



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 454

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS CÁTIOS Na^+ , Ca^{2+} E
 Mg^{2+} NA DESATIVAÇÃO DE Ca, Mg-BENTONITAS**

Dissertação apresentada por:

ANDRE LUIZ VILAÇA DO CARMO

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)

**BELÉM
2015**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca do Instituto de Geociências/SIBI/UFPA

Carmo, Andre Luiz Vilaça do, 1989-
Avaliação da influência dos cátions Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ na desativação de
Ca, Mg-Bentonitas / Andre Luiz Vilaça do Carmo. – 2015
xiv, 69 f. : il. ; 29 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Rômulo Simões Angélica
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de
Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica,
Belém, 2015.

1. Bentonita. I. Título.

CDD 22. ed. 553.61



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS CÁTIOS Na^+ , Ca^{2+} E Mg^{2+} NA DESATIVAÇÃO DE Ca, Mg-BENTONITAS

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

ANDRE LUIZ VILAÇA DO CARMO

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data de Aprovação: 28 / 04 / 2015

Banca Examinadora:


PROF. DR. RÔMULO SIMÕES ANGÉLICA
(Orientador-UFPA)


Prof. Dr. ROBERTO DE FREITAS NEVES
(Membro-UFPA)


Prof. Dr. DORSAN DOS SANTOS MORAES
(Membro-UFPA)

*Dedico este trabalho à minha família:
Mamãe, Papai, Chu, Dídio e Nick.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e aperfeiçoamento.

Aos nossos espíritos guias. Sem eles esta jornada seria mais dolorosa.

Aos meus pais e irmãs, Maria de Lourdes e Luiz Otavio, Louise, Lúcia e Diana, pela vida, amor, carinho, amizade, ensinamentos, educação, esforço, apoio, sacrifício, paciência e segurança.

A Lindomar Bastos, a quem sem seus conselhos minha jornada seria muito menos proveitosa e mais turbulenta.

A Renata Cristina, pelo apoio, amor, calma e paciência.

A tia Sônia do Carmo, que me acolheu, cuidou, incentivou e que torceu por mais essa vitória.

Ao Prof. Dr. Rômulo Angélica, a quem admiro pela orientação não somente deste trabalho como também no cotidiano do laboratório, ensinamentos e paciência.

Aos companheiros do laboratório: Kelly Oliveira, Manoella Cavalcante, Carla Braga, Tayana, Caio Melo, e Pedro Torres.

A Bruna Sena, pela ajuda, dedicação e paciência.

Aos professores Simone Paz e Roberto Neves, por orientações, ensinamentos e dedicação.

A banca deste trabalho, por suas valiosas sugestões e avaliação.

Aos amigos que me incentivaram, apoiaram e ajudaram.

Ao Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), Análises Químicas e Oficina de Preparação de Amostras.

Aos amigos do PPGG e outros.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

A todos que não foram citados, mas torceram e contribuíram de forma direta ou indireta.

Meu muito obrigado a todos!

RESUMO

No Brasil não há ocorrência de bentonitas sódicas, por conta disso, as empresas que exploram este insumo mineral recorrem a um processo denominado de ativação sódica, que consiste na troca dos cátions no espaço intercamada por Na^+ . Através deste processo, as bentonitas apresentam melhoras consideráveis em suas propriedades reológicas. Entretanto, após um determinado período, estas propriedades diminuem, o que vem sendo chamado de desativação. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência dos cátions Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , na desativação de bentonitas. Para isso, três argilas bentoníticas consideradas cálcicas, proveniente do estado da Paraíba, e uma magnesiana, oriunda do estado do Maranhão, foram estudadas na forma natural, ativada e lavada. As fases mineralógicas das amostras foram identificadas por Difractometria de Raios X (DRX), a composição química por *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICP-MS) e os cátions presentes na intercamada foram identificados pela análise da Capacidade de Troca Catiônica (CTC). Os ensaios de inchamento foram realizados para o estudo das propriedades reológicas. Os difratogramas revelaram que a esmectita dioctaédrica é a fase mineralógica predominante. Observou-se a melhora dos resultados de inchamento de todas as bentonitas após a ativação sódica, assim como posterior diminuição do valor de inchamento ao longo de 95 dias (desativação). Apenas uma das bentonitas manteve-se ativada. Os resultados de inchamento das amostras que foram lavadas apresentaram aumento durante, aproximadamente, os 35 primeiros dias, com subsequente diminuição. Os resultados da composição química mostraram que uma pequena quantidade de Na^+ é retirada das bentonitas lavadas. Além disso, tais resultados indicam que não somente o Na^+ influencia no inchamento, mas também os cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} .

Palavras-chave: Bentonita, Desativação, Lavagem.

ABSTRACT

In Brazil there is no occurrence of sodium bentonite, because of that, companies that explore this mineral raw material using a denominated sodium activation process, which is the exchange of cations in the interlayer space by Na^+ . Through this process, the bentonite present considerable improvements in their properties rheologies. However, after some time, these properties decline, which has been called deactivation. Thus, the objective of this study was to evaluate the influence of cations Na^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} in the bentonite deactivation. For this, three bentonite considered calcic, from the state of Paraíba, and a magnesian, coming from the state of Maranhão, were studied in its natural form, activated and washed. The mineralogical phases of the samples were identified by X-ray Diffraction (XRD), chemical composition by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and cations in the interlayer by Cation Exchange Capacity (CEC). The rheological properties' study was carried out by swelling. The XRD patterns showed that the dioctahedral smectite is the dominant mineral phase. There was the improvement in swelling results of all bentonite after the sodium activation, as well as subsequent decrease in the swelling value over 95 days (deactivation). Only one of the bentonite remained activated. The swelling results of washed bentonite showed increased for approximately the first 35 days, with subsequent decrease. The chemical composition results showed that a small amount of Na^+ is removed from the washed bentonite. Furthermore, these results indicate that not only Na^+ influences the swelling, but also Ca^{2+} and Mg^{2+} cations.

Keyword: Bentonite, Deactivation, Lixiviation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1:	Representação dos tetraedros de silício (A), dos octaedros de alumínio (B) e folhas tetraédrica e octaédrica.....	5
Figura 3.2:	Representação esquemática geral da estrutura de uma esmectita.....	8
Figura 3.3:	Estatística da produção de bentonitas para os EUA em seu uso final em 2006.....	10
Figura 3.4:	Localização da cidade de Boa Vista, PB.....	15
Figura 3.5:	Localização do município de Formosa da Serra Negra, MA.....	16
Figura 4.1:	Fluxograma dos procedimentos e análises realizados.....	20
Figura 5.1:	Difratograma das amostras naturais.....	22
Figura 5.2:	Valores normalizados para 100% dos cátions trocáveis das amostras naturais.....	28
Figura 5.3:	Comparação da CTC do presente trabalho com a de Silva <i>et al.</i> (2013).....	29
Figura 5.4:	Difratogramas das amostras antes e após a ativação: (A) Chocolate; (B) Verde Lodo; (C) Bofe; e (D) Formosa.....	33
Figura 5.5:	Localização dos elementos dos Grupos 1 e 2 na Tabela Periódica dos Elementos.....	34
Figura 5.6:	Comparação das umidades (%) entre as amostras naturais e ativadas.....	35
Figura 5.7:	Teor de Na ₂ O nas amostras naturais e ativadas.....	37
Figura 5.8:	Inchamento das amostras antes e após à ativação.....	38
Figura 5.9:	Duplicatas dos inchamentos da bentonita Chocolate (a esquerda) e CHOC-AT (a direita).....	38
Figura 5.10:	Difratograma das amostras após a desativação.....	40
Figura 5.11:	Inchamento, ao longo do tempo, da CHOC-N-LAV.....	42
Figura 5.12:	Inchamento, ao longo do tempo, da VL- N-LAV.....	43
Figura 5.13:	Inchamento, ao longo do tempo, da BOFE- N-LAV.....	43
Figura 5.14:	Inchamento, ao longo do tempo, da FORM- N-LAV.....	44
Figura 5.15:	Comparação dos inchamentos, em função do tempo, de todas as amostras não lavadas.....	44
Figura 5.16:	Análises químicas das amostras lavadas: enfoque nos cátions intercambiada principais.....	46

Figura 5.17:	Teores normalizados dos cátions principais intercamada de todas as bentonitas naturais, ativadas e lavadas.....	47
Figura 5.18:	Inchamentos da CHOC-LAV.....	48
Figura 5.19:	Inchamentos da VL-LAV.....	49
Figura 5.20:	Inchamentos da BOFE-LAV.....	49
Figura 5.21:	Inchamentos da FORM-LAV.....	50
Figura 5.22:	Comparação dos resultados de inchamento de todas as amostras ativadas.....	51
Figura 5.23:	Comparação dos inchamentos das CHOC-LAV e CHOC-N-LAV.....	52
Figura 5.24:	Comparação dos inchamentos das VL-LAV e VL-N-LAV.....	52
Figura 5.25:	Comparação dos inchamentos das BOFE-LAV e BOFE-N-LAV.....	53
Figura 5.26:	Comparação dos inchamentos das FORM-LAV e FORM-N-LAV.....	54
Figura 5.27:	Comparação dos resultados de inchamento de todas as amostras lavadas e não lavadas.....	55
Figura 5.28:	Comparação dos resultados de inchamento da CHOC-LAV e dos teores de seu espaço intercamada.....	56
Figura 5.29:	Comparação dos resultados de inchamento da VL-LAV e dos teores de seu espaço intercamada.....	56
Figura 5.30:	Comparação dos resultados de inchamento da BOFE-LAV e dos teores de seu espaço intercamada.....	57
Figura 5.31:	Comparação dos resultados de inchamento da FORM-LAV e dos teores de seu espaço intercamada.....	57
Figura 5.32:	Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e d_{001} da bentonita CHOC-LAV.....	58
Figura 5.33:	Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e d_{001} da bentonita VL-LAV.....	59
Figura 5.34:	Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e d_{001} da bentonita BOFE-LAV.....	60
Figura 5.35:	Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e d_{001} da bentonita FORM-LAV.....	60
Figura 5.36:	Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e FWHM da bentonita CHOC-LAV.....	61

