentados os difratogramas das amostras naturais, glicoladas e aquecidas. As análises de difração de raios X foram feitas em lâminas confeccionadas pelo método do esfragaço com a fração argila. Esta foi obtida a partir da separação granulométrica por sedimentação seguindo a lei de Stokes. As lâminas, foram divididas em lâminas guias com argila natural, e as restantes, foram glicoladas etileno-glicol e aquecidas a 550° C.

Para a identificação dos minerais contidos nos difratogramas foram reconhecidos os seguintes valores de (d) para o tubo de cobalto (Co K $\alpha$ ) para cada mineral: esmectita (17,57Å; 17,93Å; 18,97 Å; 16,84 Å), ilita (10,11Å; 10,07 Å; 10,23 Å; 3,58 Å; 3,59 Å; 3,34 Å; 3,31 Å; 3,22 Å; 3,32 Å), caulinita (7,18 Å; 7,14 Å; 1,79 Å), Calcita (15,68 Å; 3,85 Å; 3,35 Å; 3,03 Å; 2,8 Å; 2,49 Å; 2,28 Å; 2,09 Å; 1,91 Å; 1,87 Å; 1,62 Å; 1,60 Å; 1,52 Å; 1,47 Å; 1,43 Å e 1,42 Å) e epidoto (5,06 Å; 4,86 Å; 4,88 Å; 4,96 Å; 2,39 Å; 2,38 Å; 2,00 Å). Nota-se que houve o deslocamento do pico da esmectita nas amostras glicoladas. Além do mineral expansível, foi identificada a ocorrência de quartzo, caulinita, ilita, epidoto e, possivelmente, algum interestratificado esmectita/ilita, no segundo pico dos difratogramas (Figuras 22 a 25). Há o colapso do pico da caulinita quando as amostras são aquecidas a 550°C. A quantidade de ilita é maior nas amostras FCN-AR1 e FCN-AR3, isso é evidenciado através dos picos do argilomineral, o que pode ser ratificado através das análises químicas pelo teor de K nas amostras. A presença da esmectita e da caulinita apresenta-se constante nas amostras e apresentam picos semelhantes, contudo, em relação ao quartzo a amostra FCN-AR1 apresenta uma intensidade um pouco maior em comparação com as outras amostras. Os teores encontrados na análise química para Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> podem estar relacionadas com a esmectita.

De acordo com ARANHA (2007), a composição mineralógica encontrada para as argilas de Boa Vista é esmectita, caulinita, quartzo e cristobalita. Para as argilas de Wyoming a mineralogia presente nas amostras analisadas é composta por esmectita, beidelita, ilita, quartzo, anortita, cristobalita, microclínio e caulinita. A composição mineralógica das argilas de Cubati nesta pesquisa assemelha-se mais com as argilas de Boa Vista (PB).

Em LUZ *et al.* (2004) as argilas da Paraíba analisadas apresentaram-se ricas em esmectitas, tendo como minerais acessórios a caulinita e o quartzo. E segundo BALTAR *et al.* (2003), as argilas estudadas apresentaram o predomínio de argilomineral esmectítico, tanto para as argilas de Boa Vista quanto para a de Wyoming, entretanto, houve uma diferença na distância interplanar da esmectita presente na argila de Wyoming em relação às brasileiras, possivelmente causada pela ocupação distinta dos sítios interplanares (Na<sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup>).

Estes resultados também foram observados, em parte, para as amostras de Cubati por TONNENSEN *et al.* (2012), BATISTA *et al.* (2009) e MENEZES *et al.* (2009). E em relação às argilas de Boa Vista os resultados encontrados no presente trabalho foram semelhantes aos de ARANHA (2007), PEREIRA (2008) e SILVA (2011).

A seguir estão apresentados os resultados dos difratogramas de raios X para as amostras naturais, glicoladas e aquecidas.

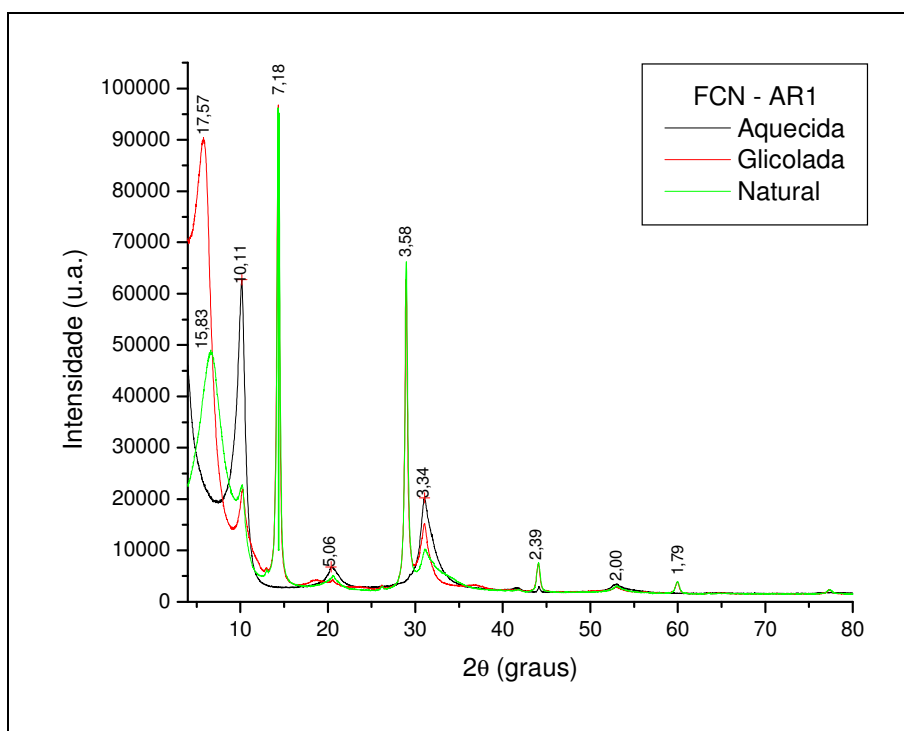


Figura 22: Difratogramas de raios X da amostra FCN-AR1 natural, glicolada e aquecida, Co K $\alpha$  (40 kV/40 mA).

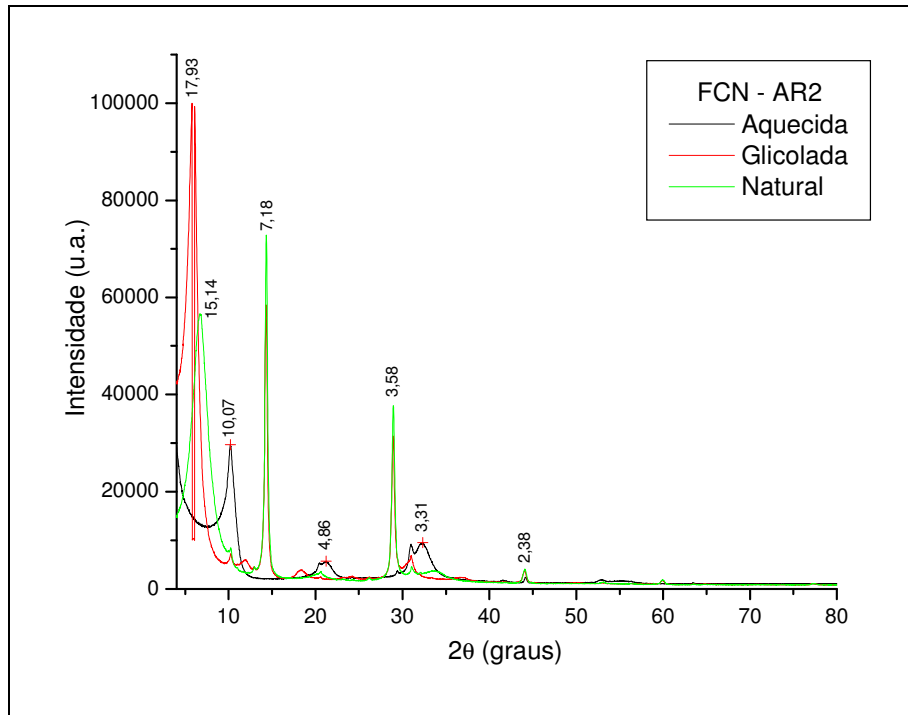


Figura 23: Difratoformas de raios X da amostra FCN-AR2 natural, glicolada e aquecida, Co K $\alpha$  (40 kV/40 mA).

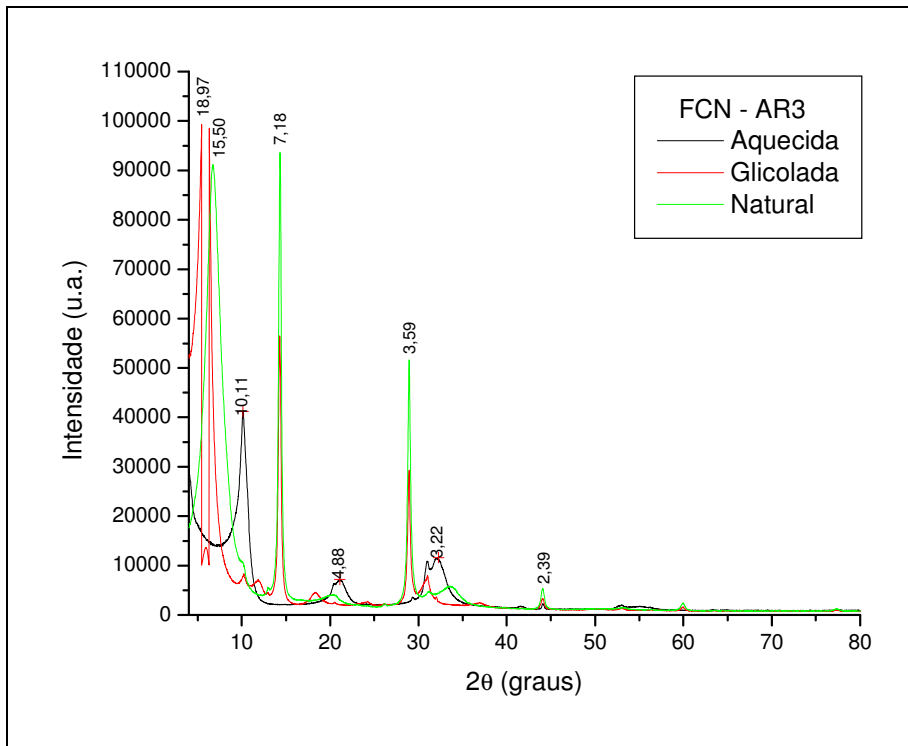


Figura 24: Difratoformas de raios X da amostra FCN-AR3 natural, glicolada e aquecida. Co K $\alpha$  (40 kV/40 mA).

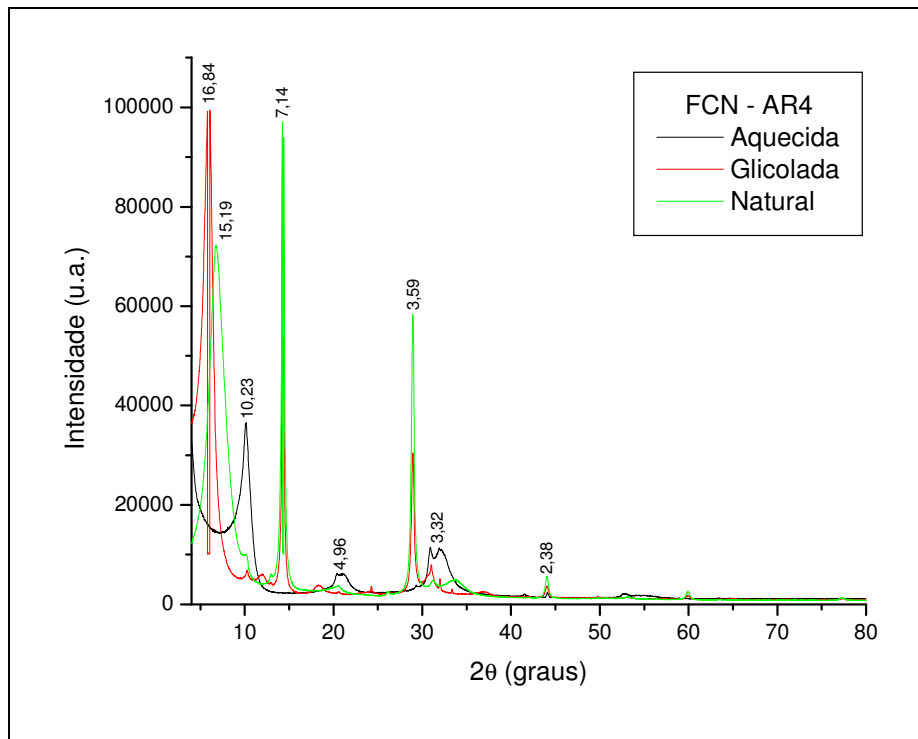


Figura 25: Difratomogramas de raios X da amostra FCN-AR4 natural, glicolada e aquecida. Co K $\alpha$  (40 kV/40 mA).

O material da FCN-N1 (referindo-se ao subnível 1) foi examinado através da reação com ácido clorídrico (HCl) na fase da caracterização morfológica do perfil, o resultado foi a efervescência ou a liberação de CO<sub>2</sub> da amostra. Para a análise geral da sequência estudada, foi relevante entender a composição mineralógica e química do subnível encontrado para avaliar a possibilidade de interferência nos testes de caracterização tecnológica das amostras estudadas. A amostra do subnível foi submetida a difração de raios X e também ao MEV/EDS para a análise química das partículas. Assim, o difratograma abaixo refere-se à subcamada FCN – N1 (Figura 26).

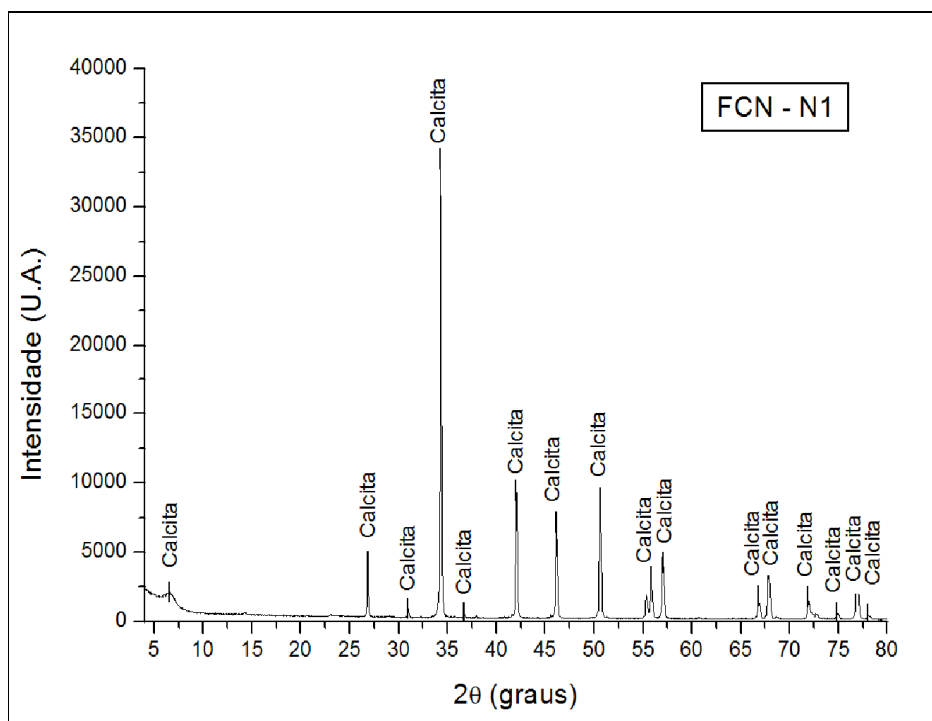


Figura 26: Difratoograma de raios X da amostra FCN - N1 referente à subcamada encontrada entre os horizontes FCN-AR3 e FCN-AR4. Co K $\alpha$  (40 kV/40 mA).

O resultado encontrado para a amostra FCN-N1 de acordo o espectro (Figura 26) e identificação dos picos confirmou que a camada é constituída essencialmente por calcita.

### 6.10.2 Análise Química Total (FRX)

A Tabela XII refere-se aos resultados da análise química total das amostras brutas e a Tabela XIII apresenta os resultados da análise química total das amostras após o tratamento de retirada dos grãos mais grossos (<0,020 mm), principalmente o quartzo.

As análises químicas indicaram que as amostras brutas possuem teores Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variando de 19 a 25% e de SiO<sub>2</sub> variando de 51 a 58%, indicando que o valor refere-se a composição dos argilominerais mais o teor de quartzo nas amostras. O beneficiamento por meio de classificação granulométrica foi feito utilizando peneiras com aberturas de 0,057, 0,044 e 0,020 mm retendo areia e o silte grosso. Esse tratamento foi eficaz para a redução do teor de SiO<sub>2</sub>, como pode ser visto em todas as amostras brutas e < 0,020 mm. Pode-se relacionar essa redução à eliminação do quartzo na fração < 0,020 mm; houve, ainda, a concentração do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente na estrutura das esmectitas.

A redução do teor de SiO<sub>2</sub> encontrado na Tabela XIII, mostra que o tratamento para a diminuição do quartzo foi eficaz, uma vez que o mineral é definido como contaminante para o processo de ativação das amostras, que pode diminuir os valores das viscosidades aparente e plástica. Ainda foi constatado que todas as amostras possuem um baixo teor de ferro em sua composição. Ressalta-se ainda que a FCN-AR1 e FCN-AR2



apresentam baixo teor de bário e a FCN-AR3 contém manganês advindo do óxido de manganês, confirmado através da lupa binocular.

Para a fração <0,020 mm (Tabela XIII), os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram maiores para todas as amostras e o de  $\text{SiO}_2$  foi reduzido para valores de 51 a 52%, indicando que a concentração do material foi promissora. Os óxidos  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{BaO}$  e  $\text{ZrO}_2$  foram determinados apenas na fração bruta; apenas a amostra FCN-AR2 apresentou um pequeno percentual do  $\text{ZrO}_2$ . Os valores de  $\text{K}_2\text{O}$  estimam o conteúdo de ilita que tem participação expressiva no solo, confirmados também no DRX. A composição teórica das esmectitas, segundo TODOR (1976), é  $\text{SiO}_2$ : 66,7%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 28,3%,  $\text{H}_2\text{O}$  que advém de grupos OH: 5%. O teor de ferro das amostras apresentou-se baixo, no entanto, o valor mais elevado foi para a amostra superficial do depósito, o ferro está presente na composição do epidoto e da esmectita.

Não foi detectado teor de  $\text{Na}^+$  em nenhuma amostra, exceto na FCN-AR2 bruta. O percentual de  $\text{CaO}$  encontrado nas amostras brutas evidencia que as esmectitas podem ser classificadas como cálcicas, mostrando assim, a necessidade de ativação com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para transformar a argila em sódica viabilizando o uso como viscosificantes em fluidos de perfuração.

De acordo com MENEZES *et al.* (2009) todas as amostras de argilas esmectíticas de Cubati analisadas pelos autores apresentaram traços de  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ . E os valores encontrados por eles para o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  variaram de 4,26 até 11,12%. Assim, os resultados encontrados para as amostras estão dentro dos limites encontrados na literatura, exceto para a perda ao fogo, pois os resultados mostraram-se maiores do que o dos autores, variando de 8,46 até 12,04%.