Figura 5.37:	Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e FWHM da bentonita VL-LAV.....	62
Figura 5.38:	Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e FWHM da bentonita BOFE-LAV.....	62
Figura 5.39:	Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e FWHM da bentonita FORM-LAV.....	63
Figura 5.40:	Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e Área da bentonita CHOC-LAV.....	64
Figura 5.41:	Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e Área da bentonita VL-LAV.....	64
Figura 5.42:	Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e Área da bentonita BOFE-LAV.....	65
Figura 5.43:	Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e Área da bentonita FORM-LAV.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1:	Classificação dos filossilicatos planares hidratados.....	6
Tabela 3.2:	Reservas e produção mundial de bentonitas.....	11
Tabela 4.1:	Nomenclaturas utilizadas.....	21
Tabela 5.1:	Distâncias planares (Å) referentes ao argilomineral esmectita.....	22
Tabela 5.2:	Análises químicas dos elementos maiores (teores médios com seus desvios padrão (σ), em % mássica) por ICP.....	23
Tabela 5.3:	Comparação dos teores, em % mássica, entre amostras Chocolate e Verde Lodo.....	25
Tabela 5.4:	Comparação dos teores, em % mássica, entre amostras Bofe e Formosa.....	26
Tabela 5.5:	Cátions trocáveis das amostras naturais (ppm).....	27
Tabela 5.6:	Valores de inchamento, em mL, das bentonitas naturais e valores de Na^+ normalizados, para comparação.....	30
Tabela 5.7:	Valores do espaçamento basal (d_{001}) (Å), antes e após a ativação.....	32
Tabela 5.8:	Tamanhos dos átomos e íons (Å) de sódio, potássio, magnésio e cálcio.....	35
Tabela 5.9:	Análises químicas, em % de massa, das amostras ativadas e a comparação dos resultados das bentonitas naturais.....	36
Tabela 5.10:	Valores do espaçamento basal (d_{001}) (Å), antes e após a ativação.....	40

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. GERAL.....	3
2.2. ESPECÍFICOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. DEFINIÇÃO DE ARGILA E ARGILOMINERAL.....	4
3.2. ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS.....	4
3.3. ESMECTITA E MONTMORILLONITA.....	7
3.4. BENTONITA.....	9
3.4.1. Aplicações.....	9
3.4.2. Produção e Ocorrências.....	10
3.4.2.1. Mundial.....	10
3.4.2.2. Nacional.....	11
3.4.3. Ativação e Desativação.....	12
3.4.4. Capacidade de Inchamento.....	13
3.4.5. Bentonitas da Paraíba: Chocolate, Verde Lodo e Bofe.....	14
3.4.6. Bentonita de Formosa da Serra Negra: Formosa.....	15
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
4.1. MATERIAIS DE PARTIDA.....	17
4.1.1. Bentonitas Chocolate, Verde Lodo e Bofe.....	17

4.1.2. Bentonita Formosa.....	17
4.2. PREPARAÇÃO.....	17
4.3. ATIVAÇÃO SÓDICA.....	17
4.4. LAVAGEM.....	18
4.5. MÉTODOS DE ANÁLISE.....	18
4.5.1. Análise Instrumental.....	18
4.5.1.1. Difractometria de Raios-X (DRX).....	18
4.5.1.2. Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS)..	19
4.5.2. Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	19
4.5.3. Testes da Desativação e Lavagens.....	19
4.5.4. Teste de Umidade.....	19
4.5.5. Ensaio de Inchamento.....	20
4.6. NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS.....	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	22
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA.....	22
5.1.1. Mineralogia.....	22
5.1.2. Composição Química.....	23
5.1.3. Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	27
5.1.4. Ensaio de Inchamento.....	30
5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS BENTONITAS ATIVADAS.....	31
5.2.1. Difractometria de Raios-X.....	31
5.2.2. Composição química.....	36
5.2.3. Inchamento.....	38
5.3. ACOMPANHAMENTO DO PROCESSO DE DESATIVAÇÃO.....	39
5.3.1. Distância basal.....	40
5.3.2. Inchamento.....	41
5.4. EFEITO DA LAVAGEM SOBRE A DESATIVAÇÃO.....	45

5.4.1. Análise Química.....	45
5.4.2. Inchamento.....	48
5.5. EFEITOS DA LAVAGEM SOBRE A DESATIVAÇÃO: COMPARAÇÕES...	51
5.5.1. Inchamento das Amostras Lavadas × Inchamento das Amostras Não Lavadas.....	51
5.5.2. Inchamento das Amostras Lavadas × Teor dos Cátions Intercamada Principais das Amostras Lavadas.....	55
5.5.3. Difratomia de Raios-X: Comparações e Correlações.....	58
5.5.3.1. Inchamento das Amostras Lavadas × Posição do Pico (001).....	57
5.5.3.2. Inchamento das Amostras Lavadas × Largura a Meia Altura (FWHM) do Pico (001).....	61
5.5.3.3. Inchamento das Amostras Lavadas × Área do Pico (001).....	63
CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

1. INTRODUÇÃO

Bentonita, do ponto de vista tecnológico, é um material argiloso, altamente coloidal e plástico, composto essencialmente pelo argilomineral montmorillonita. É comumente utilizado em fluido de perfuração, aglutinante de areia de fundição, *cat litter*, alimentação de animais, cimento, e várias outras atividades e produtos industriais. Bentonitas sódicas (Na-bentonita) incham consideravelmente quando misturadas com água, enquanto que Ca-bentonitas tem uma capacidade mínima de inchamento (*The Clay Minerals Society Glossary for Clay Science Project*, 2014).

A diferença entre as bentonitas sódicas e cálcicas está no cátion principal que ocupa o espaço intercamada da montmorillonita. Se o cátion predominante é o sódio então a bentonita é considerada sódica. Porém, para que seja considerada cálcica basta que a bentonita não tenha o sódio como cátion predominante, ou seja, quaisquer outros cátions podem estar ocupando este espaço.

No Brasil, mais de 80% da exploração e produção de bentonita está concentrado em apenas uma região, nos municípios de Boa Vista e Cubati, na Paraíba (Silva T., 2012), cuja principal aplicação é para fluidos de perfuração.

Não há ocorrências conhecidas de bentonitas sódicas, e sim as do tipo cálcicas e/ou magnesianas (Paz *et al.*, 2011). Assim, a forma encontrada pela indústria para suprir a demanda nacional é importar Na-bentonitas naturais ou explorar as bentonitas nacionais e transformá-las em sódicas através da chamada ativação sódica (Texeira-Neto & Texeira-Neto, 2009). Tal processo consiste em misturar a argila com solução de carbonato de sódio. Com este processo troca-se o íon predominante Ca^{2+} por Na^+ , passando a ser utilizado o termo comercial bentonita ativada. Com isso, as bentonitas que não apresentavam ou apresentavam pouco inchamento passam a ter uma significativa melhoria de suas propriedades.

Diversos trabalhos acadêmicos utilizando as bentonitas da Paraíba como material de partida têm sido realizados, visando diferentes tipos de aplicações industriais: adsorção (Cótica *et al.*, 2011), produção de argilas organofílicas (Paiva *et al.*, 2008), dentre outros. Para a grande maioria dessas aplicações, invariavelmente, é preciso ativar previamente as bentonitas cálcicas.

O Grupo de Mineralogia Aplicada do Instituto de Geociências da UFPA vem trabalhando há alguns anos na melhor caracterização de algumas variedades bentoníticas da

Paraíba (Paz, 2010; Silva M., 2011), já que a maioria dos trabalhos aplicados descritos anteriormente não realiza este tipo básico de caracterização. Uma parceria foi realizada com a empresa MI-SWACO (antiga DRESCON), uma das três grandes empresas que exploram e comercializam bentonitas na Paraíba.

Em discussões com técnicos dessa empresa, foi relatado que aproximadamente sessenta dias após a ativação as bentonitas começam a diminuir suas propriedades tixotrópicas, o que é denominado informalmente de “desativação”. As consequências disso para as empresas que utilizam estes produtos são a dificuldade de estocagem por longos períodos para posterior uso, fornecimento para locais distantes e as empresas consumidoras tem de utilizar tais produtos em um intervalo de tempo muito pequeno.

As causas para essa possível desativação ainda são desconhecidas. Uma indagação inicial seria possível: há a dessorção do Na^+ , inserido na estrutura da montmorillonita durante a ativação, depois de 60 dias? Dessa forma, o objetivo central deste trabalho está relacionado ao entendimento desse processo de desativação de bentonitas.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Contribuir para o entendimento da influência dos íons Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} na desativação sódica de Ca, Mg-bentonitas.

2.2. ESPECÍFICOS

- Avaliar a desativação sódica de quatro variedades de bentonitas brasileiras: Chocolate, Verde Lodo, Bofe e Formosa;
- Avaliar o comportamento da desativação sódica após lavagens periódicas; e
- Estudar o comportamento dos cátions intercâmara principais após lavagens periódicas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As definições de argila, argilomineral, filossilicato, plano e folha, abaixo apresentadas, são baseadas no *The Clay Minerals Society Glossary for Clay Science Project*, 2014.

3.1. DEFINIÇÃO DE ARGILA E ARGILOMINERAL

Argila é um material de ocorrência natural composta essencialmente por minerais de granulometria fina, é geralmente plástica quando misturadas com certas quantidades de água e endurecem quando secas ou queimadas. Embora argila geralmente contenha filossilicato, pode conter outros materiais que cedem plasticidade e endurecem perante secagem ou queima. Fases associadas à argila podem incluir materiais que não dão plasticidade e matéria orgânica.

Argilomineral refere-se à filossilicatos e minerais que fornecem plasticidade a argila e que endurecem quando secas ou queimadas. Os cristalitos do argilominerais podem ser de qualquer tamanho.