Segundo ARANHA (2007), os resultados de  $\text{SiO}_2$  encontrados para as argilas da Paraíba variou de 49 a 55%, já para as argilas de Wyoming os índices foram de 59 a 63%. Para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , as argilas da Paraíba mostraram índice de 14 a 25% e para as de Wyoming os resultados variaram de 22 a 23%. Comparativamente as amostras estudadas nesta pesquisa apresentaram valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dentro dos padrões encontrados para as argilas da Paraíba. E os padrões de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  encontrados pelo autor variaram de 7 a 10%, dentro da média encontrada para as amostras de Cubati. Os teores de  $\text{CaO}$  encontrados em ARANHA (2007) para as argilas de Wyoming variaram de 0,64 a 2,88 e para as argilas de Boa Vista a média foi de 0,5 a 1,26, exceto em duas amostras de Boa Vista que apenas foram detectados traços. Todavia, os índices de  $\text{Na}_2\text{O}$  para as argilas de Wyoming foram de 1,67 a 1,73 e as de Boa Vista variaram de 0,42 a 0,79.

Em AMORIM *et al.* (2006), o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  variou de 4,80% a 8,78%. Estes valores são típicos das argilas de Boa Vista, provavelmente, provenientes do reticulado cristalino da ilita, que contém cerca de 4 a 6% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e dos argilominerais do grupo das esmectitas (SANTOS, 1992).

O teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  encontrado apenas na amostra FCN-AR2 bruta pode indicar uma deposição diferenciada de argila esmectítica. As amostras brutas apresentaram perda ao fogo menor em relação à fração < 0,020 mm, indicando uma perda de massa maior nessa fração, o que está intimamente relacionado ao teor de argilominerais. Os teores de  $\text{SO}_3$  e  $\text{BaO}$  encontrados apenas nas amostras brutas FCN-AR1 e FCN-AR2 podem ser oriundos de algum sulfato de bário existente nas amostras, verificado também no MEV. A barita ( $\text{BaSO}_4$ ) é

utilizada como adensante na lama de perfuração para extração de petróleo e no controle dos fluidos, normalmente são adicionados barita, manganês e outras argilas.

Os resultados encontrados para as análises químicas estão dentro dos padrões relatados por ARANHA (2007), SILVA (2011), TONNENSEN (2011) e MENEZES *et al.* (2009).

Tabela XII. Resultados das análises químicas totais das amostras brutas (% em peso).

Óxidos (%)	FCN-ARI (Bruta)	FCN-AR2 (Bruta)	FCN-AR3 (Bruta)	FCN-AR4 (Bruta)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,87	23,15	22,44	25,93
SiO <sub>2</sub>	56,49	55,19	58,62	51,59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,95	3,12	2,96	4,43
MgO	2,59	2,42	2,43	2,45
K <sub>2</sub> O	1,84	0,75	1,13	0,47
BaO	0,23	0,69	nd	nd
CaO	0,28	0,34	0,35	0,38
TiO <sub>2</sub>	0,51	0,53	0,56	0,63
MnO	nd	nd	0,33	nd
Na <sub>2</sub> O	nd	0,42	nd	nd
ZrO <sub>2</sub>	0,03	0,02	0,04	nd
SO <sub>3</sub>	0,12	0,43	nd	nd
P.F.	11,04	12,90	11,09	14,07
<b>Total</b>	<b>100,00</b>	<b>99,99</b>	<b>99,99</b>	<b>99,97</b>

\*nd: não detectável; P.F.: Perda ao fogo.

Na Tabela XIII estão apresentados os resultados analíticos das amostras com granulometria < 0,020 mm.

Tabela XIII. Resultados das análises químicas totais da fração <0,020 mm (% em peso).

Óxidos (%)	FCN-ARI <0,020 mm	FCN-AR2 <0,020 mm	FCN-AR3 <0,020 mm	FCN-AR4 <0,020 mm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,98	26,16	26,60	27,58
SiO <sub>2</sub>	51,49	51,21	52,84	51,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,67	3,60	3,62	4,54
MgO	2,81	2,77	2,99	2,47
K <sub>2</sub> O	1,69	0,44	0,49	0,39
BaO	nd	nd	nd	nd
CaO	0,28	0,39	0,42	0,42
TiO <sub>2</sub>	0,64	0,57	0,71	0,53
MnO	nd	nd	nd	nd
Na <sub>2</sub> O	nd	nd	nd	nd
ZrO <sub>2</sub>	nd	0,01	nd	nd
SO <sub>3</sub>	nd	nd	nd	nd
P.F.	13,41	14,80	12,30	12,79
<b>Total</b>	<b>100,01</b>	<b>100,00</b>	<b>99,99</b>	<b>99,98</b>

\*nd: não detectável; P.F.: Perda ao fogo.

### 6.10.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De acordo com as imagens obtidas no MEV, as amostras apresentam aglomerados de argilominerais e quartzo. Não foram detectadas variações significativas na mineralogia e morfologia dos grãos, tendo em vista que foram coletadas em um mesmo depósito em camadas subseqüenciais, e ainda, as partículas apresentam morfologias distintas, com formas irregulares e dimensões variadas. Foram encontradas partículas de argilominerais confirmados nos resultados de DRX. Para o entendimento do EDS (energy dispersive x-ray detector) onde estão identificados os elementos químicos que compõe a partícula marcada e submetida ao detector, estão apresentados a seguir a composição química dos minerais encontrados nas amostras: esmectita ((Ca, Na) (Al, Mg, Fe)<sub>4</sub>(Si, Al)<sub>8</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>4n</sub>.H<sub>2</sub>O), illita (K,Al<sub>4</sub>(Si, Al, O)(OH)<sub>4</sub>), quartzo (SiO<sub>2</sub>), caulinita (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), calcita (CaCO<sub>3</sub>) e epidoto (Ca<sub>2</sub>(Al, Fe)<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)). O Au encontrado nos espectros EDS é proveniente da metalização das amostras.

De acordo com LUZ *et al.* (2004) as argilas da Paraíba apresentaram aspecto granular, contendo uma fase lisa unindo partículas maiores, o que foi visualizado também nas argilas de Cubati. E nas argilas de Wyoming, as esmectitas mostraram-se como filmes delgados, que, quando secos, assumem formas estelares e/ou dentríticas e, estas argilas possuem mais matriz do que partículas visualizáveis. Todas as imagens foram capturadas através de elétrons secundários, mostrando impurezas ricas em Fe em relação à matriz, o que foi comprovado pelo autor por meio da análise térmica verificando assim, óxi-hidróxidos.

Em MENEZES *et al.* (2009) as amostras de Cubati mostraram-se aglomeradas, contendo partículas lamelares maiores associadas às partículas de caulinita, e outras com arestas (quartzo), estes resultados assemelham-se com os encontrados na presente pesquisa.

Esses resultados encontram-se dentro das propriedades descritas por PEREIRA (2008), SILVA (2011) e TONNENSEN *et al.* (2011).

As microimagens a seguir exibem as morfologias das partículas das amostras brutas (Fig. 27 a 34) e, com granulometria abaixo de 0,020 mm (Fig. 35 a 42). Nas Figuras 43 e 44 estão apresentadas as microimagens e quantificação química por EDS para a amostra do subnível FCN - N1.

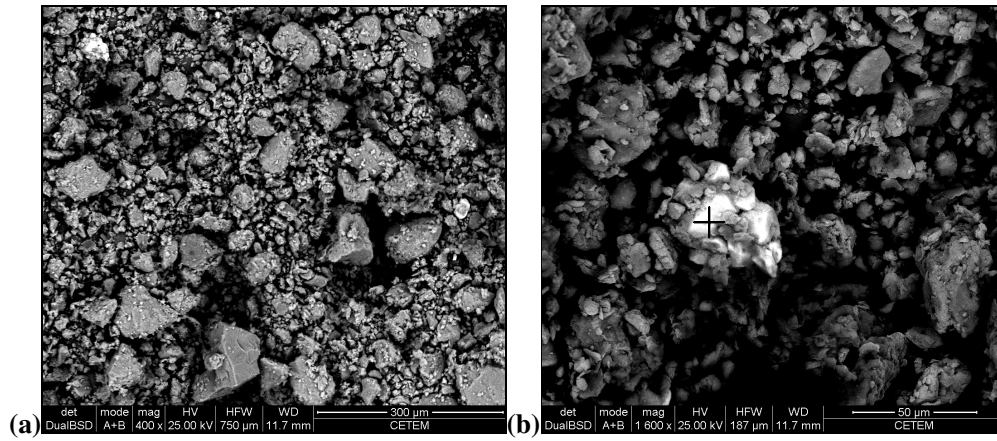


Figura 27: Microimagens da amostra FCN-AR1 Bruta (a), em destaque a partícula contendo Ba na sua composição (b). Elétrons retroespalhados.

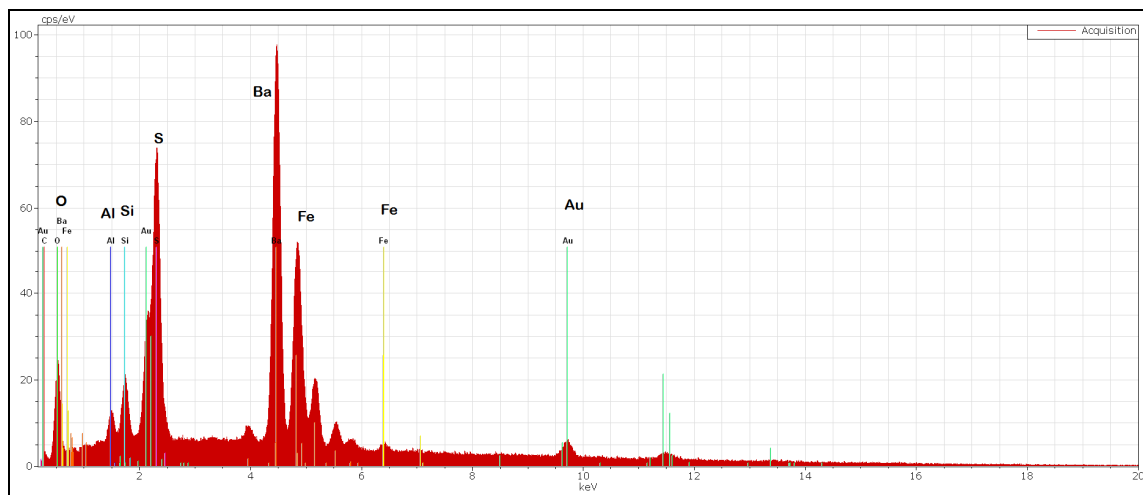


Figura 28: EDS da fase clara da microimagem 27 (b) da FCN-AR1.

O espectro de EDS (Figura 28) obtido a partir da partícula selecionada na imagem da Figura 27 (b) indicou a presença de Al, Si, Ba, S, Fe e O, evidenciando um aglomerado de argilominerais e um composto de sulfato de bário.

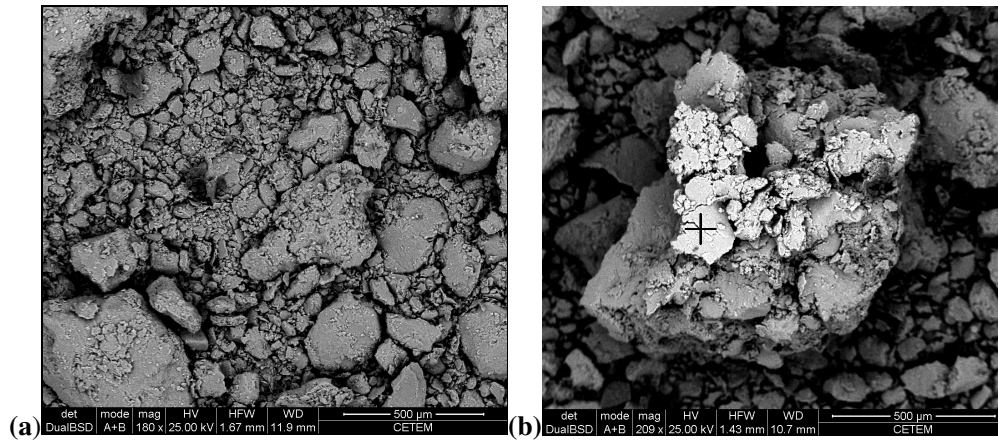


Figura 29: Microimagens da amostra FCN-AR2 bruta (a), morfologia do aglomerado do argilomineral (b).  
Elétrons retroespalhados.

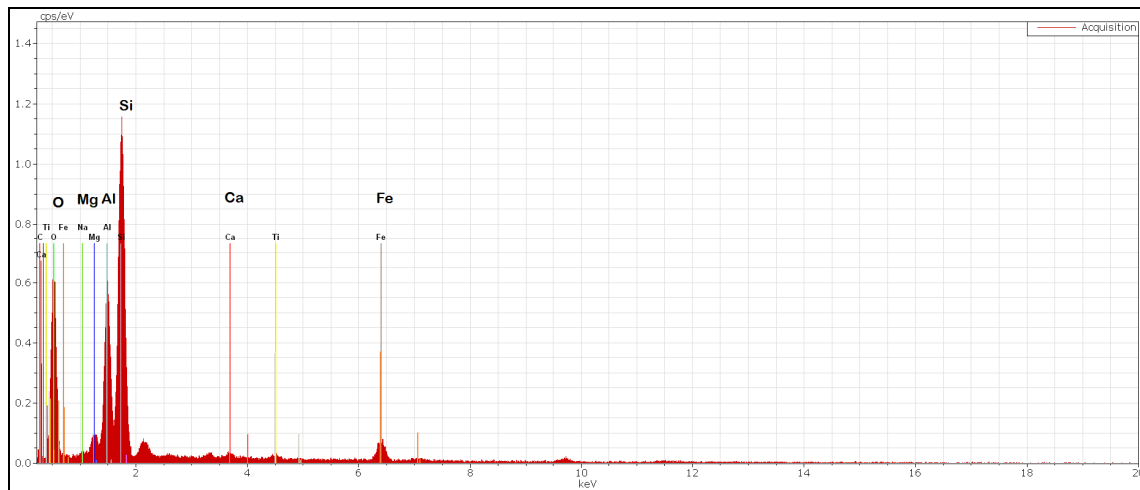


Figura 30: EDS da fase clara da microimagem 29 (b) da FCN-AR2.

O espectro de EDS (Figura 30) da partícula na imagem 29 (b) indicou a presença de Si, Al, Mg, Ca, Fe e O evidenciando um aglomerado de argilominerais, prevalecendo partículas de esmectita.

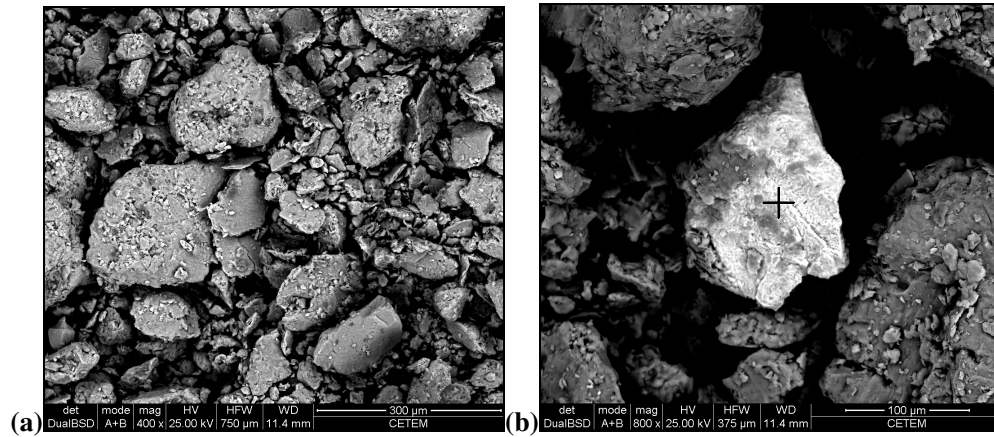


Figura 31: Microimagens da amostra FCN-AR3 bruta (a), morfologia da partícula do contaminante (b).  
Elétrons retroespalhados.

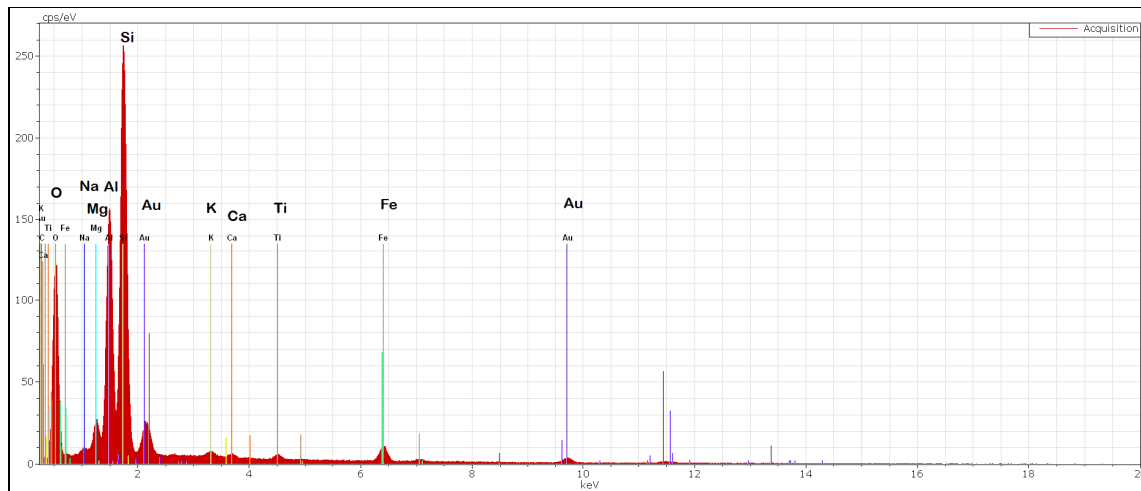


Figura 32: EDS da fase clara da microimagem 31 (b) da FCN-AR3.

O espectro de EDS (Figura 32) do aglomerado de partículas na imagem 31 (b) indicou a presença de Si, Al, Mg, K, Na, Ca, Fe, Ti e O, confirmando a presença de contaminantes possivelmente o quartzo e partículas de argilominerais.

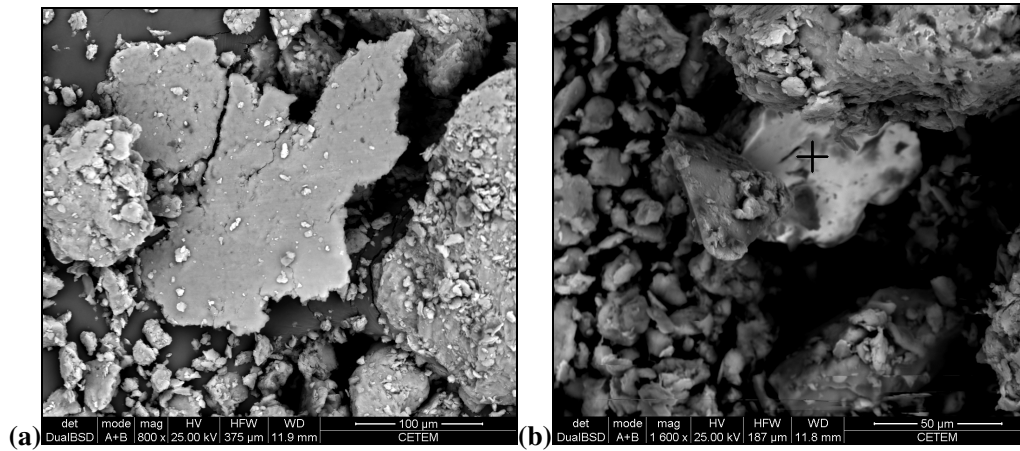


Figura 33: Microimagens da amostra FCN-AR4 bruta (a), com destaque a partícula contendo Ba na sua composição química (b). Elétrons retroespalhados.