3.2. ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS

Filossilicato é definido como sendo uma família de minerais que tem contínuas folhas tetraédricas em duas dimensões de composição T_2O_5 (ao qual T pode ser o Si, Al, Be, entre outros), com os tetraedros ligados entre si por três vértices, com o quarto apontando em qualquer direção. As folhas tetraédricas estão ligadas na unidade estrutural com as folhas octaédricas, ou a grupos de cátions coordenados, ou cátions individuais. Embora as contínuas folhas tetraédricas frequentemente formem anéis hexagonais, outras configurações são consideradas parte da família dos silicatos.

Para um bom entendimento da classificação dos argilominerais se faz necessário o conhecimento de alguns termos referentes à composição da estrutura cristalina dos filossilicatos.

Plano é um posicionamento de um ou mais tipos de átomos, por exemplo, o plano de átomos de oxigênio, que formam um plano ou próximo à superfície de um plano bidimensional.

A folha tetraédrica é definida como contendo tetraédros de coordenação contínuas em duas dimensões partilhando três dos vértices e o quarto apontando em qualquer direção. Geralmente essas folhas tem composição T_2O_5 ($T = Si, Al, Fe^{3+}, Be, B$, entre outros). As folhas octaédricas contêm os vértices do octaedro partilhados e ligados em um arranjo contínuo em duas dimensões. Os octaedros geralmente contém cátions pequenos, como o Al e o Fe^{3+} , ou médios como Mg, Fe^{2+} e Li em coordenação com ânions como O, OH, Cl ou S. O empilhamento regular dessas folhas forma as camadas ou lamelas (*layer*) (Texeira-Neto & Texeira-Neto, 2009) (Figura 3.1).

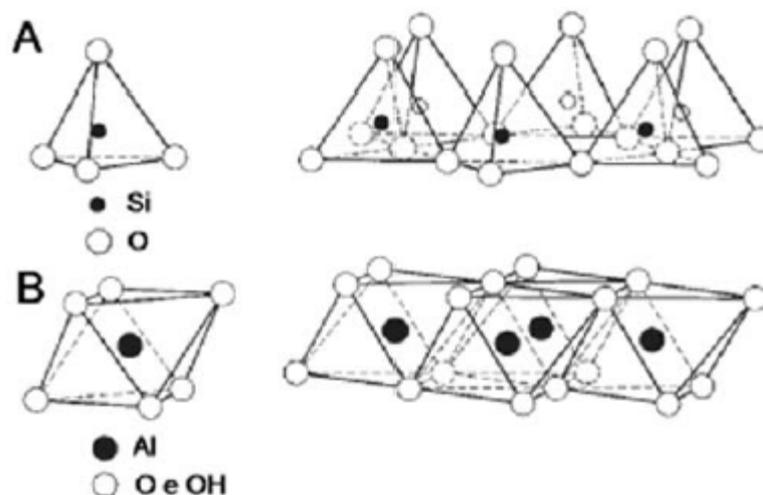


Figura 3.1: Representação dos tetraedros de silício (A), dos octaedros de alumínio (B) e folhas tetraédrica e octaédrica.

Fonte: (Texeira-Neto & Texeira-Neto, 2009)

As folhas octaédricas são divididas em dois tipos, dioctaédrica e trioctaédrica. Dioctaédrica é quando dois terços da folha octaédrica está ocupada predominantemente por cátions trivalentes, e trioctaédrica é quando quase todos os sítios da folha octaédrica são ocupados por cátions divalentes (Güven, 2009). Tanto na folha tetraédrica quanto na octaédrica podem ocorrer substituições isomórficas, como Si^{4+} por Al^{3+} e Al^{3+} por Mg^{2+} , respectivamente, o que gera um excesso de cargas negativas na estrutura do argilomineral (Coelho & Santos, 2007; Texeira-Neto & Texeira-Neto, 2009). Esse excesso é causado pela diferença de cargas entre os íons e é representado por um número positivo, apesar de se referir a um número negativo, como por exemplo, uma rede negativa que varia de -0,6 a -0,9 e é dada como 0,6 a 0,9 (Guggenheim, 2006).

Tabela 3.1: Classificação dos flossilicatos planares hidratados.

Tipo de camada	Material intercamada	Grupo	Caráter Octaédrico	Espécies
1:1	Sem material ou apenas água ($x \approx 0$)	Serpentina – Caulim	Trioctaédrico	Lizardita, berthiarina, amesita, cronstedtita, entre outros
			Diocetaédrico	Caulinita, dickita, nacrita e halloisita (planar)
			Di, trioctaédrico	Odinita
	Sem material ($x \approx 0$)	Talco – pirofilita	Triocetaédrico	Talco, willemseita, Kerolita e pimelita
			Diocetaédrico	Pirofilita e ferripirofilita
	Cátions hidratados trocáveis ($x \approx 0,2$ a $0,6$)	Esmectita	Triocetaédrico	Saponita, hectorita, sauconita, stevensita e swinefordita
			Diocetaédrico	Montmorillonita, beidellita, nontronita e volkonskoita
	Cátions hidratados trocáveis ($x \approx 0,6$ a $0,9$)	Vermiculita	Triocetaédrico	Vermiculita trioctaédrica
			Diocetaédrico	Vermiculita dioctaédrica
2:1	Cátions monovalentes não hidratados, ($\geq 50\%$ monovalente, $x \approx 0,85$ a $1,0$ para dioctaédricas)	Mica verdadeira (flexível)	Triocetaédrico	Annita, flogopita, lepidolita e aspidolita
			Diocetaédrico	Muscovita, celadonita e paragonita
	Cátions mono ou divalentes não hidratados ($x \approx 0,6$ a $0,85$)	Mica com deficiência na intercamada	Triocetaédrico	Illita, glauconita e brammallita
			Diocetaédrico	Wonesita
	Cátions divalentes não hidratados, ($\geq 50\%$ divalentes, $x \approx 1,8$ a $2,0$)	Mica quebradiça	Triocetaédrico	Clintonita, kinoshitalita, bityita e anandita
			Diocetaédrico	Margarita e chernykhita
	Folhas de hidróxidos ($x \approx$ variável)	Clorita	Triocetaédrico	Clinocloro, chamosita, pennantita, nimita e baileyeycloro
			Diocetaédrico	Dombassita
			Di, trioctaédrico	Cookeita e sudoita
			Tri, dioctaédrico	Não tem
2:1	Regularmente interestratificadas	Variável	Triocetaédrico	Corrensita, alietita, hidrobiotita e kulkeita
			Diocetaédrico	Rectorita, tosudita e brinrobertsita
1:1, 2:1			Triocetaédrico	Dozyita

x é a carga estrutural

Fonte: Adaptado de Guggenheim, 2006.

Os argilominerais podem ser classificados por dois tipos de camadas principais, 1:1 e 2:1. Esta classificação é definida de acordo com a quantidade de folhas presentes. Assim, os argilominerais do tipo 1:1 são aqueles que têm suas camadas compostas por 1 folha tetraédrica e 1 folha octaédrica seguida de um espaço intercamada, enquanto que argilominerais do tipo 2:1 são formados por 1 folha octaédrica entre 2 folhas tetraédricas seguidas de um espaço intercamada (Guggenheim, 2006; Paiva *et al.*, 2008; Teixeira-Neto & Teixeira-Neto, 2009). O conjunto da camada mais o espaço intercamada é chamado de unidade estrutural.

Acima se encontra a Tabela 3.1 que fornece a classificação dos filossilicatos. Nela, os filossilicatos foram organizados seguindo uma ordem. Primeiramente o tipo de camada, em seguida, as espécies intercamada com sua carga estrutural, seguido do grupo, caráter di e trioctaédrico e as espécies baseadas na composição química.

3.3. ESMECTITA E MONTMORILLONITA

Segundo o *The Clay Minerals Society Glossary for Clay Science Project*, 2014, esmectita é definida como um nome de grupo para filossilicatos lamelares de camada 2:1 e uma carga estrutural de -0,2 a -0,6 (Figura 3.2). Geralmente para amostras naturais, o espaçamento d_{001} é de aproximadamente 14,4 a 15,6 Å, embora outros espaçamentos possam ocorrer dependendo da retenção de água e ocupação intercamada. O grupo das esmectitas é dividido em dois subgrupos, trioctaédricos (subgrupo da saponita) e dioctaédricos (subgrupo da montmorillonita), e esses subgrupos são divididos em espécies de minerais baseados na composição química. Isto pode ser visualizado na Tabela 3.1 acima.

A montmorillonita é uma espécie do grupo das esmectitas e sua estrutura cristalina é do tipo 2:1. Seu nome faz menção ao lugar onde foi caracterizada pela primeira vez, próximo a Montmorillon, França, em 1788 (Fabris, 2006; Güven, 2009).

O Si e o Al podem ser substituídos por outros átomos desde que estes tenham raios atômicos próximos. São as substituições isomórficas. O Si^{4+} , da folha tetraédrica, pode ser substituído mais frequentemente por Al^{3+} e menos frequentemente por Fe^{2+} e Fe^{3+} , já nas folhas octaédricas, o Al^{3+} pode ser substituído por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Li^{1+} (Fabris, 2006; Teixeira-Neto & Teixeira-Neto, 2009; Paz *et al.*, 2011). As substituições isomórficas produzem um desequilíbrio de cargas na estrutura do argilomineral. As substituições por cátions de

valências menores que o silício e o alumínio produzem um desequilíbrio de cargas resultando em um excesso de cargas negativas.

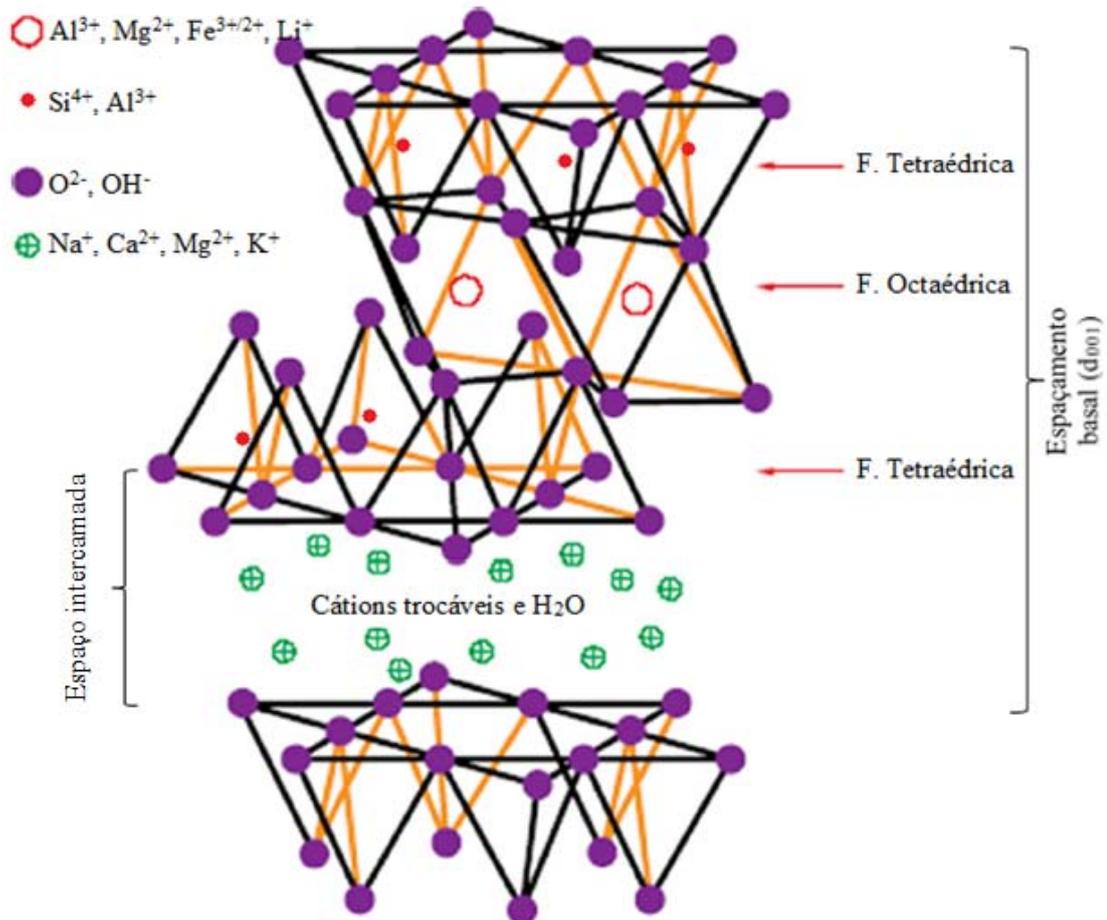


Figura 3.2: Representação esquemática geral da estrutura de uma esmectita.
Fonte: Adaptado de Pavlidou & Papaspyrides (2008).

Para neutralizar as cargas, cátions são adsorvidos no espaço intercamada, tais como Na, K, Ca, Mg, entre outros (Texeira-Neto & Texeira-Neto, 2009). Segundo Coelho & Santos, 2007, a composição química e a fórmula da cela unitária teórica da montmorillonita são $(\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.\text{M}^{+1}_{0,67}$, ao qual M^{+1} representa um cátion monovalente que pode ser trocado, reversivelmente, por outros cátions. Este cátion M^{+1} é chamado de cátion trocável e pode ser quantificado por uma análise chamada Capacidade de Troca de Cátions (CTC) que é expressa em miliequivalentes do cátion por 100 g da argila.

3.4. BENTONITA

Bentonitas são rochas argilosas que se formam a partir de vidro vulcânico. O termo bentonita foi utilizado pela primeira vez para designar uma argila plástica encontrada em Fort Benton, Wyoming, EUA (Amorim *et al.*, 2004; Güven, 2009). É composta essencialmente pelo argilomineral montmorillonita, a principal representante do grupo das esmectitas. Minerais associados podem estar presentes como quartzo, caulinita, feldspato, entre outros (Paz *et al.*, 2011).

The Clay Minerals Society Glossary for Clay Science Project, 2014, define bentonita, do ponto de vista tecnológico, como sendo um material argiloso, altamente coloidal e plástico, composto essencialmente pelo argilomineral montmorillonita, que é comumente utilizado em fluido de perfuração, aglutinante de areia de fundição, *cat litter*, alimentação de animais, cimento, e várias outras atividades e produtos industriais. Bentonitas sódicas (Na-bentonita) incham consideravelmente quando misturadas com água ($\approx 12x$), enquanto que Ca-bentonita tem uma capacidade mínima de inchamento ($\approx 3x$).

3.4.1. Aplicações

Bentonitas têm sido utilizadas há milhares de anos, porém seu consumo e locais de produção aumentaram significativamente a partir de 1900 (Eisenbour & Brown, 2009). As bentonitas são utilizadas em todo o mundo devido suas propriedades químicas e físicas que lhe são características, algumas delas são o pequeno tamanho e estrutura do cristalito, composição química, variedades do tipo de cátions trocáveis, hidratação, capacidade de inchamento e propriedades coloidais (Christidis & Ruff, 2009).

Essas características lhes proporcionam ser um mineral de grande interesse industrial (Amorim *et al.*, 2004; Cótica *et al.*, 2011). Suas aplicações são em segmentos variados da indústria. São utilizadas como areias de fundição, pelotização de minério de ferro, em engenharia civil, vedação e impermeabilização, alimentação de animais, filtração, clarificação, descoloração, *pet litters* e fluido de perfuração (Amorim *et al.*, 2004; Eisenbour & Brown, 2009; Paz *et al.*, 2011). Estes dois últimos, segundo (Eisenbour & Brown, 2009), foram responsáveis por 50% do consumo das bentonitas nos EUA em 2006 (Figura 3.3), enquanto no Brasil os maiores consumidores de bentonitas são as indústrias de petróleo e minérios de ferro (Paz *et al.*, 2011).

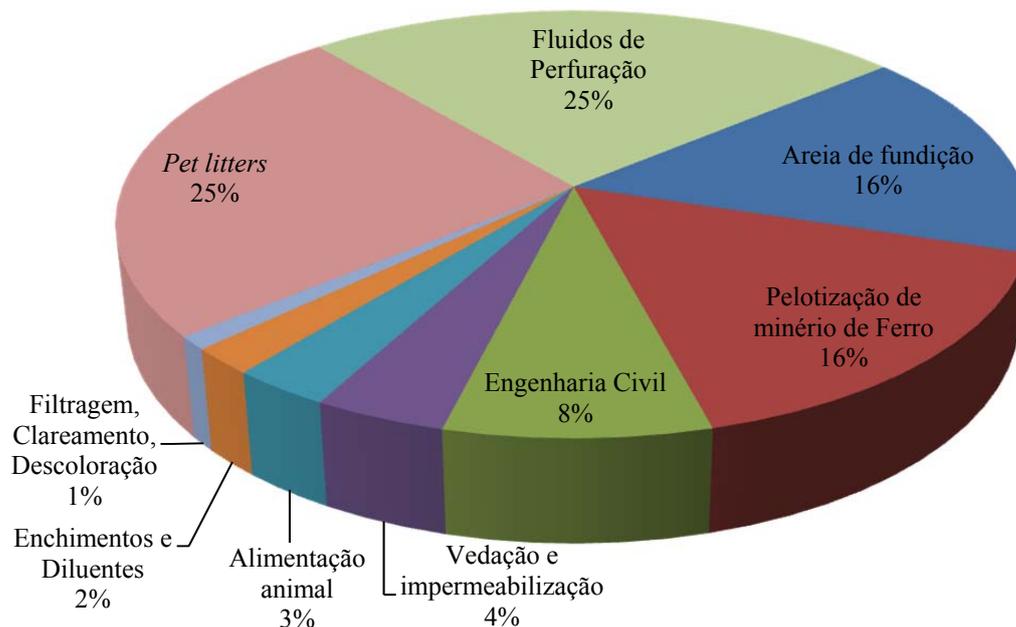


Figura 3.3: Estatística da produção de bentonitas para os EUA em seu uso final em 2006.
Fonte: Adaptado de Eisenhour & Brown (2009).

Mais recentemente as bentonitas têm sido estudadas como produção de argilas organofílicas (Paiva *et al.*, 2008), adsorventes (Cótica *et al.*, 2011), catalisadores (Jeenpadiphat & Tungasmita, 2013),.

3.4.2. Produção e Ocorrências

3.4.2.1. Mundial

As reservas de bentonitas em todo o mundo são abundantes. De acordo com o SILVA T., 2012, a produção total mundial no ano de 2011 foi de mais de 11.394.000 toneladas, um aumento de 6,5% em relação a 2010, sendo os maiores produtores os EUA e a Turquia com produção somadas de 6.450.000 t, como pode ser observado na Tabela 3.2. Junto estes dois países detêm mais de 56,5% da produção mundial.

O Brasil é um dos menores produtores mundiais contribuindo com valores preliminares de 329.168 t (2,89%), em 2011, 326.428 t (3,17%) em 2010 e 217.926 t (2,1%) em 2009 (Silva T., 2010; Silva T., 2011; Silva T., 2012). Embora os valores de produção

sejam sempre pequenos em relação à produção mundial, os números também demonstram que a produção está aumentando.

Tabela 3.2: Reservas e produção mundial de bentonitas.

Discriminação	Reservas (10 ³ t)		Produção	
	Países	2011 ^(p)	2010 ^(r)	2011 ^(p)
Brasil⁽¹⁾	32.095	326.428	329.168	2,89
EUA ⁽²⁾		4.630.000	4.950.000	43,44
Grécia ⁽³⁾	As reservas	850.000	890.000	7,81
Turquia	mundiais de	1.200.000	1.500.000	13,16
Itália	bentonita são	111.000	115.000	1,01
Alemanha ⁽²⁾	abundantes	350.000	360.000	3,16
Outros países		3.229.000	3.250.000	28,52
Total	nd	10.696.428	11.394.168	100

Fonte: Adaptado de SILVA T., 2012.