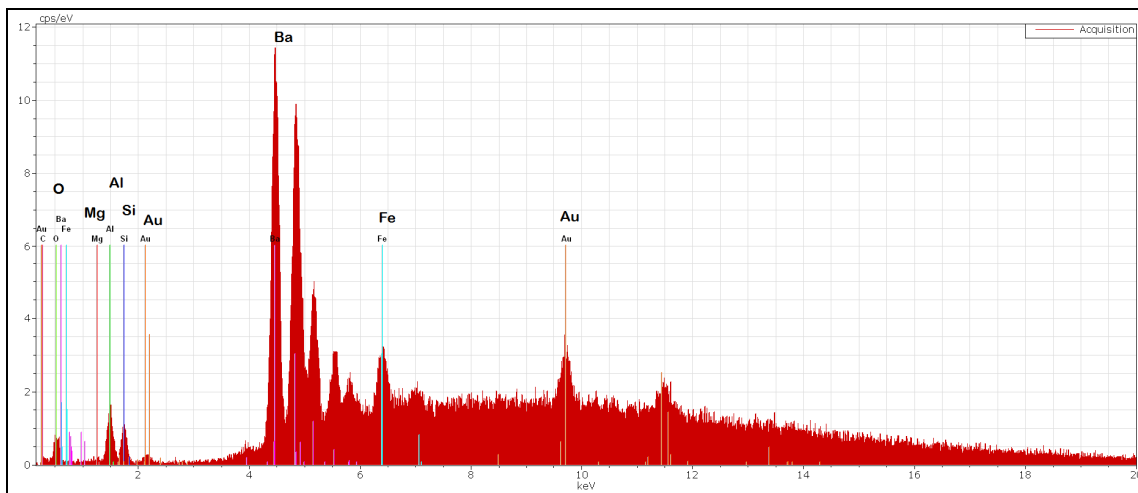


Figura 34: EDS da fase clara da microimagem 33 (b) da FCN-AR4.

O espectro de EDS (Figura 34) da partícula na imagem 33 (b) indicou a presença de Si, Al, Ba, Fe e O confirmando a presença de um aglomerado de argilominerais com partículas de sulfato de bário.

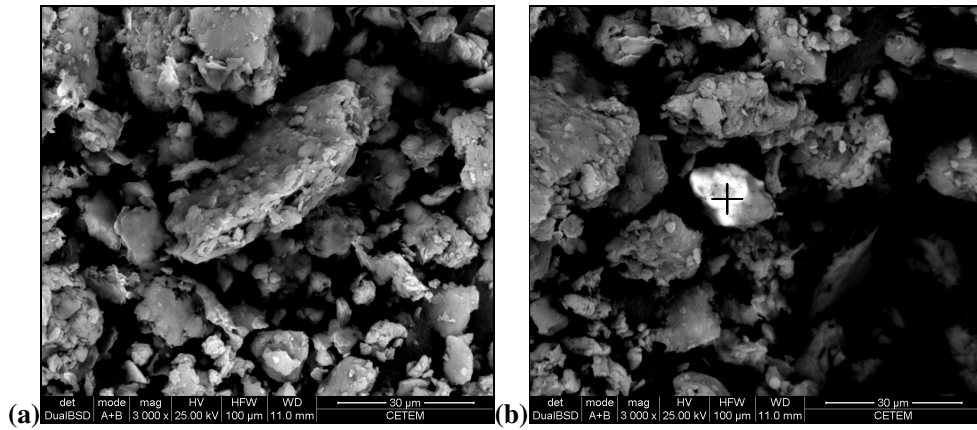


Figura 35: Microimagens da amostra FCN-AR1 com granulometria abaixo de 0,020 mm (a), com destaque a partícula contendo Ba na sua composição química (b). Elétrons retroespalhados.

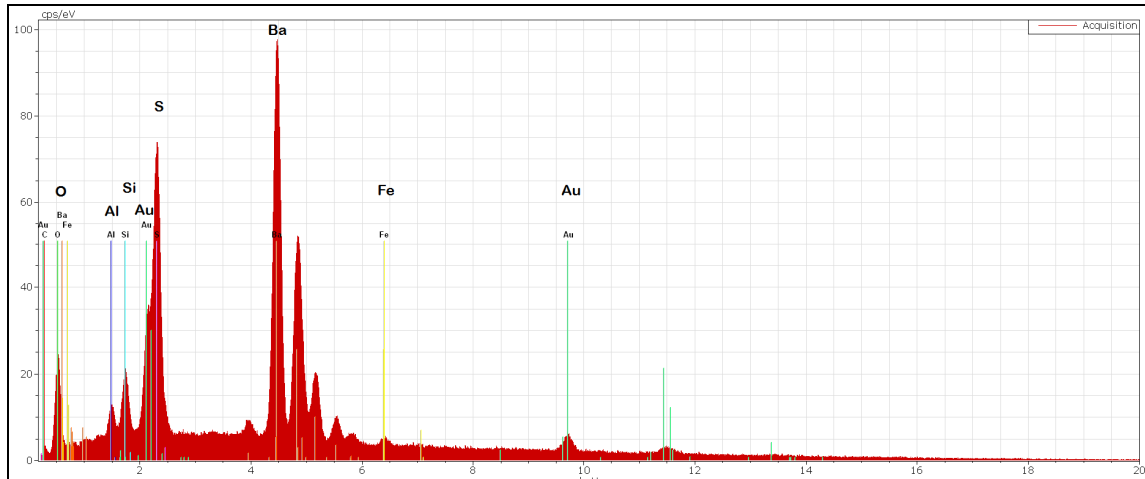


Figura 36: EDS da fase clara da microimagem 35 (b) da FCN-AR1 com a granulometria abaixo de 0,020 mm.

O espectro de EDS (Figura 36) da partícula na imagem 35 (b) indicou a presença de Si, Al, Ba, Fe, S e O ratificando a presença de um sulfato de bário com partículas de argilominerais.



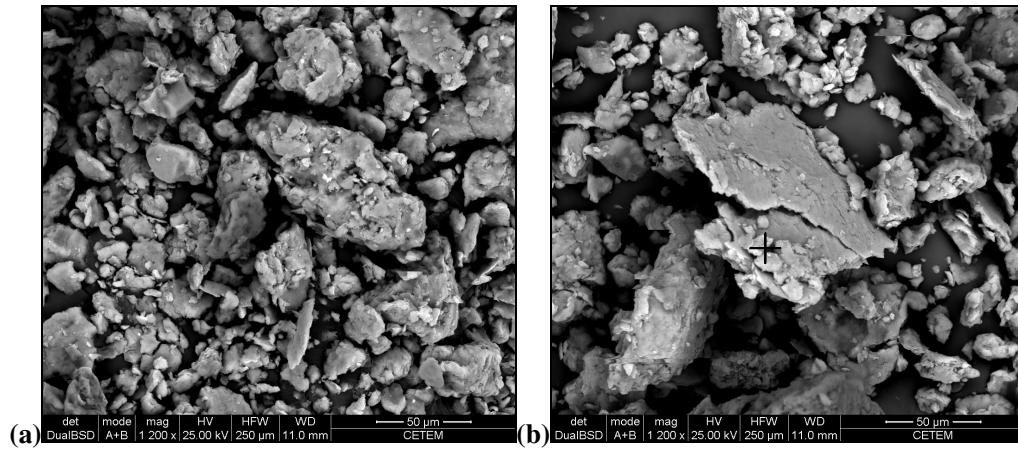


Figura 37: Microimagens da amostra FCN-AR2 com granulometria abaixo de 0,020 mm (a), enfatizando a morfologia da partícula de argilominerais (b). Elétrons retroespalhados.

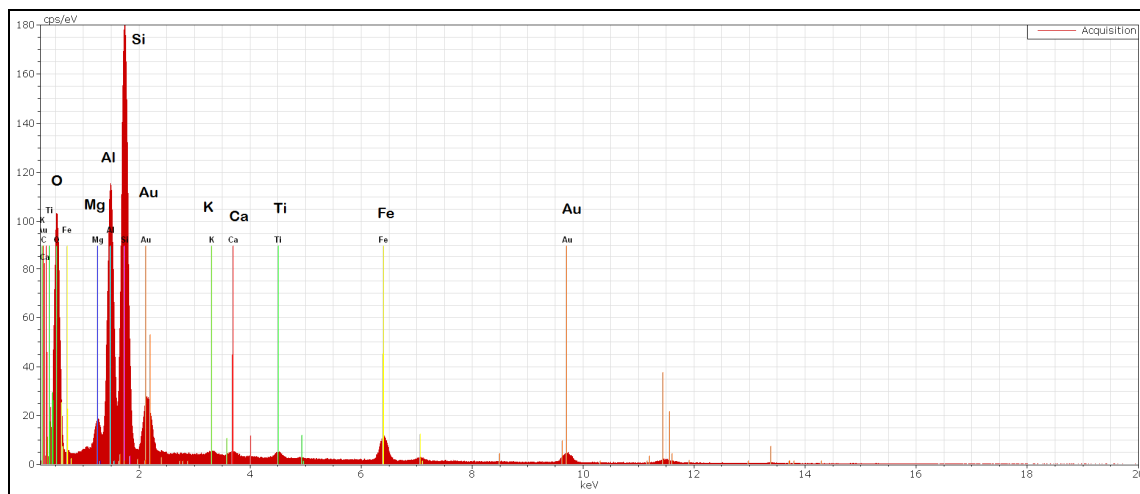


Figura 38: EDS da fase clara da microimagem 37 (b) da FCN-AR2 com a granulometria abaixo de 0,020 mm.

O espectro de EDS (Figura 38) da partícula na imagem 37 (b) indicou a presença de Si, Al, Mg, Ca, K, Ti, Fe e O comprovando a existência de argilominerais na amostra, enfatiza-se a morfologia da partícula.

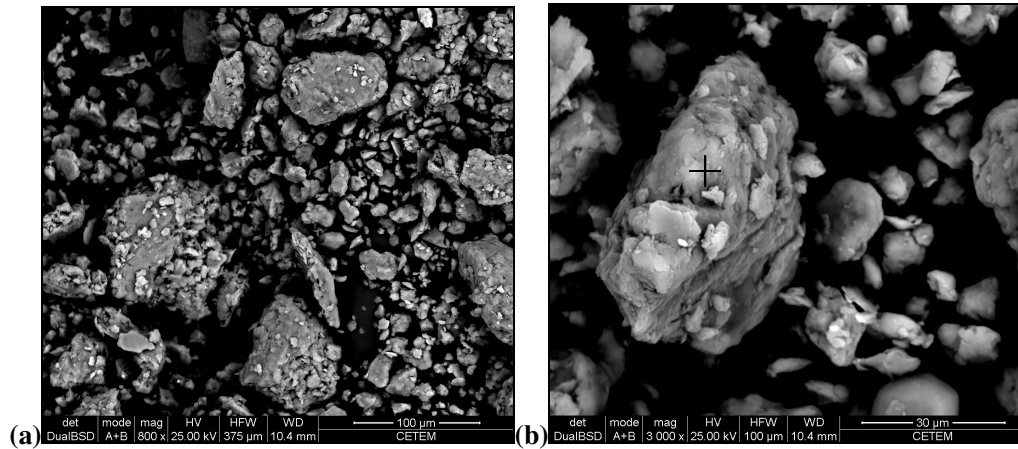


Figura 39: Microimagens da amostra FCN-AR3 com granulometria abaixo de 0,020 mm (a), aglomerado de argilominerais (b). Elétrons retroespalhados.

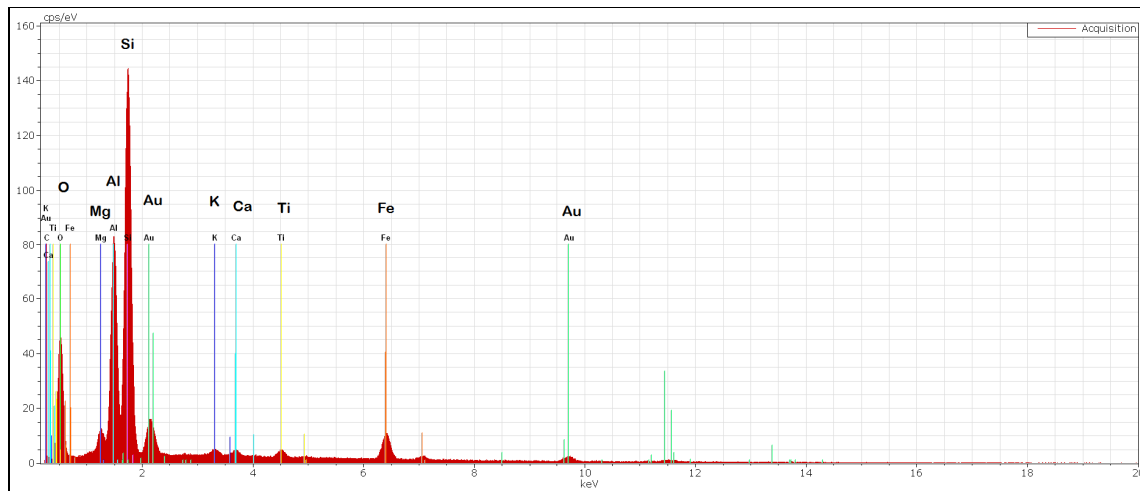


Figura 40: EDS da fase clara da microimagem 39 (b) da FCN-AR3 com a granulometria abaixo de 0,020 mm.

O espectro de EDS (Figura 40) da partícula na imagem 39 (b) indicou a presença de Si, Al, Mg, K, Ti, Ca, Fe e O comprovando a existência de argilominerais na amostra FCN-AR3.

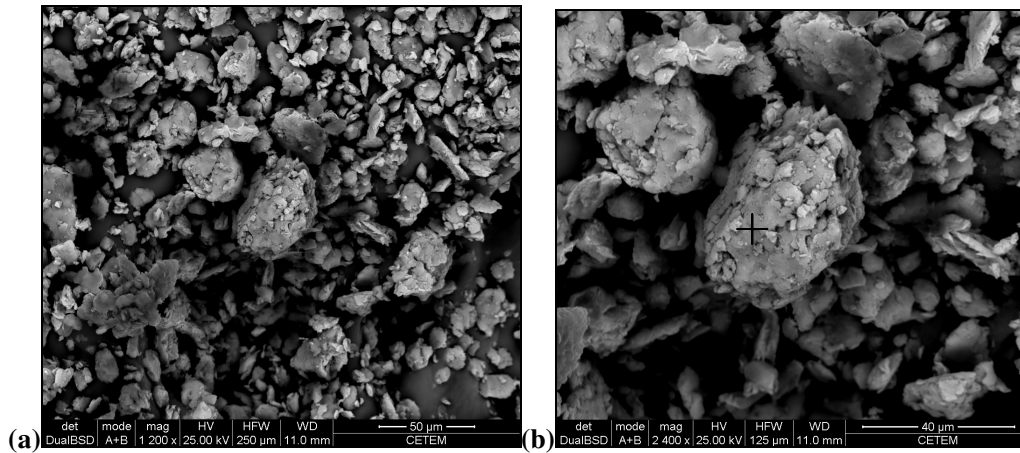


Figura 41: Microimagens da amostra FCN-AR4 com granulometria abaixo de 0,020 mm (a), aglomerado de argilominerais contendo ferro (b). Elétrons retroespalhados.

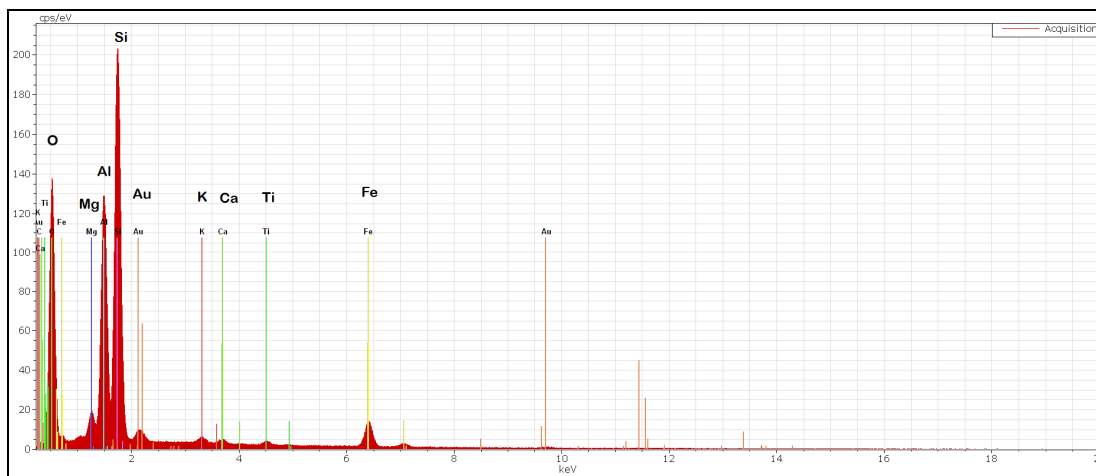


Figura 42: EDS da fase clara da microimagem 41 (b) da FCN-AR4 com a granulometria abaixo de 0,020 mm.

O espectro de EDS (Figura 42) da partícula na imagem 41 (b) indicou a presença de Si, Al, Mg, K, Ca, Fe, Ti e O confirmando a presença de argilominerais.

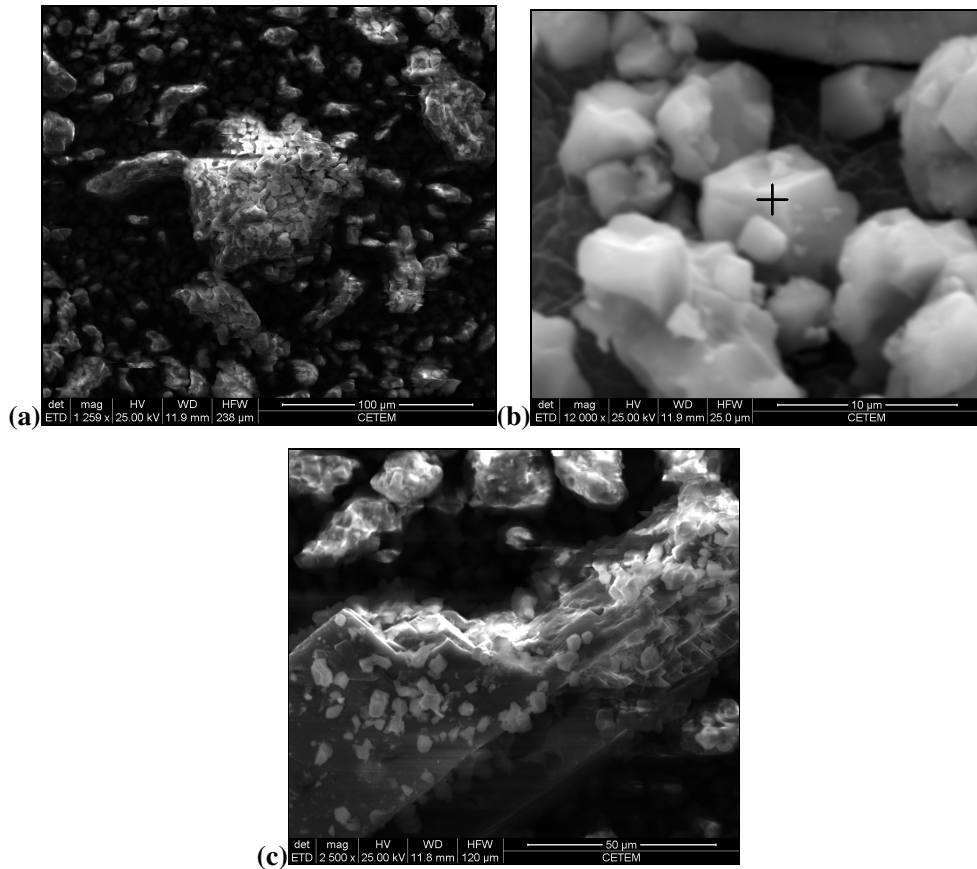


Figura 43: Microimagens da amostra FCN - N1 (a), destaque da morfologia da calcita (b) e (c). Elétrons secundários.