Legenda: ⁽¹⁾ Reservas incluem somente a reserva e o dado para produção compreende apenas a bentonita beneficiada (bentonita moída seca + bentonita ativada); ⁽²⁾ Produção substituída pelas vendas apuradas do produto; ⁽³⁾ Produção abarca apenas a bentonita bruta; ^(t) toneladas; ^(p) preliminar; ^(r) revisado; e (nd) dados não disponíveis.

3.4.2.2. Nacional

Segundo o SILVA T., 2012, o Brasil produziu, em 2011, 566.267 t de bentonita bruta, 6,5% a mais que o ano anterior que foi de 531.696 t. Este último valor representa mais que o dobro da quantidade produzida no ano de 2009 (264.243 t), o que pode ser explicado pela crise econômica de 2008 (Silva T., 2010; Silva T., 2011).

No Brasil as reservas estimadas de bentonitas estão distribuídas, de acordo como o SILVA T., 2012, como se segue: 49,7% no estado do Paraná, 27,7% em São Paulo, 11,6% no estado da Paraíba, 9,3 e 2,2% para os estados da Bahia e Rio Grande do Sul, respectivamente. Entretanto, o maior produtor é o estado da Paraíba, mais especificamente na cidade de Boa Vista, com mais de 80% da produção nacional. No mesmo estado, jazidas de bentonitas foram encontradas nas cidades de Cubati e Pedra Lavada (Menezes *et al.*, 2009; Luz *et al.*, 2010).

Embora estes valores de produção sejam altos, apenas representam bentonitas do tipo cálcica, ou seja, há a necessidade de bentonitas do tipo sódica o que é obtido através de um tratamento chamado de ativação sódica (Silva T., 2012).

3.4.3. Ativação e Desativação

Por não possuir bentonitas do tipo sódica, o Brasil recorre a duas alternativas para suprir suas necessidades, importação de bentonitas naturalmente sódicas ou a transformação de bentonitas do tipo cálcicas, que são encontradas no Brasil, em bentonitas sódicas por um processo chamado de ativação (Silva T., 2012).

De acordo com Fahn (1964) *apud* Santos (1975), a troca catiônica por sódio em montmorillonita não deve ser chamada de ‘ativação’ pois não afeta a folha octaédrica. Entretanto, este é um termo de uso comum nas empresas que utilizam este processo e por este motivo será utilizado no presente trabalho.

Este processo foi criado e patenteado por uma empresa na Alemanha, Erbsloh & Co, em 1933 (Texeira-Neto & Texeira-Neto, 2009; Paz *et al.*, 2011). Consiste em misturar a argila (bentonita cálcica) com solução de carbonato de sódio (barrilha). O objetivo é trocar o Ca^{2+} pelo Na^+ do espaço interlamelar da montmorillonita. Além disso, o íon sódio tem menor energia de interação com as lamelas o que permite que entre maior quantidade de água no espaço intercamada, aumentando sua capacidade de expansão (Baltar & Luz, 2003; Texeira-Neto & Texeira-Neto, 2009).

Em seu estudo sobre as propriedades de duas Na,Ca-bentonitas, provenientes da Turquia, Karagüzel *et al.* (2010) afirmaram ser possível a melhora das propriedades deste tipo de bentonita pelo emprego da ativação alcalina (Na_2CO_3 e MgO).

Embora a ativação sódica melhore as propriedades de bentonitas, Holtzer *et al.* (2011) estudaram a influência da temperatura na perda da propriedade ligante de bentonitas ativadas com Na_2CO_3 , utilizadas como molde de areia, na indústria de fundição, o que foi chamado de desativação. Foi confirmada a influência da temperatura na estrutura da montmorillonita e nessa propriedade.

Boylu (2013) investigou a qualidade de uma bentonita sódica da Turquia para utilização em poços de perfuração. Para isso, estudou mecanismos de ativação, tempo de envelhecimento da ativação, o que ele chamou de degradação (diminuição das propriedades), umidade da bentonita e dosagem de Na_2CO_3 . Seus resultados revelaram que bentonita com maior teor de umidade necessita de maior dosagem de Na_2CO_3 . Indicaram também que a característica de envelhecimento é função do envelhecimento (durante a ativação), dosagem de Na_2CO_3 e umidade da bentonita.

As empresas exploradoras de bentonitas do estado da Paraíba relatam problemas quanto à validade de seus produtos. Segundo elas, em aproximadamente sessenta dias as propriedades tixotrópicas da bentonita ativada diminuem, o que vem sendo chamado de desativação. A desativação é um contra tempo do ponto de vista do armazenamento destes produtos pelas empresas que as utilizam, uma vez que não podem estocá-los por um período maior que dois meses, além da dificuldade de entregá-los a longas distâncias. Segundo Alther (1986), é conhecido que a adição de Na^+ em bentonitas cálcicas aumenta o desempenho de suas propriedades até um máximo e que depois de um determinado tempo este desempenho diminui.

3.4.4. Capacidade de Inchamento

Segundo Madsen & Müller-Vonmoos (1989), o inchamento de argilas é o resultado da estrutura de camadas dos argilominerais e dos cátions adsorvidos para atingir o equilíbrio de cargas. Sposito & Prost (1982) *apud* Herbert & Moog (1999) afirmaram que a água intercamada está localizada principalmente na esfera de hidratação dos cátions adsorvidos, ou seja, esses cátions influenciam a quantidade de água.

A norma técnica NBR 8101 de 1983, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a qual descreve o procedimento para determinação de inchamento de bentonita para fundição, define o inchamento como sendo o volume desenvolvido por uma quantidade correspondente a 2,0g de bentonita seca após a hidratação com água destilada.

Uma das características mais importantes das bentonitas é a capacidade dela inchar na presença de água. Segundo Luz & Oliveira (2005), a capacidade de inchamento é uma das maneiras de caracterizar bentonitas. Assim, esta pode ser uma forma de diferenciar uma Na-bentonitas de cálcicas.

Santos (1975), divide as bentonitas, do ponto de vista industrial, em 2 grupos: bentonitas que incham e que não incham:

- 1) Bentonitas que incham: apresentam como cátion adsorvido predominante o sódio; e
- 2) Bentonitas que não incham: apresentam como cátion predominante adsorvido o cálcio, podendo estar associado ao magnésio, ferro, entre outros.

Segundo Luz & Oliveira (2005), bentonitas são classificadas como de alto inchamento ou sódica, baixo inchamento ou cálcica, e de moderado inchamento ou tipo mista. Esta última é referida a bentonitas sódicas/cálcicas.

Madsen & Müller-Vonmoos (1989), descreve dois tipos de inchamento: intracristalino e osmótico. Inchamento intracristalino é o distanciamento entre as camadas resultante da entrada de água apenas para a hidratação dos cátions trocáveis. Este tipo de inchamento atua em pequenas distâncias.

Inchamento osmótico ocorre como uma forma de equilibrar a concentração dos íons do espaço intercamada e os da água dos poros. A concentração dos cátions no espaço intercamada é muito maior que a concentração dos cátions na água intersticial, assim, as moléculas de água se introduzem entre as camadas. O aumento das distâncias entre as camadas diminui a concentração dos íons positivos (Madsen & Müller-Vonmoos, 1989).

Em montmorillonitas sódicas o inchamento osmótico pode causar a completa separação das camadas (Madsen & Müller-Vonmoos, 1989). Segundo Santos (1975), em meio aquoso aumentam seu volume e incham por adsorver continuamente moléculas de água, resultando na completa separação e dispersão das partículas em água. Ainda de acordo com este autor, bentonitas que tem o cálcio como cátion predominante, incham muito pouco e as partículas se depositam rapidamente em água.

3.4.5. Bentonitas da Paraíba: Chocolate, Verde Lodo e Bofe

As bentonitas Chocolate, Verde Lodo e Bofe são provenientes da cidade de Boa Vista, estado da Paraíba (Figura 3.4). São argilas comerciais, porém a Chocolate tem propriedades tecnológicas superiores em relação a Verde Lodo e Bofe (Amorim *et al.*, 2004). Ainda segundo Amorim *et al.* 2004, os primeiros estudos, após as descobertas dessas argilas no início de 1960, revelaram tratar-se de argilas naturalmente policatiônicas. Este autor, ao caracterizar estas bentonitas, confirmou, através de análises térmicas (ATD/Tg), esta natureza policatiônica ao identificar picos referentes à água coordenada a cálcio e magnésio.

As análises térmicas destas três bentonitas apresentaram curvas bastante semelhantes: picos endotérmicos de água adsorvida e de grupos hidroxila, além de pico endo-exotérmico referente ao colapso da estrutura para a formação de α ou β - quartzo.



Figura 3.5: Localização do município de Formosa da Serra Negra, MA.
Fonte: Adaptado e modificado de Paz (2010).

Silva M. (2011), caracterizou esta argila em comparação com duas outras brasileiras (Chocolate e Bofe) e uma americana (Wyoming, EUA). Além disso, foram realizados testes reológicos com a finalidade de estudar a viabilidade de uso desta bentonita como fluido de perfuração. Os testes indicaram que esta argila não se adéqua as exigências.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS DE PARTIDA

4.1.1. Bentonitas Chocolate, Verde Lodo e Bofe

As amostras são provenientes do município de Boa Vista, estado da Paraíba. Foram cedidas pela empresa M-ISWACO DO BRASIL - COMÉRCIO, SERVIÇOS E MINERAÇÃO LTDA. Tais amostras são caracterizadas como sendo predominantemente cálcicas (Amorim *et al.*, 2004; Paz, 2010).

4.1.2. Bentonita Formosa

A amostra foi descoberta pelo orientador da presente dissertação em uma viagem de campo da disciplina Campo I, ministrada para os alunos de graduação do curso de geologia da UFPA, em 2007. Foi coletada às margens da Rodovia MA 006, no município de Formosa da Serra Negra, sul do estado do Maranhão. Foi denominada de bentonita Formosa, devido seu município de origem (Paz, 2010). Segundo Paz *et al.* (2012), trata-se de uma Mg-montmorillonita.

4.2. PREPARAÇÃO

Cerca de 10 kg de cada amostra foram secos em estufas a 60 °C. Em seguida elas foram desfragmentadas em desfragmentador de mandíbula RETSCH, modelo BB2. As amostras então foram homogeneizadas por quarteamento e método de pilha cônica, e armazenadas para posterior uso. No presente trabalho estas amostras serão mencionadas, além de seus nomes, como *naturais*.

4.3. ATIVAÇÃO SÓDICA

Aproximadamente 223 mL de solução de Na₂CO₃ 0,094 g/L foram gotejados em 600 g de cada amostra, proporção esta de 3,5% (massa de Na₂CO₃/massa de argila seca) e 22% de umidade. Este é um teor de umidade sugerido por uma das empresas de Boa Vista para auxiliar o processo de ativação sódica, embora, segundo Boylu (2013), este seja um processo

industrial realizado com umidade entre 32% e 40%. As soluções e as argilas foram misturadas manualmente para que houvesse o máximo de contato entre eles, favorecendo assim a troca dos cátions. Posteriormente, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos por 24 h (envelhecimento), secas em estufa a 60 °C e pulverizadas em moinho orbital (*shatter box*) SPEX Sample Prep, modelo 8515-115.

Inicialmente, foram denominadas de amostras *ativadas*, entretanto com o decorrer do estudo e para efeito de comparação com as amostras lavadas, foram chamadas, em um segundo momento, de *não lavadas*.

4.4. LAVAGEM

Aproximadamente 10g de cada amostra foram misturados a 250 mL de água deionizada em béqueres. As soluções foram agitadas por cerca de 5 minutos e em seguida permaneceram em repouso por 24 horas, objetivando a decantação. Após este período, os sobrenadantes foram centrifugados a 4500 rotações por minuto (rpm) durante 10 minutos. Os sobrenadantes da centrifugação foram descartados. Os materiais decantados na centrifugação foram misturados aos materiais decantados nos béqueres, secos em estufa a 60 °C e pulverizados em gral de Ágata para posteriores análises. Foram nomeadas de amostras *lavadas*.

4.5. MÉTODOS DE ANÁLISE

4.5.1. Análise Instrumental

4.5.1.1. Difractometria de Raios-X (DRX)

As análises foram realizadas em um Difractômetro de Raios-X, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (θ - θ), tubo de Raios-X cerâmico e ânodo de Cu ($K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00 com foco fino (2200 W/60 kV), e filtro $K\beta$ de Níquel. O detector utilizado é do tipo RTMS, X'Celerator.

As condições de análises foram: varredura de 3 a 74 °2 θ , 40 kV, 30 mA, passo 0,02 °2 θ , tempo/passo de 20 s, fenda fixa ½° e anti-espalhamento 5°, máscara 10 mm, movimento da amostra spinning com 1 rps.

4.5.1.2. Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS)

As amostras foram analisadas por ICP-MS (do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), pela empresa ACME Labs, pertencente ao grupo Bureau Veritas.

Primeiramente, com uma parte das amostras, foi determinada a perda ao fogo (PF) pela perda de peso após aquecimento.

As amostras foram misturadas a metaborato e tetraborato de lítio ($\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, respectivamente) em cadinhos e fundidos em forno. Após serem fundidas, as amostras foram resfriadas, dissolvidas em ácido nítrico (HNO_3) e analisadas por ICP-MS. O equipamento utilizado foi o Vison ICP.

Apenas as amostras naturais foram analisadas em duplicata.

4.5.2. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A análise de CTC foi realizada no Laboratório de Solos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). As análises foram realizadas de acordo com o Manual de Métodos de Análises Químicas para Avaliação da Fertilidade do Solo, (Embrapa, 1998). Apenas as amostras naturais foram analisadas.

4.5.3. Testes da Desativação e Lavagens

Como método primário e de mais fácil realização em laboratório, o Ensaio de Inchamento foi utilizado para observar o comportamento das bentonitas naturais, após a ativação e as lavagens. Os Ensaios das amostras ativadas foram realizados 2 vezes por semana, durante 95 dias, enquanto os das amostras lavadas, 1 vez por semana, por 109 dias.

4.5.4. Teste de Umidade

Para a realização deste teste, um cadinho foi deixado em estufa à temperatura $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24h. Após este período o cadinho foi resfriado em dessecador, pesado e a ele foi adicionado aproximadamente 1g de amostra. O conjunto cadinho+amostra foi levado à estufa às mesmas condições acima mencionadas. Ao término do tempo estipulado o conjunto

resfriou em dessecador e sua massa medida. O resultado foi calculado a partir das diferenças dos pesos do cadinho e amostra. Este procedimento precede o Ensaio de Inchamento.

4.5.5. Ensaio de Inchamento

Para a realização deste ensaio, foi utilizada uma proveta contendo 100 mL de água destilada, na qual é adicionado, lentamente, o equivalente a 2g de amostra seca durante pelo menos duas horas (massa calculada a partir do Teste de Umidade, item 4.5.4). O material permaneceu em repouso durante 24 horas. O valor do inchamento foi obtido através da leitura feita na graduação da proveta, expresso em mL, após 24 horas do término da adição da bentonita. Esse procedimento é baseado na norma NBR 8101 (ABNT, 1983).

Todos os procedimentos e análises acima descritos estão apresentados no fluxograma da Figura 4.1, abaixo:

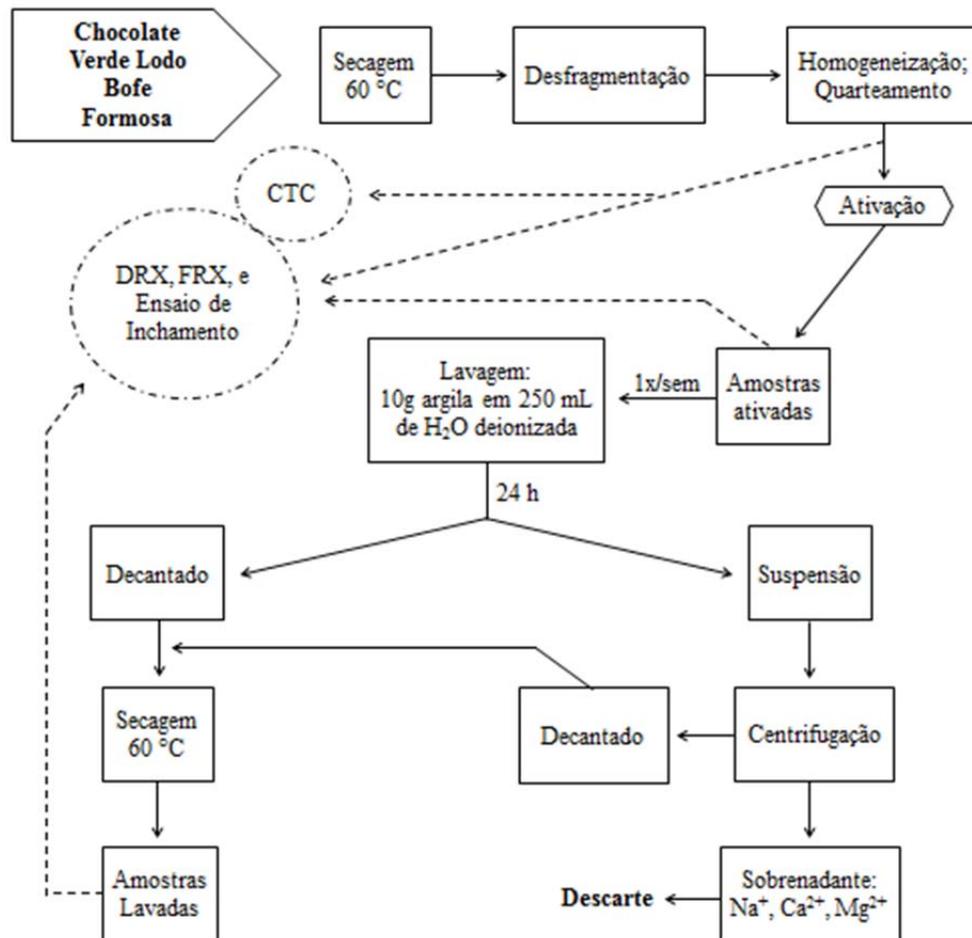


Figura 4.1: Fluxograma dos procedimentos e análises realizados.

4.6. NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

As nomenclaturas utilizadas para as amostras estão expostas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Nomenclaturas utilizadas.

Naturais (até a ativação)	Chocolate	Ativadas (imediatamente após a ativação)	CHOC-AT
	Verde Lodo		VL-AT
	Bofe		BOFE-AT
	Formosa		FORM-AT
Lavadas	CHOC-LAV	Não lavadas (após a ativação; comparação com as lavadas)	CHOC-N-LAV
	VL-LAV		VL-N-LAV
	BOFE-LAV		BOFE-N-LAV
	FORM-LAV		FORM-N-LAV

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

5.1.1. Mineralogia

A Figura 5.1 apresenta os difratogramas das amostras Chocolate, Verde Lodo, Bofe e Formosa. Em todas as amostras há a presença predominante de esmectita, caracterizados pelos picos listados na Tabela 5.1.