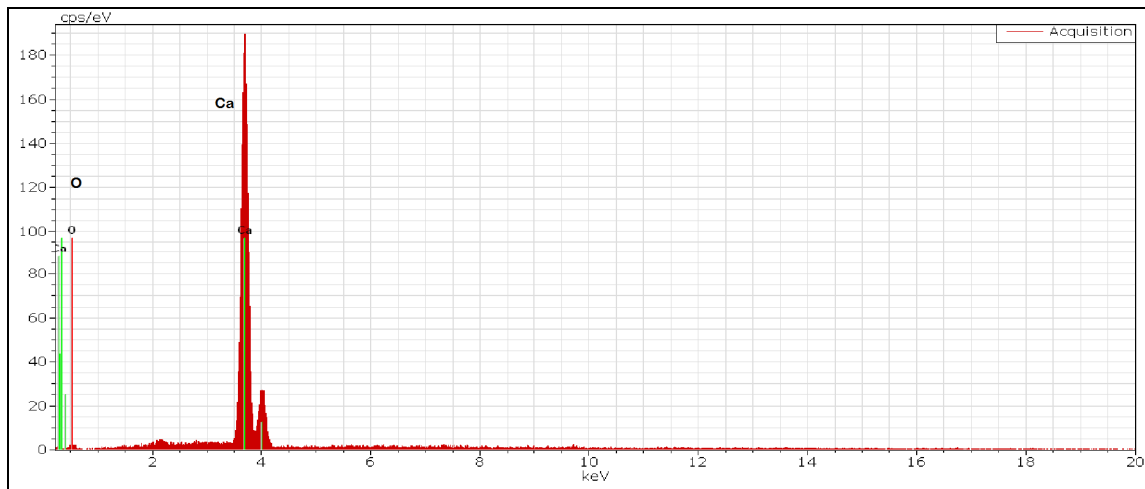


Figura 44: EDS da partícula clara da microimagem 43 (b) da FCN – N1.

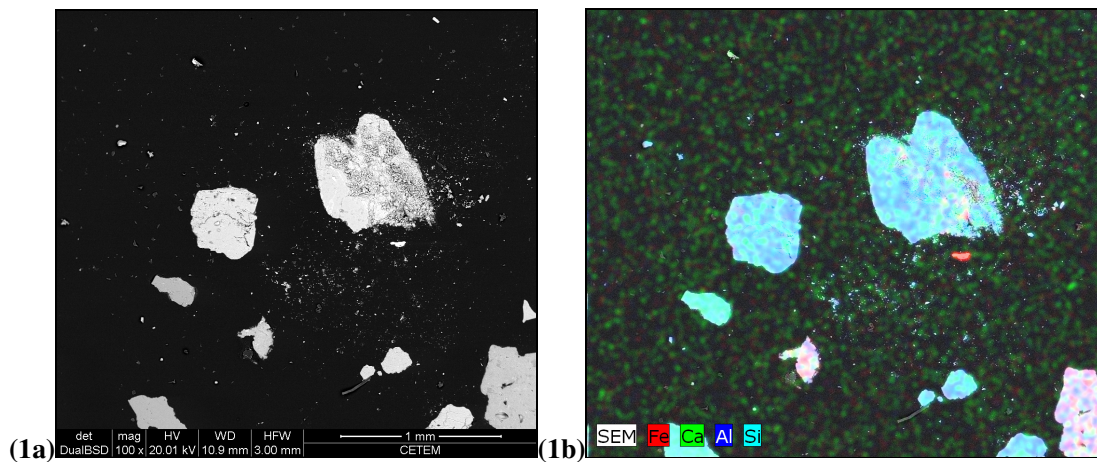
O espectro de EDS (Figura 44) da partícula na imagem 43 (b) indicou a presença de Ca e O evidenciando a presença de calcita no subnível amostrado, sugerindo uma possível deposição carbonática.

#### 6.10.4 Mapeamento da composição química dos grãos

O mapeamento da composição química dos grãos foi realizado por meio do EDX (detector de energia dispersiva de raios X) nas partículas previamente selecionadas e impregnadas com resina, as microimagens que estão marcadas referem-se ao local onde foi realizado o EDS. O EDX foi utilizado para os elementos Fe, Ca, Al e Si. O método foi utilizado para comprovar a mineralogia dos grãos, que não foi possível realizar por lupa binocular, essencialmente o epidoto.

As partículas que apresentam coloração azul e verde referem-se à presença dos elementos Si e Al, como demonstram as imagens dos mapas, sugerindo partículas de argilominerais; e as partículas coloridas apresentam os elementos químicos analisados e característicos do epidoto.

A amostra FCN-AR1 apresentou partículas de argilominerais, contendo  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , e partículas de epidoto bastante alteradas, contendo  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ . A FCN-AR1 ainda possui óxido de ferro, em coloração avermelhada (Figura 45 (1b)). Na amostra FCN-AR2 foi encontrada elevada quantidade de epidoto em relação à FCN-AR1 e também foram verificados aglomerados de argilominerais. Na amostra FCN-AR3 o único grão observado foi caracterizado como argilomineral. As microimagens em elétrons retroespalhados e dos mapas de composição química estão apresentadas nas Figuras 45 a 49.



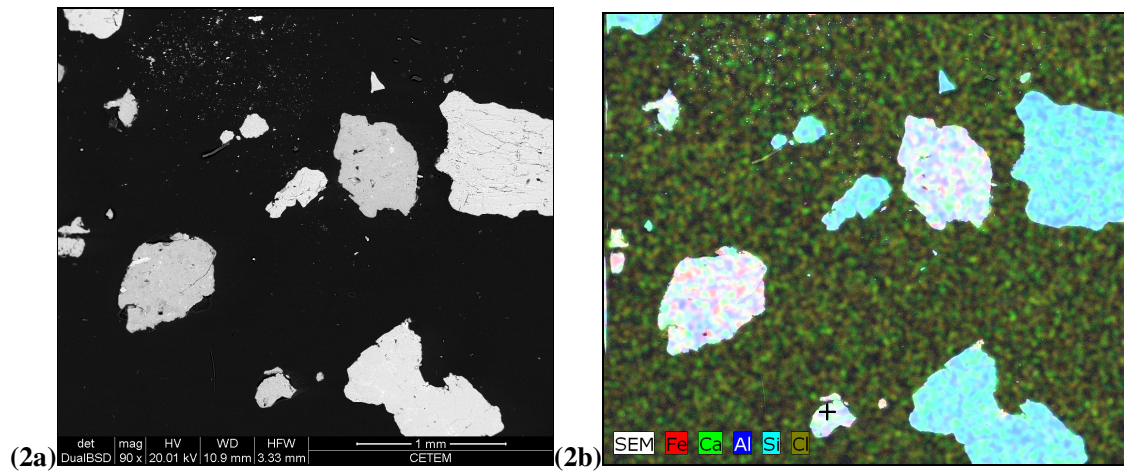


Figura 45: Microimagens do MEV (1a e 2a) e Mapa por raios-X da composição química das partículas previamente selecionadas da amostra FCN-AR1 bruta (1b e 2b). Elétrons retroespalhados.

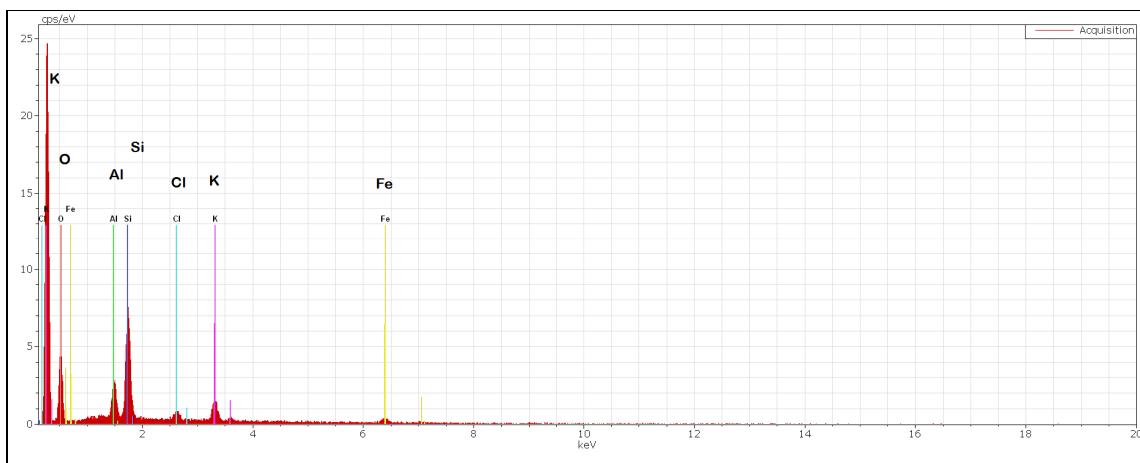


Figura 46: EDS do aglomerado de argilomineral da microimagem (2b) da FCN-AR1.

O espectro de EDS (Figura 46) da partícula marcada no mapa 45 (2b) indica a presença de Si, Al, K, O, Cl, Fe e O confirmando a presença de esmectita/ilita, a presença do Cl pode ser associado à evaporação intensa em ambientes semi-áridos.

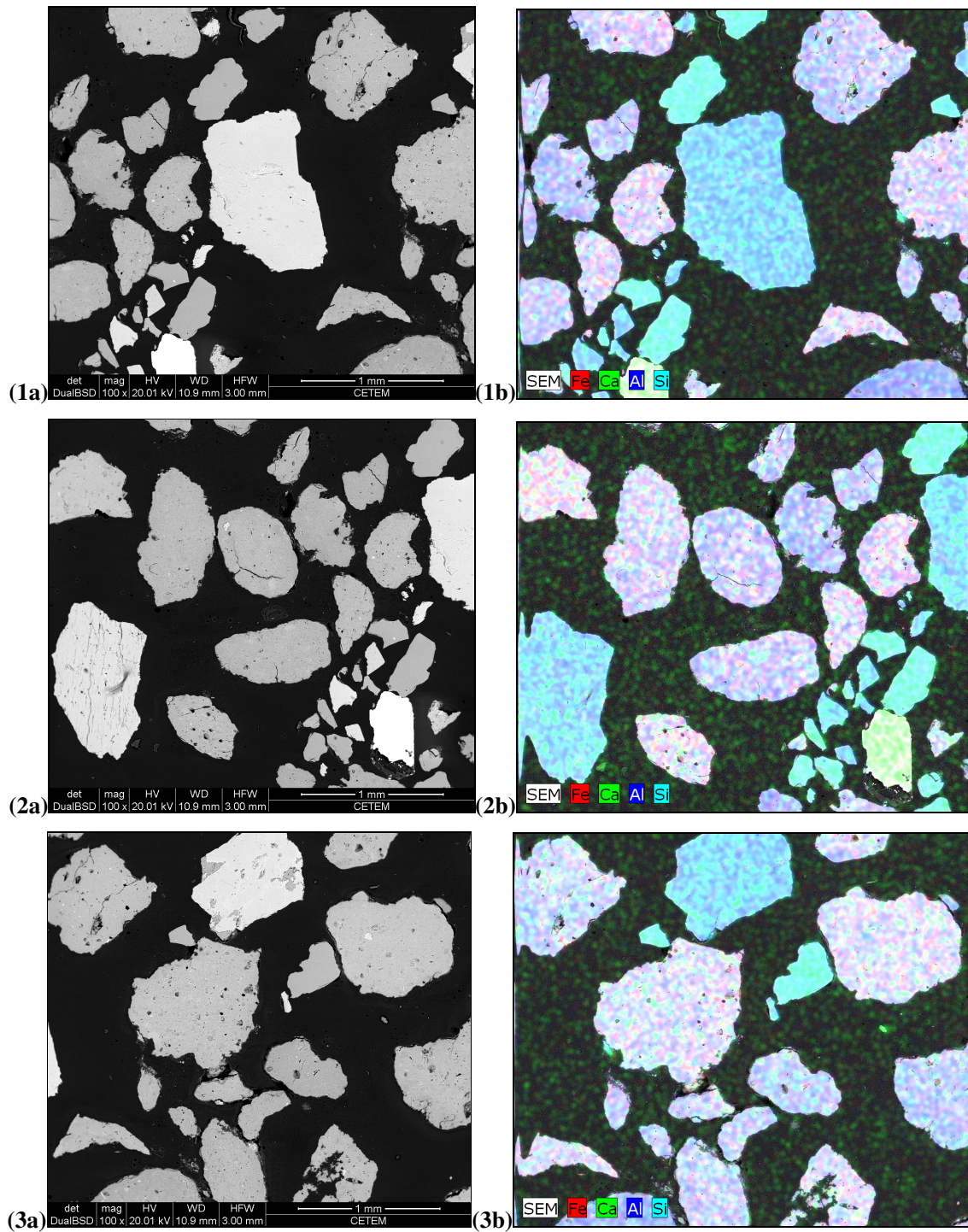


Figura 47: Microimagens do MEV (1, 2, 3a) e Mapa por raios X da composição química das partículas previamente selecionadas da amostra FCN-AR2 bruta (1, 2, 3b). Elétrons retroespalhados.

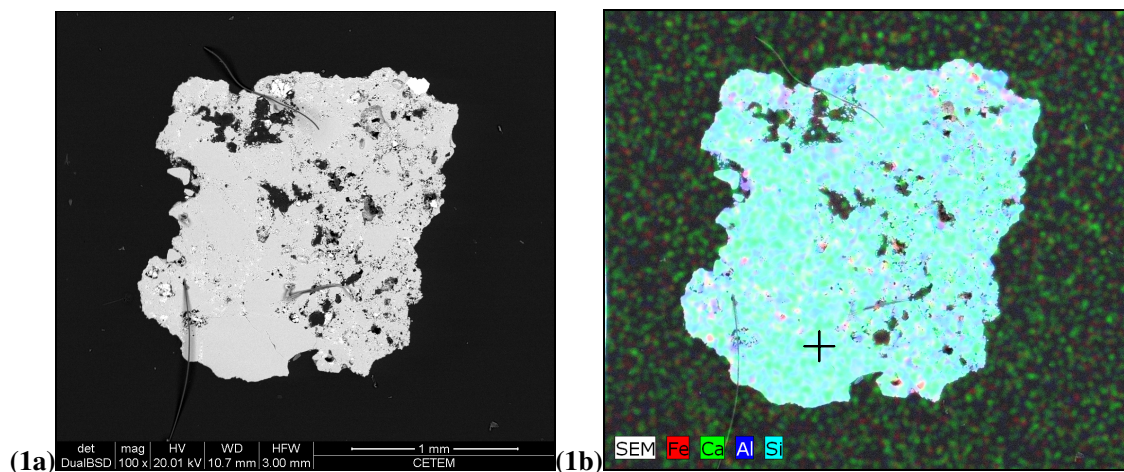


Figura 48: Microimagens do MEV (1a) e Mapa por raios-X da composição química das partículas previamente selecionadas da amostra FCN-AR3 bruta (1b). Elétrons retroespalhados.

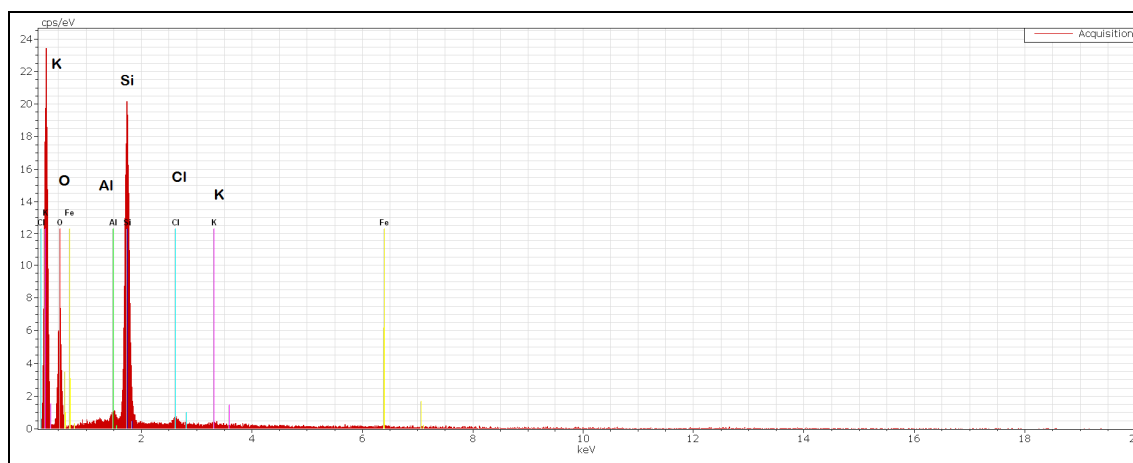


Figura 49: EDS do aglomerado de argilomineral da microimagem 48 (1b) da FCN-AR3.

O espectro de EDS (Figura 49) da partícula marcada no mapa 48 (1b) indica a presença de Si, Al, K e O confirmando a presença da ilita na FCN-AR3.

### 6.10.5 Análise Térmica

A seguir estão apresentados os resultados das análises DTG (Termogravimetria derivada), ATG (Análise termogravimétrica) e DTA (Análise Térmica Diferencial) das amostras FCN-AR1, FCN-AR2, FCN-AR3 e FCN-AR4 (Figuras 50 a 53).

Nas curvas ATD, todas as amostras exibem um pico endotérmico (cerca de 65 a 72° C) que acompanha a perda de água livre, um segundo pico endotérmico (entre 489 a 493° C) causado pela transformação de caulinita em metacaulinita e um outro pico exotérmico (cerca de 900° C) referente à cristalização da mulita.

Em SILVA *et al.* (2006) a análise térmica diferencial para a argila Boa Vista exibe um pico endotérmico que ocorre entre 30°C e 140°C, acompanhado pela perda de água livre e um pico endotérmico



entre 490°C e 550°C causado pela perda de hidroxila estrutural. O pico exotérmico a 850°C é estrutural. Este comportamento exotérmico pode ser atribuído à destruição da estrutura da esmectita. A análise termogravimétrica para a argila mostra que o teor de água livre perdida é de aproximadamente 12,5%.

Segundo BATISTA *et al.* (2009) nas análises térmicas diferenciais e gravimétricas das amostras foram observados um pico endotérmico entre 110° C a 200° C relacionados à perda de água livre e adsorvida, picos endotérmicos por volta de 550° C, associados a desidroxilação dos argilominerais e pico exotérmico por volta de 900 - 905° C, possivelmente relacionado à nucleação de mulita. Há duas faixas de temperaturas com intensa perda de massa, entre 100 e 200° C, aproximadamente, e entre 450 e 650° C, relacionadas à perda de água adsorvida e a desidroxilação dos argilominerais.

Nas curvas ATG, as amostras analisadas sofreram desidratação abaixo de 200° C indicando que houve perda de massa, essa perda foi decorrente da perda de água higroscópica e água em torno dos íons entre as lamelas da esmectita. A perda de massa ocorrida em torno de 500° C corresponde à transformação da caulinita em metacaulinita com perda de OH e pequena parte devido à perda de H<sub>2</sub>O da illita; a desidroxilação em torno de 950° C está relacionada à nucleação da mulita. A amostra FCN-AR4 apresenta goetita, mas em quantidade insignificante.