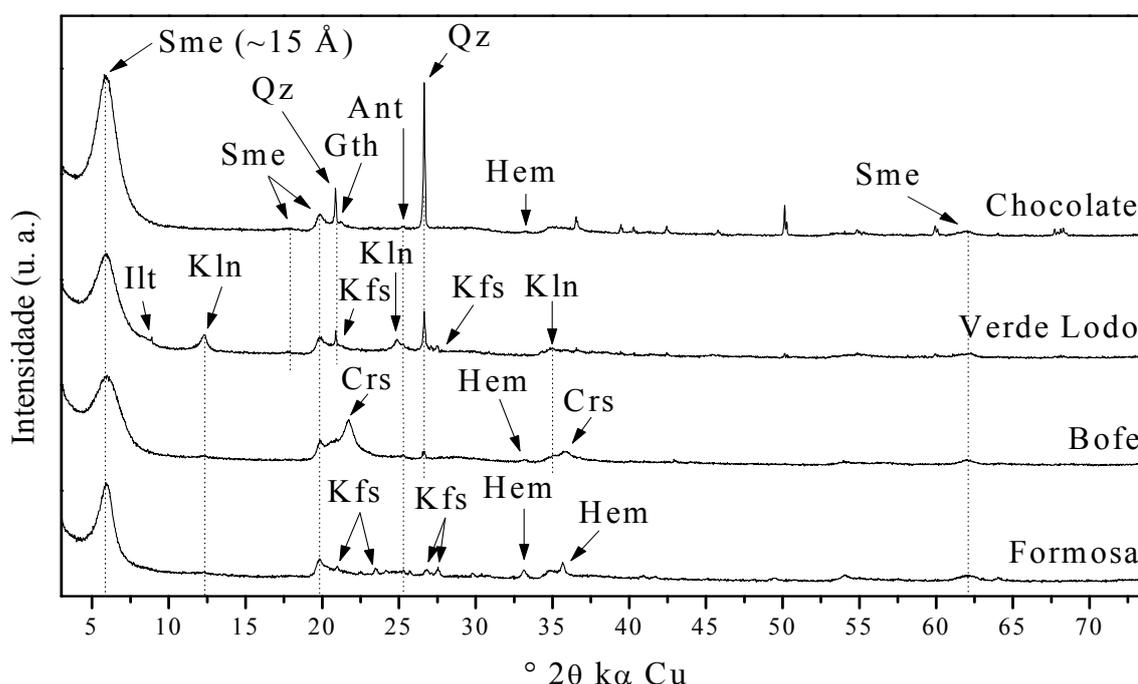


Figura 5.1: Difratograma das amostras naturais. Legenda: esmectita (Sme), quartzo (Qz), goethita (Gth), hematita (Hem), anatásio (Ant), illita (Ilt), caulinita (Kln), K-feldspato (Kfs) e cristobalita (Crs).

Os espaçamentos basais (d_{001}) referentes a este argilomineral são entre 14,4 e 15,6 Å (*The Clay Minerals Society Glossary for Clay Science Project, 2014*), enquanto que os picos de 1,49 Å são característicos de esmectitas dioctaédricas (Moore & Reynolds, 1989; Paz *et al.*, 2012), a qual sua principal representante é a espécie montmorillonita.

Tabela 5.1: Distâncias planares (Å) referentes ao argilomineral esmectita.

Bentonita	d_{001}	d_{003}	d_{100}	d_{060}
Chocolate	14,86	5,03	4,46	1,49
Verde Lodo	14,89	4,99	4,46	1,49
Bofe	14,60	Ausente	4,45	1,49
Formosa	14,93	Ausente	4,46	1,49

A bentonita Chocolate apresenta também quartzo (4,25 e 3,34 Å), goethita (4,17 Å) e hematita (2,69 Å). A bentonita Verde Lodo contém illita (9,95 Å), caulinita (7,20, 3,57 e 2,56 Å), quartzo (4,25 e 3,34 Å) e K-feldspato (3,24 e 4,22 Å). A bentonita Bofe tem caulinita (7,21 e 2,56 Å), cristobalita (4,09 e 2,50 Å), quartzo (3,34 Å) e hematita (2,70 Å). Caulinita (7,23 Å), K-feldspato (4,24, 3,78, 3,32 e 3,24 Å) e Hematita (2,70 e 2,51) também estão presentes na bentonita Formosa. Todas as amostras apresentaram anatásio (3,52 Å).

5.1.2. Composição Química

Os resultados da composição química dos elementos maiores, além da perda ao fogo, expressos em óxidos, nas amostras estudadas, estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Análises químicas dos elementos maiores (teores médios com seus desvios padrão (σ), em % mássica) por ICP.

	Chocolate	Verde Lodo	Bofe	Formosa
SiO ₂	51,305 ±0,385	47,440 ±0,310	62,340 ±0,740	45,105 ±0,095
TiO ₂	0,845 ±0,005	1,285 ±0,005	0,610 ±0,010	1,435 ±0,005
Al ₂ O ₃	16,215 ±0,045	20,285 ±0,085	12,530 ±0,030	16,930 ±0,040
Cr ₂ O ₃	0,019 ±0,000	0,023 ±0,000	0,014 ±0,001	0,007 ±0,000
Fe ₂ O ₃	7,740 ±0,170	10,530 ±0,290	7,050 ±0,130	13,860 ±0,070
CaO	0,945 ±0,005	0,440 ±0,010	0,240 ±0,000	0,265 ±0,005
MgO	3,365 ±0,005	2,240 ±0,010	1,905 ±0,005	3,830 ±0,030
MnO	0,010 ±0,000	0,110 ±0,000	-	0,130 ±0,010
K ₂ O	0,590 ±0,000	1,415 ±0,005	0,155 ±0,005	1,735 ±0,015
Na ₂ O	0,535 ±0,005	0,475 ±0,005	0,550 ±0,010	0,020 ±0,000
P ₂ O ₅	0,025 ±0,005	0,100 ±0,000	0,060 ±0,010	0,100 ±0,000
P.F.	18,250 ±0,250	15,450 ±0,050	14,400 ±0,700	16,400 ±0,100
Total	99,844	99,793	99,854	99,817

(-): Abaixo do Limite de Detecção.

Os valores mais elevados são de SiO₂, variando de 45,105% na Formosa a 62,340% na Bofe, em função da presença relativamente elevada não só de quartzo nas duas bentonitas, como também de cristobalita nesta última. Al₂O₃ é o segundo mais abundante, com teores variando de 16,215% na Chocolate a 20,285% na Verde Lodo, está última, provavelmente por

apresentar a maior quantidade de caulinita, além de traços de illita. Os teores de Fe_2O_3 variam de 7,050% (Bofe) a 13,860% (Formosa). Além do Fe estar associado às substituições isomórficas nas folhas octaédricas das esmectitas, a grande variação dos teores está relacionada a minerais acessórios, como goethita (Chocolate e Verde Lodo) e hematita (Bofe e Formosa). Também pode estar no espaço intercamada. A bentonita Formosa é a mais escura dentre as bentonitas estudadas, com cor marrom avermelhada característica, conforme já descrito por Paz (2010), em função da alta concentração de hematita.

Assim como o Fe, o Mg é associado às substituições isomórficas nas folhas octaédricas, todavia, sua presença também é atribuída ao espaço intercamada da esmectita, como cátion compensador de cargas. Os valores de MgO variam de 1,905% (Bofe) a 3,830%, na bentonita Formosa, lembrando que a mesma foi caracterizada por Paz *et al.*, (2012) como uma bentonita magnesiânica. Os teores de K_2O variam de 0,155% (Bofe) a 1,735% (Formosa), normalmente associados ao espaço intercamada das esmectitas. Os maiores teores estão nas amostras Verde Lodo (1,415%) e Formosa (1,735%), o que pode ser explicado pela presença de illita e K-feldspato, respectivamente. Sódio e cálcio são associados, exclusivamente, ao espaço intercamada das esmectitas. Os valores de Na_2O das bentonitas da Paraíba estão próximos entre si (0,475 a 0,550%), e bem elevados em comparação com a Formosa (0,020%), cujo cátion predominante no espaço intercamada é o Mg.

Os teores de TiO_2 variam de 0,610 a 1,435%, são típicos de argilas e sedimentos, de um modo geral e tipicamente associados ao mineral anatásio. Cr_2O_3 , MnO e P_2O_5 apresentam-se em baixas concentrações (<0,1%). Os dois primeiros podem estar associados à estrutura dos minerais de Fe. Segundo Santos (1975), a Perda ao Fogo (PF) representa as águas adsorvidas no espaço intercamada e coordenadas, água de hidroxilas, além de matéria orgânica e carbonatos. A Perda ao Fogo variou de 14,400%, para amostra Bofe, até 18,250%, para a amostra Chocolate.

Günay *et al.* (2001) propuseram a classificação do tipo catiônico de bentonitas a partir da proporção $[(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / (\text{MgO} + \text{CaO})]$. Se o resultado for maior que 1, então a bentonita é sódica, caso seja menor que 1/3, a bentonita é cálcica, e se for entre estes valores, é uma bentonita mista. Para as bentonitas estudadas, os valores desta proporção são 0,261, 0,705, 0,329 e 0,429. As bentonitas Chocolate e Bofe estão dentro da classificação de bentonitas cálcicas, entretanto, Verde Lodo e Formosa apresentaram valores compatíveis com

bentonitas mistas, o que se sabe que não são. Todavia, os teores de K_2O nestas bentonitas são elevados, conforme já discutido, o que pode ter influenciado em tais resultados.

A Tabela 5.3 apresenta a comparação das análises químicas das amostras Chocolate e Verde Lodo, realizadas no presente trabalho, e as amostras Chocolate e Verde Lodo realizadas por Amorim *et al.* (2004).

Em ambas os pares de comparações, os resultados dos teores dos elementos estão ligeiramente diferentes, o que demonstra certa heterogeneidade das amostras, inerente a variabilidade no próprio depósito mineral. Entretanto, vale ressaltar que, para trabalhos que foram realizados em um intervalo de quase uma década, tais valores estão bastante representativos.

Tabela 5.3: Comparação dos teores, em % mássica, entre amostras Chocolate e Verde Lodo.