De acordo com ARANHA (2007) todas as amostras de Boa Vista e Wyoming apresentaram perda de massa abaixo de 200° C referente à desidratação, o que é semelhante aos resultados encontrados nas argilas de Cubati analisadas. Houve perda de massa entre 250° a 600° C correspondente a desidroxilação da goethita e caulinita, respectivamente.

Segundo LUZ *et al.* (2004) houve desidratação em cerca de 200°C, em 500°C houve desidroxilação das esmectitas nas argilas brasileiras ricas em ferro octaédrico, na argila de Wyoming houve desidroxilação em cerca de 700° C referente às esmectitas e em 900° C houve rearranjo da estrutura das esmectitas após a desidroxilação, gerando novas fases cristalinas.

Conforme MENEZES *et al.* (2009), todas as argilas de Boa Vista apresentaram picos endotérmicos ligados à perda de água livre e adsorvida, com máximos em torno de 110 – 180° C. Além de um segundo pico endotérmico na faixa de 535 – 565° C provavelmente referente à desidroxilação dos argilominerais e picos exotérmicos em torno de 900° C, possivelmente ligado à nucleação da mulita, pois todas as amostras apresentaram caulinita na mineralogia, assim como as argilas analisadas de Cubati da presente pesquisa. A perda de massa constatada pelos autores em todas as amostras de Boa Vista variou entre 22,5 – 32,5% relacionadas com à perda de água adsorvida e desidroxilação.

Na curva de peso da amostra FCN-AR1, quando se atingiu a temperatura de 66,70° C houve uma perda de massa de 9,8% e depois uma nova perda de massa de 5,7% quando atingiu a temperatura de 492,4° C. Na amostra FCN-AR2 quando a temperatura alcançou 67,7° C a perda de massa foi de 13,3% e houve perda de massa de 5,1% quando a temperatura chegou a 493,3° C. Na amostra FCN-AR3 a perda foi de 13,8% quando a temperatura chegou a 67,7° C e de 5,3% quando alcançou 489,4° C. Na amostra FCN-AR4 a perda de massa foi de 11,3% quando atingiu a temperatura de 71,4° C e de 6,7% quando a temperatura alcançou 492,6° C. A perda

de massa (curva ATG) foi maior no primeiro aumento de temperatura sugerindo a perda de água das esmectitas. De acordo com ARANHA (2007), a desidroxilação da argila ocorre em temperaturas mais elevadas, indicando que seus sítios octaédricos apresentam menor teor de ferro, concordando com o resultado obtido por análise química de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e por isso apresenta o padrão de desidroxilação convencional das esmectitas com teor de alumínio elevado.

Os resultados encontrados nas amostras estudadas estão de acordo com os que foram encontrados por SILVA *et al.* (2006), BATISTA *et al.* (2009), PEREIRA (2008) e MENEZES *et al.* (2009).

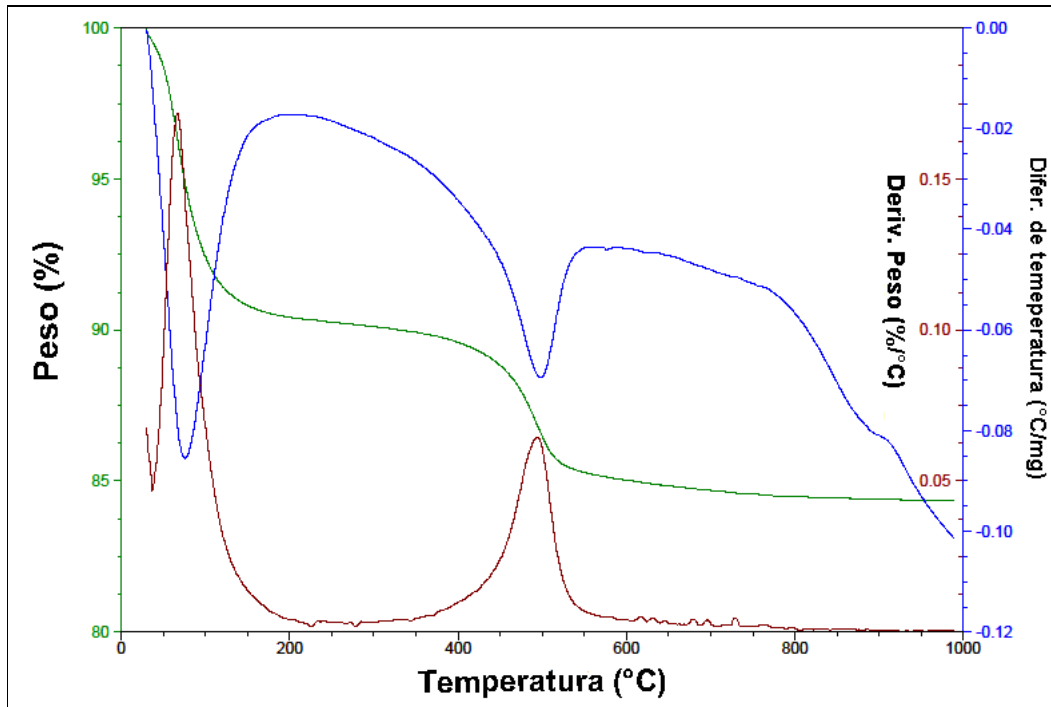


Figura 50: Curvas de DTG {--}, ATG {--}, DTA {--} da fração < 0,020 mm da amostra FCN-AR1.

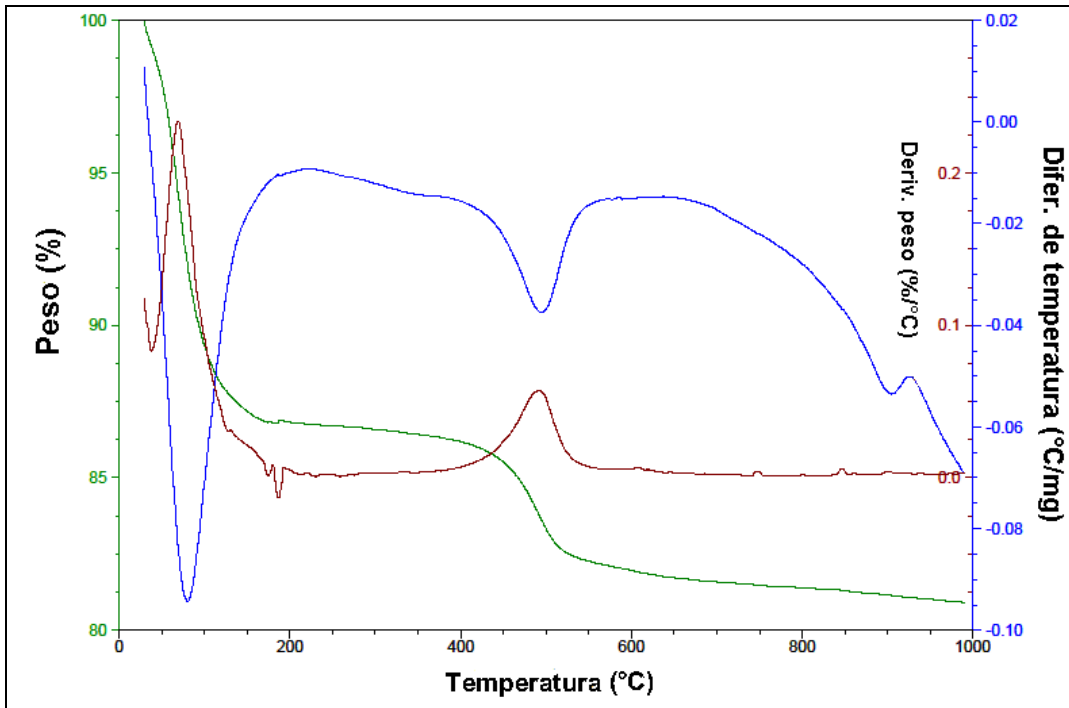


Figura 51: Curvas de DTG {--}, ATG {--}, DTA {--} da fração < 0,020 mm da amostra FCN-AR2.

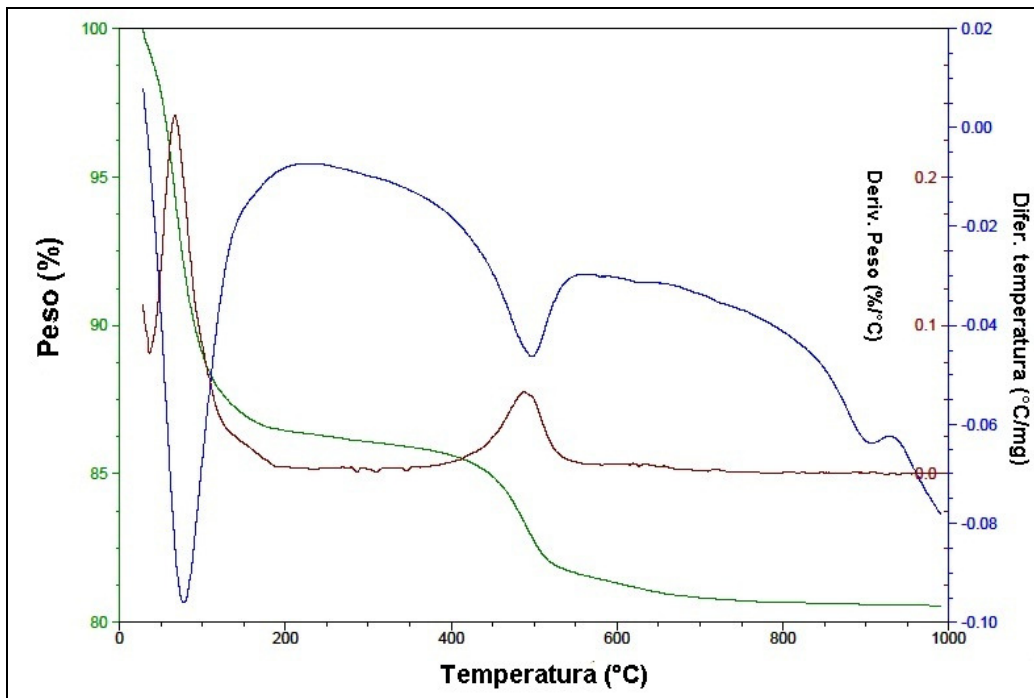


Figura 52: Curvas de DTG {--}, ATG {--}, DTA {--} da fração < 0,020mm da amostra FCN-AR3.

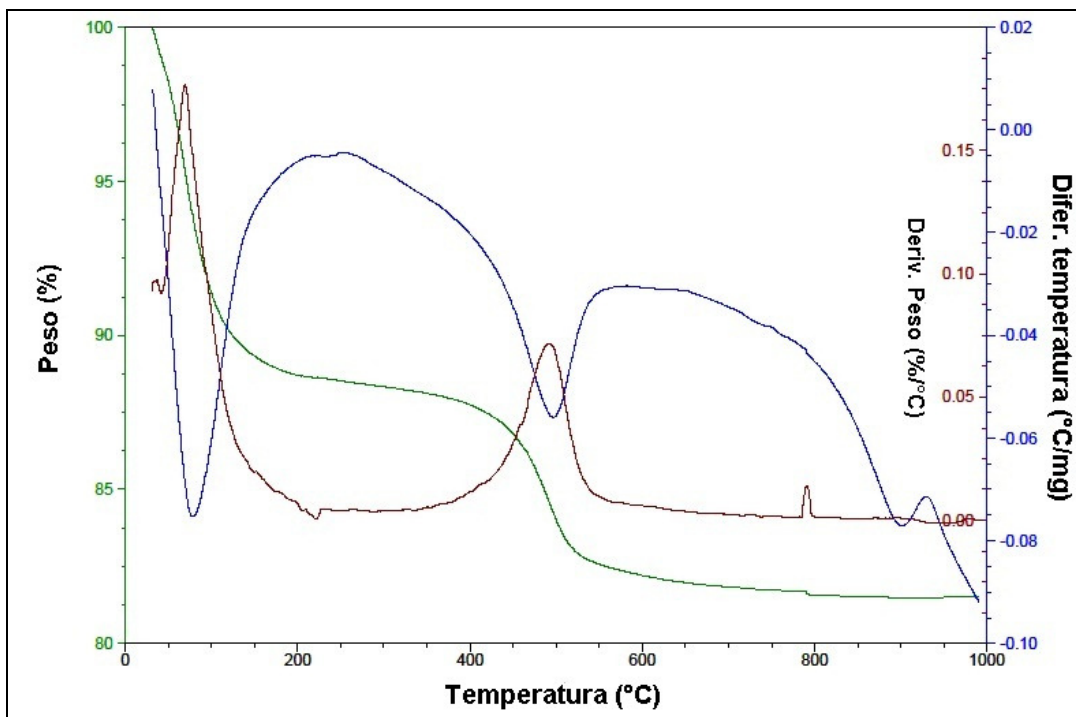


Figura 53: Curvas de DTG {--}, ATG {--}, DTA {--} da fração <math><0,020\text{mm}</math> da amostra FCN-AR4.

### 6.10.6 Espectroscopia Mössbauer

O ferro estrutural contido nas amostras foi analisado através dos parâmetros hiperfinos obtidos nos ajustes a temperaturas de 300 K e 80 K. Não foi observada a presença de óxidos de Fe ou outras componentes magnéticas; apenas foram observados sítios relativos ao  $\text{Fe}^{3+}$ , os quais referem-se ao ferro estrutural dos argilominerais ou ainda óxidos e hidróxidos de ferro. Não foi observada nenhuma componente relativa ao  $\text{Fe}^{2+}$ , que se trata do ferro estrutural dos silicatos ou de substituição isomórfica do sítio de argilominerais, conforme os espectros apresentados na Figura 54. Na amostra FCN-AR1 analisada à temperatura ambiente, foram observados 4 componentes. Quando se mede a 80 K a componente chamada de D4 não é observada, assim, ela talvez não seja visualizada devido a uma área muito pequena e que fica no background, o mesmo acontece com as outras amostras.

De acordo com ARANHA (2007), apenas foi encontrada a presença do ferro da goethita e da esmectita para a argila de Boa Vista, assim como nos resultados encontrados nas argilas de Cubati. E na argila de Wyoming foi encontrado o ferro estrutural da substituição isomórfica  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  e por  $\text{Fe}^{2+}$ .

Seguem abaixo os espectros Mössbauer, os parâmetros indicaram que os níveis de ferro encontrados são mínimos, de acordo com a figura abaixo. Para comprovação desse resultado a frequência da leitura foi aumentada para obter um parâmetro estável.

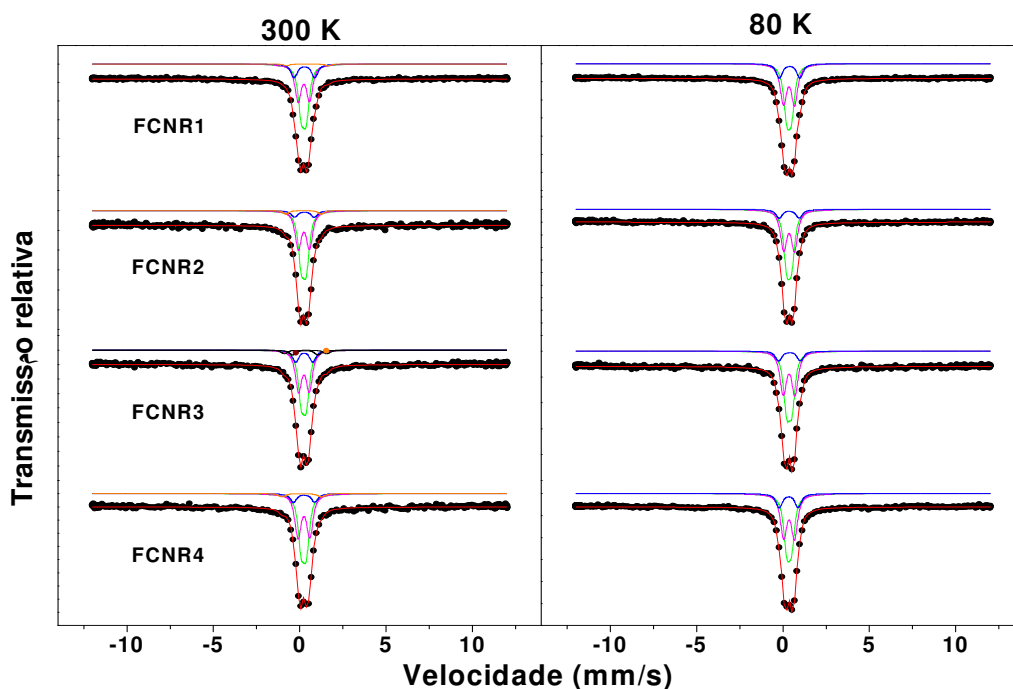


Figura 54: Espectros Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  das amostras brutas.

## 6.11 Caracterização Tecnológica

A seguir estão apresentados os resultados dos ensaios de beneficiamento destinados a adequar as argilas estudadas como viscosificantes para fluido de perfuração, para tal finalidade foram utilizadas as normas Petrobras N-2604 B e N-2605 B. Os produtos dessa etapa de beneficiamento deverão atender a três requisitos fundamentais: viscosidade plástica, viscosidade aparente e volume do filtrado API (American Petroleum Institute), conforme mencionado anteriormente na Tabela I.

### 6.11.1 Viscosidades Plástica/Aparente e Filtrado API

As Tabelas XIV, XV, XVI e XVII apresentam os resultados dos testes de viscosidade plástica e aparente, utilizando o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) como ativador e do volume de filtrado API.

Assim como as argilas de Boa Vista, as argilas de Cubati também apresentam-se cálcicas e para o uso industrial proposto há exigência da ativação com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para serem transformadas em sódicas, por meio do processo de troca de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Na}^+$ .

Segundo AMORIM *et al.* (2006), as 6 amostras analisadas de Boa Vista apresentaram resultados das viscosidades plásticas ( $V_p$ ) variando de 0 a 5,0 cP; os resultados da viscosidade aparente ( $V_a$ ) variaram entre 7,1 a 39,0 cP; e para o volume de filtrado API este intervalo foi de 15,3 a 25 mL. Nenhuma das amostras apresentou valores de  $V_p$ ,  $V_a$  e VF compatíveis com os valores especificados na norma, mesmo usando vários tores de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Observou-se que as propriedades reológicas e de filtração das dispersões preparadas com as variedades mineralógicas de argilas bentoníticas de Boa Vista não atendem às especificações da Petrobras para

uso como agente viscosificante e tixotrópico em fluidos à base de água para perfuração de poços de petróleo. Entretanto, estudos realizados pelo Grupo de Pesquisa da UFCG (Universidade Federal de Campina Grande) têm apontado que é provável ajustar estas variáveis mediante uso de aditivos poliméricos, assim como através de misturas de duas ou mais espécies mineralógicas de argilas bentoníticas. As amostras estudadas pelos autores apresentaram natureza policatiônica, com presença do argilomineral montmorilonita, possivelmente nontronita, na forma dioctaédrica.

Em MENEZES *et al.* (2009), os resultados da viscosidade plástica das 8 amostras de argilas da Fazenda Campos Novos variou de 0,5 a 3,5 cP. Para a viscosidade aparente os resultados alcançaram a faixa de 5,0 a 58,5 cP e no volume de filtrado API os resultados foram de 16,0 a 32,5 mL. Das 8 amostras, apenas 2 apresentaram resultados satisfatórios e com grande potencial para utilização como agentes viscosificantes para fluidos de perfuração, sendo os resultados de 34,7 e 58,5 cP para a viscosidade aparente, e de 16 e 18 mL para o volume de filtrado API. Contudo, apenas as viscosidades plásticas não atingiram o limite exigido, tendo como resultantes 1,5 e 0,5 cP.

Segundo BALTAR *et al.* (2003), os resultados encontrados para as argilas de Boa Vista apresentaram valores de viscosidade plástica variando de 2,5 a 5,0 cP; e para a argila de Wyoming este valor foi de 26,0 cP. A porcentagem de passante em 74  $\mu\text{m}$  foi de 94,6 a 98,2%, apenas uma amostra não se adequou nesse item da norma que exige que o passante seja > 96,0%. Os ensaios de determinação de viscosidade plástica indicaram desempenho significativamente melhor da amostra de Wyoming em relação às paraibanas. A amostra de Wyoming foi a única que se enquadrou na especificação de viscosidade plástica da API.

Em BATISTA *et al.* (2009) foram estudadas duas argilas provenientes do Município de Cubati. Observou-se que as amostras apresentaram viscosidade aparente de 14,0 a 37,7 cP, viscosidade plástica de 3,0 e 1,0 cP e volume de filtrado API de 27,0 e 16,0 mL, respectivamente. Confrontando esses resultados com a especificação da Petrobras para fluidos de perfuração base água, ambas as amostras apresentaram valores de VP e VF em desacordo com as especificações de superior a 4 cP para o VP e de inferior a 15 ml para o VF. É interessante observar que a amostra apresenta em sua constituição elevada quantidade de caulinita, o que pode ser o motivo do baixo valor de VA e elevado valor de VF. Já que a VP está relacionada ao atrito partícula-partícula e fluido-fluido. O elevado valor de VP foi associado pelos autores à presença de maior quantidade de partículas maiores (caulinita) bem como a maior anisometria das partículas nessa amostra (já que possui partículas de esmectita e caulinita), o que possivelmente aumenta o atrito entre elas e conseqüentemente a VP da dispersão. Acredita-se que a presença de caulinita e quartzo (que também são considerados contaminantes) contribuiriam para se ter propriedades reológicas a quem das normas especificadas nas dispersões preparadas com as amostras analisadas. Nesse sentido, é importante destacar que os valores de VA e VP da argila chocolate, de Boa Vista que é referência atualmente para aplicação como agente viscosificante em fluidos de perfuração, variam entre 18 - 20 cP e 3 - 4 cP, respectivamente. O que indica que as dispersões das amostras analisadas similares aos das variedades de bentonitas comercializadas atualmente para fluidos de perfuração.

Os resultados encontrados estão próximos aos de MENEZES *et al.* (2009), BATISTA *et al.* (2009), AMORIM (2005) e MENEZES *et al.* (2010).

Analisando os resultados, das amostras estudadas na presente pesquisa, nas tabelas XIV, XV, XVI e XVII não houve sucesso no processo de ativação, devido à alta concentração de quartzo nas amostras brutas confirmada na análise química e na lupa binocular, não foi obtido sucesso mesmo utilizando as concentrações maiores de carbonato de sódio. Não foi observada influência significativa no tempo de ativação e nem na viscosidade das suspensões. Os valores de pH das amostras após a ativação ficaram em torno de 9,0 e 11,0, não atendendo o requisito da norma (pH=10).

Alguns resultados chegaram próximos aos requisitos mínimos, como é o caso da FCN-AR4, ativada a 3% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> por 72h e FCN-AR4 com teor 2% por 96h. Desde a preparação da suspensão suspeitava-se que a amostra FCN-AR1, FCN-AR2 e FCN-AR3 não dariam resultados satisfatórios por apresentar teor de quartzo elevado. Entretanto, na execução da preparação das suspensões foi analisada que a amostra FCN-AR4 apresentava maior disposição para atingir os níveis mínimos de acordo com a regulamentação, pois a amostra detinha menor teor de quartzo em relação às demais. É o que de fato confirma a análise química na FCN-AR4 bruta, que mesmo com o tratamento físico, não houve grandes modificações no teor de SiO<sub>2</sub>.

Tabela XIV. Resultados das viscosidades plástica/aparente e volumes do filtrado API da amostra FCN-AR1 bruta de 1% a 5% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, nos tempos de 24h, 48h, 72h e 96h.

<b>FCN-AR1(Bruta) 24h</b>			
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>Vp (cP)</b>	<b>Va (cP)</b>	<b>Filtrado API (mL)</b>
<b>1%</b>	2,5 cP	2,5 cP	45,5 mL
<b>2%</b>	2 cP	2,75 cP	46 mL
<b>3%</b>	2 cP	3,25 cP	46 mL
<b>4%</b>	2 cP	2,75 cP	46 mL
<b>5%</b>	2,5 cP	3,75 cP	43 mL
<b>FCN-AR1 (Bruta) 48h</b>			
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>Vp (cP)</b>	<b>Va (cP)</b>	<b>Filtrado API (mL)</b>
<b>1%</b>	2,5 cP	2,5 cP	53,5 mL
<b>2%</b>	1,5 cP	2,5 cP	50,8 mL
<b>3%</b>	1,5 cP	2,5 cP	44 mL
<b>4%</b>	2,0 cP	2,75 cP	58 mL
<b>5%</b>	1,7 cP	2,75 cP	58 mL
<b>FCN-AR1 (Bruta) 72h</b>			
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>Vp (cP)</b>	<b>Va (cP)</b>	<b>Filtrado API (mL)</b>
<b>1%</b>	1,5 cP	2,0 cP	58 mL
<b>2%</b>	2,0 cP	2,5 cP	49 mL
<b>3%</b>	2,5 cP	1,5 cP	50 mL
<b>4%</b>	2,0 cP	3,25 cP	49,5 mL
<b>5%</b>	2,0 cP	3,0 cP	51,5 mL
<b>FCN-AR1 (Bruta) 96h</b>			
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>Vp (cP)</b>	<b>Va (cP)</b>	<b>Filtrado API (mL)</b>
<b>1%</b>	2,5 cP	3,5 cP	46 mL
<b>2%</b>	2,0 cP	3,5 cP	39,5 mL
<b>3%</b>	2,0 cP	4,25 cP	41,5 mL
<b>4%</b>	2,5 cP	4,5 cP	45 mL
<b>5%</b>	3,0 cP	5,0 cP	45,5 mL



Tabela XV. Resultados das viscosidades plástica/aparente e volumes do filtrado API da amostra FCN-AR2 bruta de 1% a 5% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, nos tempos de 24h, 48h, 72h e 96h.

FCN-AR2 (Bruta) <i>24h</i>			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Vp (cP)	Va (cP)	Filtrado API (mL)
1%	2,5 cP	4 cP	53 mL
2%	3,5 cP	7,75 cP	43 mL
3%	4,0 cP	6,5 cP	53 mL
4%	3,0 cP	5,5 cP	53 mL
5%	4,0 cP	7,5 cP	48 mL
FCN-AR2 (Bruta) <i>48h</i>			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Vp (cP)	Va (cP)	Filtrado API (mL)
1%	2,5 cP	3,0 cP	52 mL
2%	3,5 cP	6,5 cP	50 mL
3%	3,5 cP	5,75 cP	54 mL
4%	4,5 cP	7,75 cP	47 mL
5%	3,5 cP	5,75 cP	52,5 mL
FCN-AR2 (Bruta) <i>72h</i>			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Vp (cP)	Va (cP)	Filtrado API (mL)
1%	2,5 Cp	3,75 cP	44,5 mL
2%	4,0 cP	9,25 cP	38 mL
3%	4,0 cP	8,5 cP	40 mL
4%	3,5 cP	8,0 cP	40,5 mL
5%	5,0 cP	9,25 cP	39,5 mL
FCN-AR2 (Bruta) <i>96h</i>			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Vp (cP)	Va (cP)	Filtrado API (mL)
1%	5,0 cP	10,5 cP	40 mL
2%	4,0 cP	19,25 cP	30,5 mL
3%	5,0 cP	25 cP	28 mL
4%	4,0 cP	24,75 cP	27,5 mL
5%	4,0 cP	24,5 cP	28 mL

Tabela XVI. Resultados das viscosidades plástica/aparente e volumes do filtrado API da amostra FCN-AR3 bruta de 1% a 5% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, nos tempos de 24h, 48h, 72h e 96h.

<b>FCN-AR3 (Bruta) 24h</b>			
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>Vp (cP)</b>	<b>Va (cP)</b>	<b>Filtrado API (mL)</b>
<b>1%</b>	2 cP	3,75 cP	38 mL
<b>2%</b>	3,5 cP	8,25 cP	31 mL
<b>3%</b>	3,5 cP	9 cP	31,5 mL
<b>4%</b>	3 cP	13,5 cP	29 mL
<b>5%</b>	3 cP	18,25 cP	25 mL
<b>FCN-AR3 (Bruta) 48h</b>			
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>Vp (cP)</b>	<b>Va (cP)</b>	<b>Filtrado API (mL)</b>
<b>1%</b>	3 cP	5 cP	35,5 mL
<b>2%</b>	3 cP	6,75 cP	34 mL
<b>3%</b>	3 cP	8,5 cP	36,5 mL
<b>4%</b>	3,5 cP	10,75 cP	33 mL
<b>5%</b>	4 cP	12 cP	32 mL
<b>FCN-AR3 (Bruta) 72h</b>			
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>Vp (cP)</b>	<b>Va (cP)</b>	<b>Filtrado API (mL)</b>
<b>1%</b>	4,0 cP	8,0 cP	33 mL
<b>2%</b>	3,5 cP	7,25 cP	33 mL
<b>3%</b>	4,5 cP	12,5 cP	29,5 mL
<b>4%</b>	4,0 cP	18,25 cP	27 mL
<b>5%</b>	3,0 cP	17,0 cP	28 mL
<b>FCN-AR3 (Bruta) 96h</b>			
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>Vp (cP)</b>	<b>Va (cP)</b>	<b>Filtrado API (mL)</b>
<b>1%</b>	4,0 cP	9,0 cP	33 mL
<b>2%</b>	4,0 cP	15,0 cP	27 mL
<b>3%</b>	2,5 cP	17,5 cP	26,5 mL
<b>4%</b>	2,0 cP	20,5 cP	27 mL
<b>5%</b>	2,0 cP	20,0 cP	27 mL

Tabela XVII. Resultados das viscosidades plástica/aparente e volumes do filtrado API da amostra FCN-AR4 bruta de 1% a 5% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, nos tempos de 24h, 48h, 72h e 96h.

<b>FCN-AR4 (Bruta) 24h</b>			
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>Vp (cP)</b>	<b>Va (cP)</b>	<b>Filtrado API (mL)</b>
<b>1%</b>	3 cP	6 cP	37 mL
<b>2%</b>	4 cP	9,25 cP	34 mL
<b>3%</b>	4 cP	13,5 cP	31 mL
<b>4%</b>	3 cP	18 cP	28 mL
<b>5%</b>	4 cP	12 cP	31,5 mL
<b>FCN-AR4 (Bruta) 48h</b>			
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>Vp (cP)</b>	<b>Va (cP)</b>	<b>Filtrado API (mL)</b>
<b>1%</b>	2 cP	3,5 cP	43,5 mL
<b>2%</b>	3 cP	9,5 cP	34 mL
<b>3%</b>	4 cP	12,5 cP	21,5 mL
<b>4%</b>	3 cP	17,75 cP	28 mL
<b>5%</b>	3 cP	17,5 cP	28,5 mL
<b>FCN-AR4 (Bruta) 72h</b>			
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>Vp (cP)</b>	<b>Va (cP)</b>	<b>Filtrado API (mL)</b>
<b>1%</b>	2,0 cP	2,5 cP	46 mL
<b>2%</b>	4,0 cP	9,5 cP	33 mL
<b>3%</b>	4,0 cP	17,0 cP	28,5 mL
<b>4%</b>	3,5 cP	23,75 cP	27 mL
<b>5%</b>	4,0 cP	23,5 cP	28 mL
<b>FCN-AR4 (Bruta) 96h</b>			
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>Vp (cP)</b>	<b>Va (cP)</b>	<b>Filtrado API (mL)</b>
<b>1%</b>	4,0 cP	4,5 cP	44 mL
<b>2%</b>	4,0 cP	15,0 cP	32 mL
<b>3%</b>	4,0 cP	23,5 cP	27,5 mL
<b>4%</b>	5,0 cP	32,0 cP	27 mL
<b>5%</b>	4,0 cP	34,25 cP	27,5 mL

## **CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES**

De acordo com as análises granulométricas, as amostras estudadas apresentaram alta concentração de argila. A FCN-AR3 apresentou o maior teor de areia, e a FCN-AR4 é a que detém maior concentração de argila e menos contaminantes (quartzo), demonstrando possibilidade de resultados promissores após o tratamento desta amostra.

A caracterização mineralógica indicou que todas as amostras da sequência estudada são constituídas predominantemente pelo argilomineral esmectita, o que explica, em partes, os teores de cálcio e ferro encontrados nas análises químicas.

Os resultados da CTC para as argilas de Cubati estão dentro da faixa encontrada na literatura para as argilas da Paraíba, provavelmente, pela presença de argilominerais esmectíticos proporcionando um nível elevado de substituição isomórfica, embora haja concentração de quartzo e de impurezas nas amostras.

As análises químicas totais indicaram que as amostras FCN-AR1, FCN-AR3 e FCN-AR4 podem ser classificadas como cálcicas referente à concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  encontrado. Porém, a amostra FCN-AR2 além de apresentar  $\text{Ca}^{2+}$  em sua composição, possui também baixa concentração de  $\text{Na}^+$ .

As análises químicas totais indicaram teor de óxido de ferro variando de 2 a 7% em todas as amostras, com provável predomínio do ferro estrutural dos argilominerais ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Isso também foi comprovado através dos resultados da Espectroscopia Mössbauer, onde não se observou nenhuma componente relativa ao ferro dos silicatos ou de substituição isomórfica nos argilominerais.

Comparando as análises químicas totais das amostras brutas e < 0,020 mm foi possível visualizar que o beneficiamento foi eficiente para a redução do quartzo e concentração dos argilominerais.

As análises da microscopia eletrônica de varredura indicaram que as amostras são constituídas por partículas finas e possuem morfologia homogênea. Através das microimagens e dos EDS foi comprovada a presença de argilominerais e contaminantes, como minerais constituídos por bário e o quartzo.

O estudo da caracterização tecnológica está atrelado às especificações das normas N-2604 B e N-2605 B da Petrobras para viscosificantes de fluidos de perfuração de poços de petróleo e água. Os resultados indicaram que as viscosidades plástica variaram de 1,5 a 5,0 cP, as viscosidades aparente de 1,5 a 34,25 cP e para o volume de filtrado API a variação foi de 21,5 a 58 mL. Apenas a amostra FCN-AR4 atendeu à especificação para a granulometria abaixo de 4%. Entretanto, não atende a norma para o volume do filtrado API, certamente por formar um leito com alta porosidade, o oposto do que acontece com as argilas de Wyoming que possui baixa permeabilidade na torta do filtro.

Após os tratamentos de ativação não foram atingidos os valores mínimos e máximos especificados para viscosidades plástica e aparente e volumes de filtrado API, mesmo quando foi utilizado o teor máximo de 5% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Isto pode ser atribuído à quantidade de quartzo presente nas amostras.

## ***CAPÍTULO 8: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS***

Novos trabalhos precisam ser desenvolvidos para o beneficiamento das amostras estudadas, visando a sua aplicação como viscosificante para fluidos de perfuração, uma vez que as mesmas apresentaram características químicas adequadas a essa aplicação.

Recomenda-se ainda, além da otimização, remover o quartzo e efetuar posteriores estudos de viscosidade e permeabilidade destas argilas esmectíticas.

Faz-se necessário melhor estudo de caracterização de outras camadas representativas do depósito.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT . **Solo - Análise Granulométrica Norma Brasileira NBR-7181**. Associação de Normas Técnicas, São Paulo, 1984. 13 p.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X**. Cerâmica Scielo. vol.48, n. 305, São Paulo: 2002.

AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; SILVA, F. L. H.; FERREIRA, H. C. **Comportamento reológico de dispersões de argilas bentoníticas: efeitos do tipo de ferramenta, velocidade e tempo de agitação**, Cerâmica, v. 48, p. 234-238, 2002.

AMORIM, L. V. **Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo**, Tese de Doutorado, CCT, UFCG, Campina Grande – PB, Dezembro de 2003.

AMORIM, L. V. **Carboximetilcelulose – CMC**, Disponível em: <[www.perfuradores.com.br](http://www.perfuradores.com.br)> , Acesso em: 20 de janeiro de 2012.

AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista. Revista Matéria, Paraíba, Vol. 11, Nº. 1, pp. 30 – 40, 2006.

AMORIM, L. V.; FARIAS, K. V.; VIANA, J. D.; BARBOSA, M. I. R.; PEREIRA, E.; FRANÇA, K. B.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. **Fluidos de perfuração à base de água. Parte I: Efeitos de adições poliméricas nas propriedades reológicas**. Revista Cerâmica, 51, 2005. pp. 128 -138.

API-Specification for Oil. **Drilling Fluid Materials**. Dallas, Texas, EUA. 1962.

ARANHA, I. B. **Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas**. Doutorado em Ciências. Instituto de Química, UFRJ, 2007. 155 p.

ATOM Studiengesellschaft fiir Erze, Steine und Erden, Verfahren zur Gewinnung hochquellfahiger anorganischer Stoffe: German Patent 613, 037, of May 17, 1935.

AZÁROFF, L. V. E BUERGER, M. J. **The powder method in X-ray Crystallography**, p.52, McGraw-Hill, New York: 1958.

BALTAR, C. A. M.; LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H.; ARANHA, I. B. **Caracterização, ativação e modificação superficial de bentonitas brasileiras**. In.: Insumos minerais para perfuração de poços de petróleo. Baltar, C.A.M.; Luz, A.B. (Editores), UFPE/CETEM-MCT, 21-46, 2003.

BARBOSA, M. I. R. **Bentonitas Aditivadas com Polímeros para Aplicação em Fluidos de Perfuração**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG, setembro de 2006.

BATISTA, A. P.; MENEZES, R. R.; MARQUES, L. N.; CAMPOS, L. A.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **Caracterização de argilas bentoníticas de Cubati - PB**. Revista de acesso livre. Disponível em: [www.dema.ufcg.edu.br/revista](http://www.dema.ufcg.edu.br/revista). Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.3. 2009. p. 64-71.

BENTONIT. (2005). Disponível em: <<http://www.trainweb.org/wyominggrails/wymining/wybentonite.html>>. Acesso em: 20 de janeiro de 2012.

BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B. da; TIMOTEO, D. M. O.; TONNESEN, D. A.; PEÇANHA, E. R. **Caracterização Mineralógica e Estudos de Beneficiamento da Bentonita de Pedra Lavrada - PB**. LUZ, A. B. da; BALTAR, C. A. M.; BERTOLINO, L. C. (Orgs.). Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. Campina Grande: CETEM/UFPE, 2010. 248 p.: il.

BRADY, N. C. **Natureza e propriedades dos solos**. 7 ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989.

BRASIL, Ministério da Agricultura. **Levantamento Exploratório – Reconhecimento de Solos do Estado da Paraíba**. Rio de Janeiro; Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo (MA), 1972, 670p.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification**. London, Mineralogical Society, 1980. 495p.

BOUDOT, J. P.; BEL HADJ, B. A.; CHONE, T. **Carbon mineralization in andosols and aluminum-rich highland soils**. Soil Biol. Biochem., 18: 457-461, 1986.

CAMPOS, M. C. C; QUEIROZ, S. B. **Reclassificação dos perfis descritos no Levantamento Exploratório - Reconhecimento de solos do estado da Paraíba.** Revista de Biologia e Ciências da Terra, v.6 n.01, ISSN - 1519-5228, UEPB, 2006.

CALDASSO, A. L. **Geologia da Jazida de Boa Vista – PB.** SUDENE – DRN – DG Série Especial N° 2, Recife, 1965. 18 p.

CALDASSO, A. L. S. **Jazida de Argila de Boa Vista – PB.** Bol. Soc. Bras. Geol. (16) 1, 1979.

CALDASSO, A. L. **Novas ocorrências de argilas montmoriloníticas na Paraíba.** Simpósio de Geologia do Nordeste, SBG, Núcleo Nordeste, Recife, 1971.

CIMINELLI, R. R. **Desempenho funcional dos Minerais Industriais: desafios tecnológicos, ferramenta de marketing e estratégia de valorização.** In: Rochas & Minerais Industriais Usos e especificações, Publicação do Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 2005.

COSTA, A. C. S da; TORINO, C. A.; RAK, J. G. **Capacidade de Troca catiônica dos colóides orgânicos e inorgânicos de latossolos do estado do Paraná.** Acta Scientiarum 21(3):491-496, 1999.

CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea. Diagnóstico do município de Cubatí, estado da Paraíba.** Organizado por: João de Castro Mascarenhas, Breno Augusto Beltrão, Luiz Carlos de Souza Junior, Franklin de Moraes, Vanildo Almeida Mendes, Jorge Luiz Fortunato de Miranda. Recife: CPRM/PRODEEM, 2005. 10p. + anexos.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia.** 1ª edição. 5ª revisão. Rio de Janeiro, 1978. p. 529.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1983. 642 p.

DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. **Composition and properties of drilling and completion fluids.** 5th ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1988.

DEIBNER, L. **Techniques du laboratoire utilisies dans l'gtude de I ' activation chimique, acide ou alcaline, des argiles.** II. Activation alcaline des argiles colloïdales: Chimie analytique, v. 33, pp. 95-100, 138-142, 1951.



ELZEA, J.; MURRAY, H. H. **Bentonite**. In: D. D. Carr. (Ed.), *Industrial Minerals and Rocks*, 6<sup>th</sup> ed., Society for Mining, Metallurg and Exploration, Littleton. pp. 233-246, 1994.

ELZEA, J.; MURRAY, H. H. **Bentonite**. In: *Industrial Minerals and Rocks*, AIME, 1995. p. 223-246.

EMBRAPA. CNPS. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: 1997.

EMBRAPA SOLOS. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. [editores técnicos, Humbeto Gonçalves dos Santos *et al.*]. 2. ed. Rio de Janeiro: 2009. 306p.

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

ENNES, E. R.; SANTOS, J. S. A. **Projeto Picuí, Relatório Final**. Recife, CNEN/CPRM, 1975.

FAHN, R. **The mining and preparation of bentonite**. *Interceram*. Num. 3. p. 119. 1965.

FERREIRA, U. V. da S. **Interação de aminas aromáticas e alifáticas com argilominerais-Isotermas e Calorimetria**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2008. 69 p.

FIGUEIREDO, B. R. **Minérios e ambiente**. São Paulo: Editora da Unicamp, 2000. 399 p.

FOSHAG, W. F.; WOODFORD, A. G. **Bentonitic magnesian clay-mineral from California**. *Am. Mineralogist*, v. 21, pp. 238-244, 1936.

GOLDSTEIN, J; NEWBURY D. E. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis- A text for biologist, Materials Scientist and Geologists**. Plenum Press, New York, 1992. 2nd ed.

GOMES, C. F. **Argilas. O que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986. 457 p.

GOPINATH, T. R.; SCHUSTER, H. D.; SCHUCKMANN, W. K. **Modelo de ocorrência e gênese da argila bentonítica de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba**. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 11, n. 3, 1981. pp. 185-192.

GOPINATH, T. R.; SCHUSTER, H. D.; SCHUCKMANN, W. K. **Clay mineralogy and geochemistry of Continental bentonita and their geological implications Boa Vista, Campina Grande, Paraíba**. *Rev. Bras. Geoc.*, V. 18, n.3, 1988. pp. 345-352.

GRIM, R. E. **Recent developments in clay mineralogy and technology**. Economic Geology, 50 th Anniversary Volume, p. 614, 1955.

GRIM, R.E. **Applied Clay Mineralogy**. McGraw-Hill, 1962.

GRIM, R. E. **Visita ao Brasil**. Cerâmica 9, 3, 1963.

GRIM, R.E. **The Clay Mineral Concept**, American Ceramic Society Bulletin, n.44, pp. 687, 1965.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. McGraw-Hill Book Co., New York, 2a. ed., 1968.

HAWTHORNE, F. C. **Nuclear Gamma Resonance Mössbauer Spectroscopy**. In: Methods and Instrumentation: Results and Recent Developments vol. 2. A. S. Marfunin (Ed). New York, Springer-Verlag, 1995. P.p. 273 - 279.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis: advanced course**. Madison, Soil Science Society of America, 1969. 895p.

JANKOVIC, L. KOMADEL, P. Metal cation – exchanged montmorillonite catalyzed protection of aromatic aldehydes with AC2O. Journal of Catalysis, 218: 227, 2003.

KHONKE, H. **Soil physics**. 2.ed. New York, MacGraw Hill, 1969. 224 p.

LAGES, G. de A.; SILVA, C. R. M. da; MEDEIROS, V. C. de; CRUZ, R. F. da. **Restrição dos sedimentos continentais da Formação Campos Novos aos limites da bacia Boa Vista da folha boqueirão (SB.24-Z. D. III), Paraíba**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 44. pp. 26-31, Curitiba, PR. Anais. Curitiba, PR: SBG, 2008.

LIRA FILHO, D. P. **Perfil Analítico da Bentonita**. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), (1973), boletim número 4, 35 p.

LUCHESI, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. **Fundamentos da Química do Solo: Teoria e Prática**. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2002. 182p.

LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. **Drilling Fluids Optimization a Practical Field Approach**, Penn-Well Publishing Company, Tulsa. Oklahoma, 1986.

LUZ, A. B.; LINS F. F. **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Centro de Tecnologia Mineral, 2.ed. Rio de Janeiro. 2008. 989p.

LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H. **Bentonita**. In: Rochas e Minerais Industriais Usos e especificações. Publicação do Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro: 2005.

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ARAÚJO NETO, M. A. UBM. **Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil. União Brasileira de Mineração**. SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. (Editores), CETEM-MCTI, 371-376, 2001.

LUZ, A. B.; BALTAR, C. A. M.; OLIVEIRA, C. H. de; ARANHA, I. B. **Caracterização, ativação e modificação superficial de bentonitas brasileiras**. Comunicação Técnica. Rio de Janeiro: CETEM, 2004. 45 p.

MARQUES, R. M. S. **Geoquímica e mineralogia de argilas do Cretácico de Taveiro e Aveiro, Portugal**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro, 2007.

MARSHALL, C. E. **The colloidal properties of the clays as related to their crystal structure**: Jour. Phys. Chemistry, v. 41, pp. 935-942, 1937.

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994.

MCCRAY, A. W.; COLE, F. W. **Oil well drilling technology**. University of Oklahoma, Press. Norman, Oklahoma, EUA, 1959.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. **Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: caracterização física-mineralógica**. Revista Cerâmica, 55, pp. 163-169, 2009.

MENEZES, R. R.; CAMPOS, L. F. A.; FERREIRA, H. S.; MARQUES, L. N.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **Estudo do comportamento reológico das argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil**. Revista Cerâmica, N°. 55, 2009. 349 – 355 pp.

MOORE, D. M.; REYNOLDS R. C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2 ed. Oxford, Oxford University Press, 1997. 396p.

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. **X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. Oxford University Press, Oxford, 1989.

MUGGLER, C. C.; CARDOSO, I. M.; RESENDE, M.; FONTES, M. P. F.; ABRAHÃO, W. A. P.; CARVALHO, A. F. de. **Conteúdo Básico de Geologia e Pedologia**. Apostila. Viçosa: 2005. 95 p.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; ARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S. **Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa**. Química Nova 23 (6), 2000.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. **An overview on organophilic clays: properties, routes of preparation and applications**. Applied Clay Science, 2007.

PEREIRA, K. R. O. **Ativação ácida e preparação das argilas organofílicas partindo-se de argilas esmectítica proveniente do Estado da Paraíba**. Dissertação de Mestrado. Campina Grande, 2003.

PEREIRA, K. R. de O. **Estudo, em Escala de Laboratório, do Uso de Argilas do Tipo Bofe na Obtenção de Argilas Organofílicas e Ativadas**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, 2008. 139 p.

PETROBRAS. **Ensaio de Viscosificante para Fluido de Perfuração Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo**. Método, N-2605, Rio de Janeiro, Brasil, 1998a.

PETROBRAS. **Viscosificante para Fluido de Perfuração Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo, Especificação**. N- 2604. Rio de Janeiro, Brasil, 1998b.

PINTO C. G; PIMENTEL, E. **Consideração geoeconômicas sobre os depósitos argilosos de Boa Vista, PB**. Recife, DNPM, 1968. 20 p. (Relatório técnico).

POUPEAU, G.; SCORZELLI, R. B. **Espectroscopia Mössbauer e datação por traços de fissão em estudos de proveniência de arqueomateriais: artefatos: artefatos de obsidiana**. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia*, 1997. pp. 191-215.

RESENDE, M. M; SILVA, L. R.; CANO, T. M. **Bentonita**. Sumário Mineral DNPM, 2007.

SANTOS FILHO, E. dos. **Caracterização de caulim da região do Rio Capim (PA)**. Dissertação de Mestrado. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas: 2010. 143 p.

SANTOS, P. de. S. **Tecnologias das argilas, aplicada às argilas brasileiras**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975. 2 v. ilustr. Vol. 1: Fundamentos. 340 p.

SANTOS, P. de. S. **Tecnologias das argilas, aplicada às argilas brasileiras**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975. 2 v. ilustr. Vol. 2: Aplicações. 802 p.

SANTOS, P. de. S. **Ciência e Tecnologia das argilas**. São Paulo: Edgard Blucher, 1989. Vol. 1. 2ª Ed. rev. e ampliada. 408 p.

SANTOS, P. **Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas do distrito de Boa Vista, município de Campina Grande, Paraíba**. Escola Politécnica, USP, São Paulo, 1968.

SANTOS, R. D.; LEMOS, R. C.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 5 ed. Viçosa: SBCS, 2005. 100p.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Vol. 2, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo – SP, 1992. 109 p.

SOUZA, P. de. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. Vol. 1, 2ª ed., Edgar Blücher, São Paulo, 1992.

SECRETARIA EXTRAORDINÁRIA DO MEIO AMBIENTE DOS RECURSOS HÍDRICOS E MINERAIS DO ESTADO DA PARAÍBA – SEMARH. **Plano Diretor dos Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Piranhas: Sub-bacia do Rio Seridó**. Campina Grande, 1999. 165 p.

SILVA, A. A.; PEREIRA, K. R de O.; RODRIGUES, M. G. F; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Caracterização de duas argilas esmectíticas do município de Boa Vista-PB/ Sítio Juá**. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu: 2006.

SILVA, A. A. **Contribuição ao Estudo das Bentonitas do Município de Boa Vista Estado da Paraíba**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, 2011. 282 p.

THENG, B. K. G. **The Chemistry of Clay Organic Reactions**. Developments in Soil Science, Halted Pres, 1974.

TODOR, D. N. **Thermal Analysis of Minerals**. Abacus Press, Romania, 1976. 256 p.

TONNESEN, D. A. **Caracterização e beneficiamento das bentonitas dos novos depósitos de Cubati-Paraíba**. Monografia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, PEMM, 2010.

TONNESEN, D. A.; LUZ, A. B. da. **Caracterização Tecnológica das Argilas Bentoníticas dos Depósitos de Cubati - PB**. Anais da Jornada de Iniciação Científica – PIBIC/CETEM, 2011.

TONNESEN, D. A.; LUZ, A. B. da; BERTOLINO, L. C.; TIMOTEO, D. M. O.; **Caracterização e Beneficiamento das Bentonitas dos Novos Depósitos de Cubati - PB**. LUZ, A. B. da; BALTAR, C. A. M.; BERTOLINO, L. C. (Orgs.). Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. Campina Grande: CETEM/UFPE, 2010. 248 p.: il.

TONNESEN, D. A.; BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B.; SILVA, F. T.; TIMOTEO, D. M. O. **Caracterização Mineralógica e Beneficiamento das Bentonitas da Região de Cubati e Pedra Lavrada-PB**. Revista Holos, Ano 28, Vol. 1. 2012.

WARSHAW, C. M.; ROY, R. **Classification and a scheme for the identification of layer silicates**. Geol. Soc. Amer. Bull. 72, 455, 1961.

WARSHAW, M.C.; ROY, R. **Classification and scheme for identification of layers silicates**. Bulletin of the Geological Society of America, Washington, 72:1455-92, 1963.

ZANDONADI, A. R. Ensaio preliminares de laboratórios de argilas montmorilonitas visando sua utilização industrial. Ceramica, São Paulo, n.16, out/dez. 1970.

Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/60167308/Solo-limite-Liquidez-e-Plasticidade>>. Acesso em: 27 de junho de 2012.

Disponível em: Google Earth. Acesso: 07 de abril de 2012.

## REFERÊNCIAS

ARAÚJO, A. P. R.; BARAÚNA, O. S.; MOTA, E. F. **Estudo de argilas montmoriloníticas do Nordeste.** Relatório Técnico Final. Convênio SUDENE/ITEP, DRN-007/77 – PROC. 31-032/77 – Recife, 1979.

ÁVILA, F. F. de. **Análise da cobertura pedológica em uma topossequência na Bacia do Córrego dos Pereiras - Depressão de Gouveia/MG.** - 2009. Dissertação de mestrado. 133 p.

ARANHA, I. B.; OLIVEIRA, C. H.; NEUMANN, R.; ALCOVER NETO, A.; LUZ, A. B. **Caracterização Mineralógica de Bentonitas brasileiras.** Centro de Tecnologia Mineral (CETEM – MCT). Recife: 2002. Disponível em: [www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-174-00.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-174-00.pdf).

BARBOSA, M. I. R.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C. **Avaliação de bentonitas ativadas com compostos poliméricos para utilização em fluidos base água.** 4º PDPETRO, Campinas, SP, 2007.

BASHER, L. R. **Is pedology dead and buried?** Aust. J. Soil Res., 35: 979-994, 1997.

BYCK, H. T. **Effect of temperature on plastering properties and viscosity of rotary drilling muds.** Am. Inst. Min. Eng. Trans., V. 136, pp. 165-175, 1940.

BOULET, R. **Análise Estrutural da Cobertura Pedológica.** Anais do XXI Congresso Brasileiro. Campinas: Ciência do Solo, 1988. p. 79-90.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas.** Campinas: Instituto Agronômico, 1986. 94p. (IAC, Boletim Técnico, 106).

CAMPOS, M. C. C. **Reclassificação dos perfis descritos no levantamento exploratório-reconhecimento de solos do Estado da Paraíba.** Areia-PB: CCA/UFPB, 2003. 27p. (Relatório Técnico).

CPRM - Serviço Geológico do Brasil. **Sistema de Informações Geográficas (SIG).** 2002. (CD-ROM).

CARDWELL, W. T. Jr. (1942). **Drilling fluid viscometry.** Am. Petroleum Inst., Drilling and Production Practice, 1941, pp. 104-112.

CLEMENTE, C. A. **Alterações e solos desenvolvidos sobre rochas vulcânicas ácidas da Formação Serra Geral nos Planaltos de Guarapuava e Palmas, Região Centro Sul do Estado do Paraná.** Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1988. 211p. (Tese de Doutorado).

CORRÊA, M. M.; KER, J. C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; CURI, N.; TORRES, T. C. P. **Caracterização física, química, mineralógica e micromorfológica de horizontes coesos e fragipãs de solos vermelhos e amarelos do ambiente Tabuleiros Costeiros.** *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, 2008. vol. 32. no.1. p. 297-313.

CÔRREA, M. M.; KER, J. C.; MENDONÇA, E. S.; RUIZ, H. A.; BASTOS, R. S. **Atributos físicos, químicos e mineralógicos de solos da região das Várzeas de Sousa (PB).** *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, vol.27, Viçosa, 2003.

CURI, N. (Coord.) **Vocabulário de Ciência do Solo.** Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Campinas: 1993. 90 p.

DELVIGNE, J. **Pédogenèse en zone tropicale - La formation des minéraux secondaires em milieu ferrallitique.** Paris, ORSTOM, 1965. 177p.

DEMATTE, C. L. **Bentonita, beneficiamento e uso no Brasil.** *Cerâmica XXVI* (132) 353, 1980.

EMBRAPA. (Centro Nacional de Pesquisa de Solos). **Procedimentos normativos de levantamentos pedológicos.** Brasília: EMBRAPA, 1995.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Definição e notação de horizontes e camadas do solo.** 2 ed. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, 1988. 54 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 306p.

ENZWEILER, J.; DUARTE, M. A. I. Cap 7. **Geoquímica Analítica.** In: Prospecção geoquímica de depósitos minerais metálicos, não metálicos, óleo e gás. Editores: LICHT, O. A. B. *et al.* Rio de Janeiro: SBGq/CPRM, 2007. 788 p.



FIGUEIREDO, M. A.; VARAJÃO, A. F. D. C.; FABRIS, J. D.; LOUTFI, I. S.; CARVALHO, A. P. **Alteração superficial e pedogeomorfologia no Sul do Complexo do Baçõ - Quadrilátero Ferrífero (MG)**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 2004. n. 28. p. 713-729.

GLINKA, K. D. **The Great Soil Groups of the World**. Trad. De C. F. Marbut, 1927. (APUD VIEIRA, L. S. Manual de Ciência do Solo. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, 1975. Ilust. 464p.).

GUERRA, A. J. T.; CUNHA, S. B. da. **Geomorfologia e Meio Ambiente**. 6ª ed. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 2006. 372 p.

LACERDA, M. P. C.; QUEMÉNÉUR, J. J. G.; ANDRADE, H.; ALVES, H. M. R.; VIEIRA, T. G. C. **Estudo da relação pedomorfogeológica na distribuição de solos com horizontes B textural e B nítrico na paisagem de Lavras (MG)**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 32: 271-284. 2008.

LAGES, S. G. **Análise pedológica aplicada à identificação de descontinuidades estratigráficas: vertentes do Córrego do Quebra : depressão de Gouveia**. Dissertação de Mestrado. 2005. 100 f.

LEPSCH, I. F. **Formação e Conservação dos Solos**. São Paulo: Oficina de Textos, 178 p. 2002.

LIMA, J. G. da C.; SCHULZE, S. M. B. B.; RIBEIRO, M. R.; BARRETO, S. B. **Mineralogia de um Argissolo Vermelho-Amarelo da zona úmida costeira do Estado de Pernambuco**. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, 2008. vol. 32. n.2. p.881-892. ISSN 0100-0683.

LUCAS, Y.; CHAUVEL, A. **Soil formation in tropically weathered terrains**. In: BUTT, C.R.M. & ZEEGERS, H., eds. *Regolith exploration geochemistry in tropical and subtropical terrains*. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1992, p.57-77.

LUZ, A. B. da; SAMPAIO, J. A.; SALVADOR, L. M. A. **Caracterização Tecnológica de Minérios**. In: *Tratamento de Minérios*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. 867 p.

MACIAS, F.; CHESWORTH, W. **Weathering in humid regions, with emphasis on igneous rocks and their metamorphic equivalents**. In: MARTINI, I.P. & CHESWORTH, W., eds. *Weathering, soils and Paleosols*. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1992, p.283-305.

MADEIRA NETTO, J. S.; POUGET, M. BEDIDI, A.; CERVELLE, B. **Informações quantitativas sobre a mineralogia dos latossolos a partir da reflectância espectral no visível e infravermelho próximo e médio**

(400 a 2.500 nm). In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 7. Curitiba: Anais Curitiba, 1993. v3. p. 249-55.

MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. F.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. de A. **Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático**. 4º PDPETRO, Campinas, SP, 2007.

OLIVEIRA, J. B. de. **Pedologia Aplicada**. Jaboticabal: FUNEP, 2001. 414 p.

OLIVEIRA, J. B.; JACOMINE, P. K. T.; CAMARGO, M. N. **Classes gerais de solo no Brasil: guia auxiliar para seu reconhecimento**. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 201 p.

PHARANDE, A. L.; SONAR, K. R. **Clay mineralogy of same soil series of Maharashtra**. J. Indian Soc. Soil Sci., 45:373-377, 1997.

PATON, T. R. **The Formation of Soil Material**. (Second Impression). George Allen & Unwin, London. 1983.

PASTORE, E. L.; FONTES, R. M. **Caracterização e classificação EMBRAPA**. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

PASTORE, E. L.; FONTES, R. M. **Caracterização e Classificação de Solos**. Geologia de Engenharia. São Paulo: ABGE, 1998. p. 197 – 210.

PESSOTI, J. E. S.; DEMATTÊ, J. L. I.; MARCONI, A.; RUEDA, J. R. J. **Mineralogia de uma topossequência de solos desenvolvidos de material holocênico da região de Jequitaiá, Estado de Minas Gerais**. Piracicaba: An. ESALQ, 45, 1988. p. 203 – 228.

QUEIROZ NETO, J. P. **Análise Estrutural da Cobertura Pedológica: Uma experiência de ensino e pesquisa**. São Paulo: Revista do Departamento de Geografia, USP, 2002. n. 15, p. 77-90.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B. de; CORRÊA, G. F. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. 3ª ed. Viçosa: NEPUT, 1999. 338 p.

SALOMÃO, F. X. T.; ANTUNES, F. S. **Solos em pedologia**. In: OLIVEIRA, A. M. S; BRITO, S. N. A. (Editores). **Geologia de Engenharia**. 1 ed. São Paulo: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA de GEOLOGIA DE ENGENHARIA, p.87 – 99. 2001.

SANCHEZ, P.A.; PALM, C.A; BUOL, S.W. **Fertility capability soil classification: a tool to help assess soil quality in the tropics**. Geoderma, 114: 157-185, 2003.

SANTOS, P. **Estudos de propriedades de argilas esmectitas da Paraíba**. Cerâmica XXVI(131) 337, 1980.

SANTOS, P. E; SANTOS, H. L. **Desenvolvimento de argilas brasileiras para diversos usos tecnológicos**. Cerâmica 12, 50, 1966).

SILVA, S. M. P.; CRÓSTA, A. P.; ANGÉLICA, R. S.; BEURLIN, H. **Dados EO-1 Hyperion no mapeamento mineralógico de pegmatitos na porção sul da Província Pegmatítica da Borborema (PPB), Nordeste do Brasil**. Natal: Anais XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, 2009. p. 1207-1214.

VIEIRA, L. S. **Manual de Ciência do Solo**. São Paulo: Ed. Agranômica Ceres, 1975. Ilust. 464 p.

WALKER, G. F. **Reactions of expanding-lattice Clay minerals with glycerol and ethylene-glycol**. Clay. Min. Bull. 3, 302, 1958.

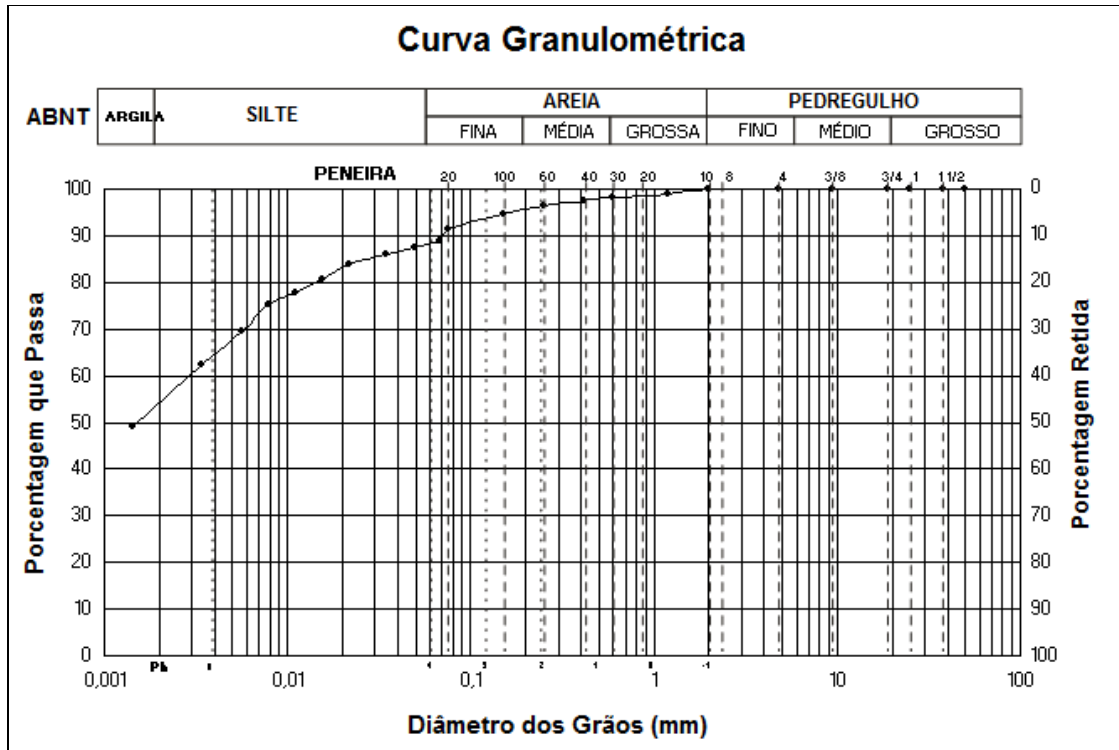
Disponível em: <<http://www.wma-minelife.com/bent/bentmine/data0000.htm>>. Acesso: 10 de junho de 2012.

Disponível em: <<http://www.therepublic.com/view/story/7325d4336a1645acb6640d78f8a89089/WY--Bentonite-Boom>>. Acesso em: 10 de junho de 2012.

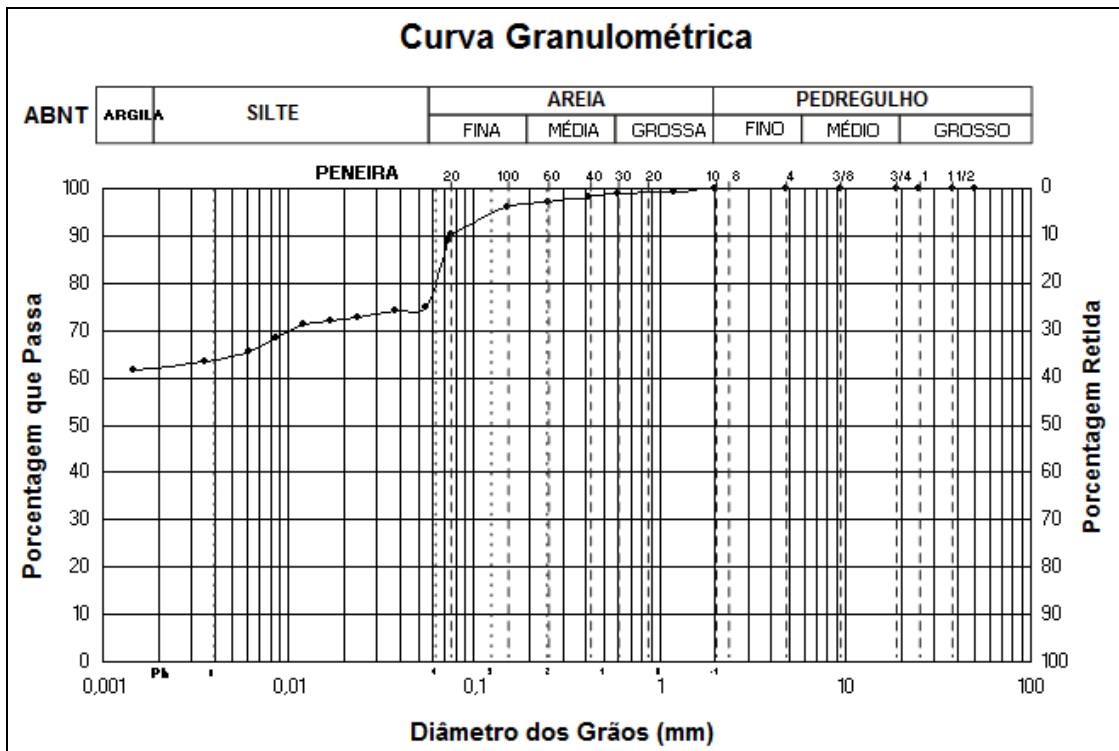
Disponível em: <<http://www.bhbentonite.com/history.htm>>. Acesso em: 10 de junho de 2012.

## **Anexos**

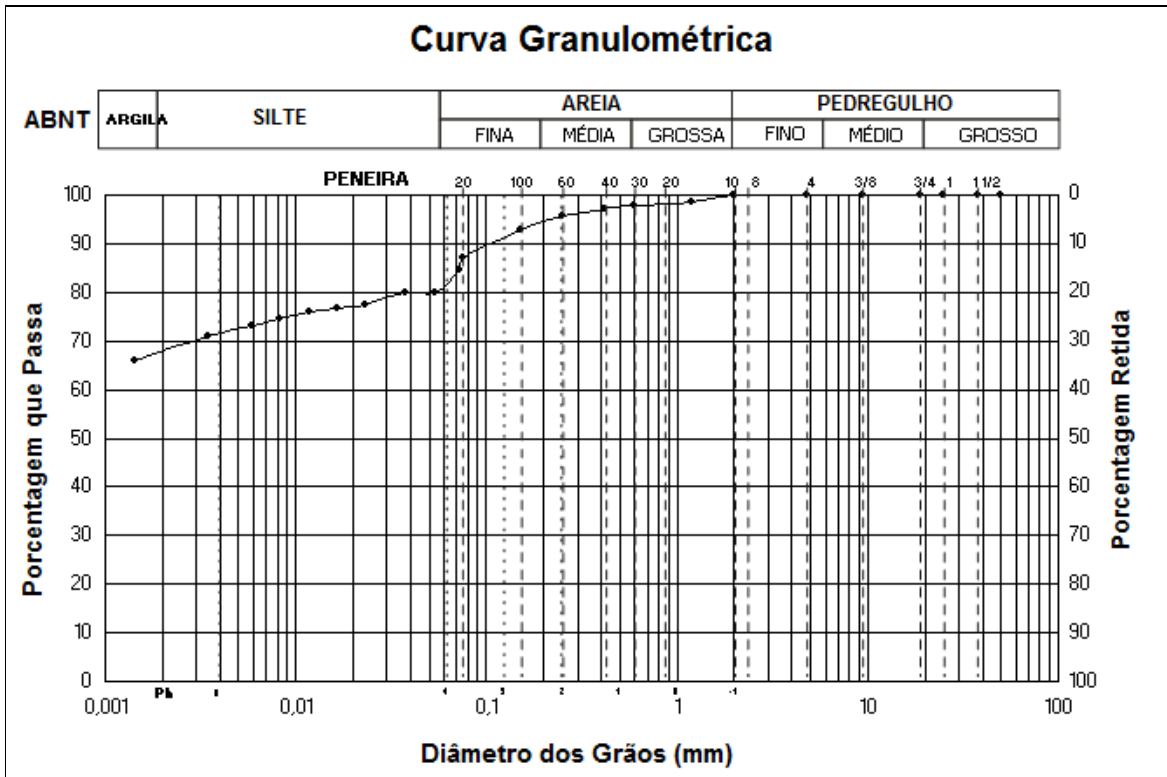
# ANEXO 1: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS AMOSTRAS



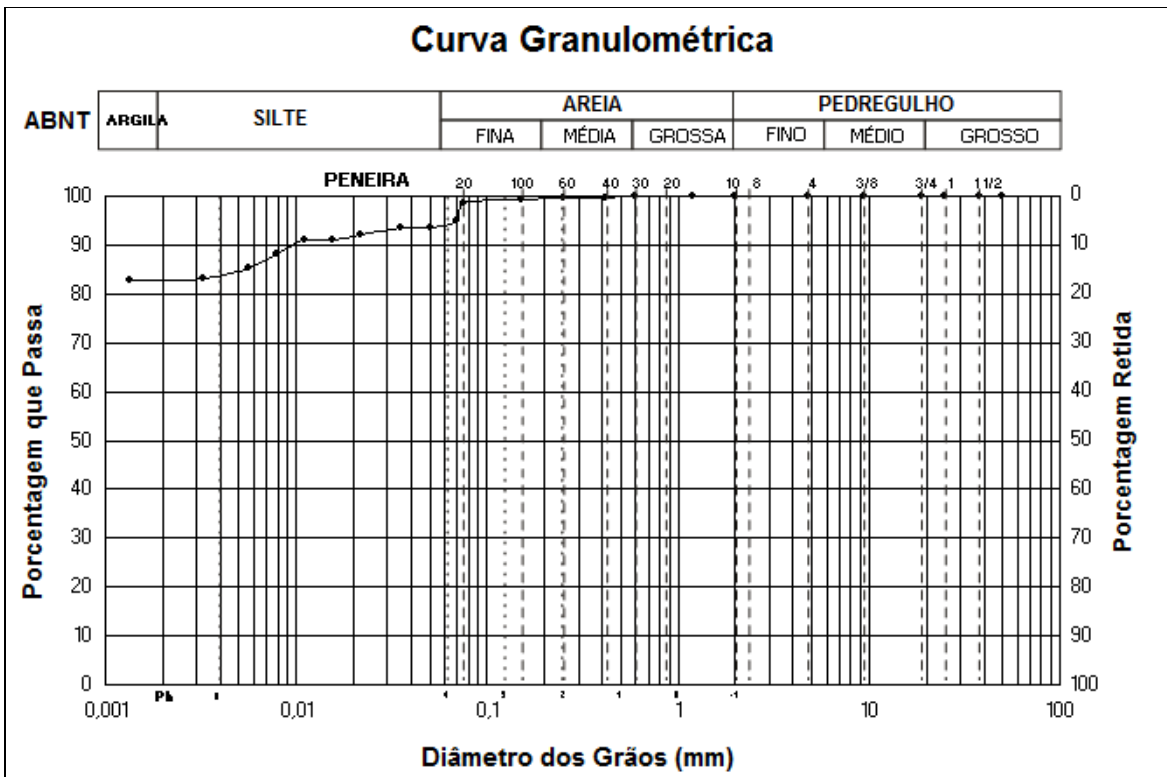
Distribuição Granulométrica FCN-AR1.



Distribuição Granulométrica FCN-AR2.



Distribuição Granulométrica FCN-AR3.



Distribuição Granulométrica FCN-AR4.

## ANEXO 2: DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DE PARTÍCULAS (MALVERN)

<b>d(0.1): 1.865 um</b>			<b>d(0.5): 5.271 um</b>			<b>d(0.9): 13.420 um</b>		
Size (µm)	Volume (%)		Size (µm)	Volume (%)		Size (µm)	Volume (%)	
0,55	0,06		2,512	4,17		11,482	5,08	
0,631	0,11		2,884	4,81		13,183	4,3	
0,724	0,2		3,311	5,41		15,136	3,48	
0,8	0,23		3,802	5,95		17,378	2,68	
0,9	0,42		4,365	6,4		19,953	1,94	
0,97	0,37		5,012	6,73		22,909	1,32	
1,259	2,1		5,754	6,9		26,303	0,8	
1,445	1,77		6,607	6,9		30,2	0,25	
1,66	2,31		7,586	6,72		34,674	0,02	
1,905	2,91		8,71	6,33				
2,188	3,53		10	5,78				

Distribuição dos tamanhos das partículas da amostra FCN-AR1.

<b>d(0.1): 2.354 um</b>			<b>d(0.5): 6.743 um</b>			<b>d(0.9): 16.579 um</b>		
Size (µm)	Volume (%)		Size (µm)	Volume (%)		Size (µm)	Volume (%)	
0,631	0,04		8,71	7,13		120,226	0,04	
0,724	0,1		10	6,91		138,038	0,02	
0,8	0,1		11,482	6,44		158,489	0	
0,9	0,21		13,183	5,78		181,97	0	
0,97	0,19		15,136	4,93		208,93	0	
1,259	1,15		17,378	3,99		239,883	0	
1,445	1,04		19,953	3,03		275,423	0,02	
1,66	1,42		22,909	2,13		316,228	0,03	
1,905	1,87		26,303	1,36		363,078	0,04	
2,188	2,38		30,2	0,76		416,869	0,04	
2,512	2,95		34,674	0,34		478,63	0,07	
2,884	3,55		39,811	0,08		549,541	0,1	
3,311	4,19		45,709	0		630,957	0,11	
3,802	4,83		52,481	0		724,436	0,12	
4,365	5,45		60,256	0		831,764	0,14	
5,012	6,04		69,183	0		954,993	0,12	
5,754	6,53		79,433	0,05		1096,478	0	
6,607	6,91		91,201	0,09		1258,925	0	
7,586	7,12		104,713	0,07				

Distribuição dos tamanhos das partículas da amostra FCN-AR2.

<b>d(0.1): 2.190 um</b>		<b>d(0.5): 5.896 um</b>		<b>d(0.9): 14.705 um</b>	
<b>Size (µm)</b>	<b>Volume (%)</b>	<b>Size (µm)</b>	<b>Volume (%)</b>	<b>Size (µm)</b>	<b>Volume (%)</b>
0,55	0,05	7,586	7,2	104,713	0
0,631	0,08	8,71	6,86	120,226	0
0,724	0,12	10	632	138,038	0
0,8	0,14	11,482	5,61	158,489	0
0,9	0,24	13,183	4,8	181,97	0
0,97	0,22	15,136	3,93	208,93	0
1,259	1,33	17,378	3,08	239,883	0
1,445	1,19	19,953	2,29	275,423	0
1,66	1,64	22,909	1,6	316,228	0
1,905	2,18	26,303	1,04	363,078	0,01
2,188	2,79	30,2	0,63	416,869	0,02
2,512	3,48	34,674	0,32	478,63	0,02
2,884	4,22	39,811	0,09	549,541	0,02
3,311	4,97	45,709	0,04	630,957	0,02
3,802	5,7	52,481	0	724,436	0,02
4,365	6,34	60,256	0	831,764	0,02
5,012	6,85	69,183	0	954,993	0,02
5,754	7,19	79,433	0	1096,478	0,02
6,607	7,31	91,201	0		

Distribuição dos tamanhos das partículas da amostra FCN-AR3.

<b>d(0.1): 2.372 um</b>		<b>d(0.5): 6.360 um</b>		<b>d(0.9): 15.000 um</b>	
<b>Size (µm)</b>	<b>Volume (%)</b>	<b>Size (µm)</b>	<b>Volume (%)</b>	<b>Size (µm)</b>	<b>Volume (%)</b>
0,724	0,06	5,012	6,63		
0,8	0,09	5,754	7,13		
0,9	0,19	6,607	7,44		
0,97	0,17	7,586	7,53		
1,259	1,09	8,71	7,36		
1,445	1	10	6,95		
1,66	1,39	11,482	6,3		
1,905	1,87	13,183	5,49		
2,188	2,43	15,136	4,57		
2,512	3,06	17,378	3,62		
2,884	3,76	19,953	2,7		
3,311	4,5	22,909	1,89		
3,802	5,26	26,303	1,2		
4,365	5,99	30,2	1,33		

Distribuição dos tamanhos das partículas da amostra FCN-AR4..