	Chocolate ^(a)	Chocolate ^(b)	Verde Lodo ^(a)	Verde Lodo ^(b)
SiO ₂	51,305 ±0,385	46,10	47,440 ±0,310	45,68
TiO ₂	0,845 ±0,005	N.A.	1,285 ±0,005	N.A.
Al ₂ O ₃	16,215 ±0,045	21,09	20,285 ±0,085	23,65
Cr ₂ O ₃	0,019 ±0,000	N.A.	0,023 ±0,000	N.A.
Fe ₂ O ₃	7,740 ±0,170	7,66	10,530 ±0,290	8,78
CaO	0,945 ±0,005	Traço	0,440 ±0,010	Traço
MgO	3,365 ±0,005	Traço	2,240 ±0,010	Traço
MnO	0,010 ±0,000	N.A.	0,110 ±0,000	N.A.
K ₂ O	0,590 ±0,000	0,22	1,415 ±0,005	1,99
Na ₂ O	0,535 ±0,005	1,68	0,475 ±0,005	1,82
P ₂ O ₅	0,025 ±0,005	N.A.	0,100 ±0,000	N.A.
P.F.	18,250 ±0,250	20,47	15,450 ±0,050	15,43

(^a): Presente trabalho; (^b): Amorim *et al.* (2004); e (N.A.): Não Apresentado pelo Autor.

Entre as amostras Chocolate, os valores que se mantiveram mais similares foram os valores de ferro, 7,740% (presente trabalho) e 7,66% (Amorim *et al.*, 2004). Assim como há valores próximos, há valores que se destacam por serem muito distintos. São os casos do CaO e MgO, que no presente trabalho apresentaram valores de 0,945% e 3,365%, respectivamente, enquanto que Amorim *et al.* (2004) apresentou valores traços para ambos os cátions. Entre as amostras Verde Lodo foram os valores da Perda ao Fogo que se apresentaram muito

próximos, 15,450% (presente trabalho) e 15,43% (Amorim *et al.*, 2004). CaO e MgO também foram apresentados como traços enquanto no presente trabalho os valores foram de 0,440% e 2,240%, respectivamente.

A Tabela 5.4 apresenta a comparação das análises químicas das amostras Bofe e Formosa realizadas no presente trabalho, de uma amostra Bofe realizada por Amorim *et al.* (2004) e Formosa realizada por Paz (2010).

A amostra de bentonita Bofe do presente trabalho e a de Amorim *et al.* (2004) apresentaram valores diferentes, com exceção dos resultados de K₂O, 0,155% e 0,15%, respectivamente. MgO e CaO também foram apresentados como traço por Amorim *et al.* (2004) em oposição aos 0,240 e 1,905 %, respectivamente, do presente trabalho.

Tabela 5.4: Comparação dos teores, em % mássica, entre amostras Bofe e Formosa.

	Bofe ^(a)	Bofe ^(b)	Formosa ^(a)	Formosa ^(c)
SiO ₂	62,340 ±0,740	54,97	45,105 ±0,095	48,13
TiO ₂	0,610 ±0,010	N.A.	1,435 ±0,005	1,49
Al ₂ O ₃	12,530 ±0,030	16,82	16,930 ±0,040	17,40
Cr ₂ O ₃	0,014 ±0,001	N.A.	0,007 ±0,000	N.A.
Fe ₂ O ₃	7,050 ±0,130	6,83	13,860 ±0,070	14,08
CaO	0,240 ±0,000	Traço	0,265 ±0,005	0,27
MgO	1,905 ±0,005	Traço	3,830 ±0,030	3,63
MnO	-	N.A.	0,130 ±0,010	0,17
K ₂ O	0,155 ±0,005	0,15	1,735 ±0,015	1,59
Na ₂ O	0,550 ±0,010	0,38	0,020 ±0,000	-
P ₂ O ₅	0,060 ±0,010	N.A.	0,100 ±0,000	0,05
P.F.	14,400 ±0,700	18,42	16,400 ±0,100	13,08

(^a): Presente trabalho; (^b): Amorim *et al.* (2004); (^c): Paz (2010); (N.A.): Não Apresentado pelo Autor; e (-): Abaixo do Limite de Detecção.

Os valores da análise química das amostras de Formosa do presente trabalho e de Paz (2010) foram bastante próximos, variando, em alguns resultados, apenas na segunda casa decimal. Os resultados que mais se afastaram das análises de Paz (2010) foram os de SiO₂ e a Perda ao Fogo, 45,10% e 16,40%, respectivamente.

De um modo geral, acredita-se que todas essas variações sejam relacionadas à variabilidade geológica natural ao longo das áreas de ocorrências desses depósitos de argila. No caso das argilas da Paraíba, de um modo especial, o fato delas estarem em processo de lavra, a cada momento que se retorna ao campo para uma nova coleta de amostra, o material será diferente do anterior.

5.1.3. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Os cátions trocáveis obtidos pela análise de CTC estão apresentados na Tabela 5.5. Na bentonita Chocolate, os valores dos cátions variaram de 186 ppm, para o K^+ a 6493 ppm para o Ca^{2+} . Na bentonita Verde Lodo, a variação foi de 186 ppm (K^+) a 3829 ppm (Mg^{2+}). Para a Bofe, o resultado dos cátions variou de 29 ppm (K^+) a 2601 ppm (Mg^{2+}), enquanto que a variação na Formosa foi de 65 ppm (Na^+) a 5761 ppm (Mg^{2+}).

Tabela 5.5: Cátions trocáveis das amostras naturais (ppm).

Bentonita	Na⁺	K⁺	Mg²⁺	Ca²⁺	Total*
Chocolate	1171	186	4838	6493	12688
Verde Lodo	1149	186	3829	2605	7769
Bofe	910	29	2601	1002	4542
Formosa	65	79	5761	1723	7628

(*): Somatória dos valores dos cátions.

Uma forma muito interessante de representação dos resultados dos cátions trocáveis da Tabela 5.5 é após normalização dos resultados para 100%, como apresentado na Figura 5.2. Desta forma, fica mais evidente a distribuição composicional dos cátions dominantes no espaço intercamada das esmectitas.

Dessa maneira, os valores de Na^+ variaram de 0,85%, na bentonita Formosa, a 20,04%, na bentonita Bofe. As bentonitas da Paraíba apresentaram maiores valores de sódio, de 9,23%, 14,79% e 20,04% (Chocolate, Verde Lodo e Bofe, respectivamente), em relação à bentonita Formosa, que apresentou uma quantidade ínfima deste cátion (0,85%). Os teores de Mg^{2+} aumentaram da bentonita Chocolate (38,13%) para a Formosa (75,52%). O Ca^{2+} variou da Bofe (22,06%) para a Chocolate (51,17%).

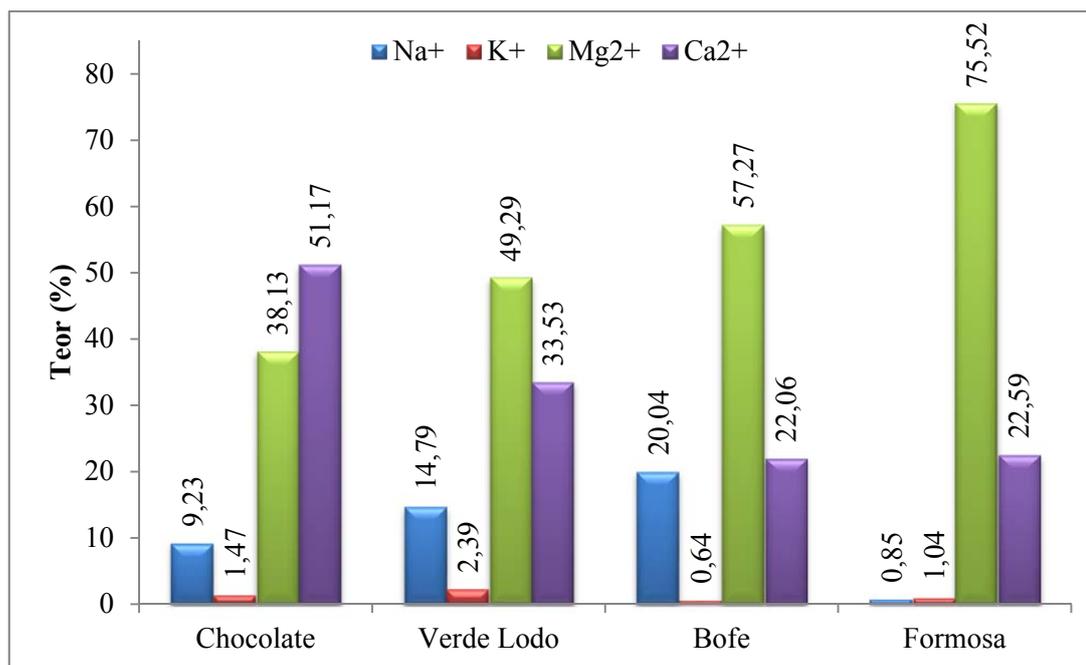


Figura 5.2: Valores normalizados para 100% dos cátions trocáveis das amostras naturais.

A análise da Figura 5.2 sugere que, à medida que os teores de Ca^{2+} diminuem, os de Mg^{2+} aumentam, o que pode demonstrar uma competição entre esses cátions. Não se observa este comportamento entre os cátions monovalentes.

A proporção $[(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / (\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})]$ das bentonitas Chocolate, Verde Lodo, Bofe e Formosa são: 0,120, 0,207, 0,261 e 0,019, respectivamente. Esses valores estão dentro da classificação de bentonitas cálcicas proposta por Günay *et al.* (2001).

Os resultados de CTC aqui apresentados foram comparados aos de Silva *et al.* (2013), que também estudaram as bentonitas Chocolate, Verde Lodo e Bofe, apresentados na Figura 5.3.

Os teores de Na^+ variaram de 7,35% (Chocolate) a 14,7% (Bofe). Assim como no presente trabalho, os teores deste cátion foram o menor e o maior para a Chocolate (9,23%) e Bofe (20,04%), respectivamente. Em todas as amostras estudadas por Silva *et al.* (2013), o Mg^{2+} foi o cátion intercâmara predominante, apresentando teores que variaram de 52,47% (Chocolate) a 64,88% (Verde Lodo). O Ca^{2+} variou de 22,84% a 39,56% (Verde Lodo e Chocolate, respectivamente). Os valores de K^+ foram pouco inexpressivos em todas as amostras, de 0,54%, na Bofe, a 0,97% na Verde Lodo, o mesmo ocorreu no presente trabalho.

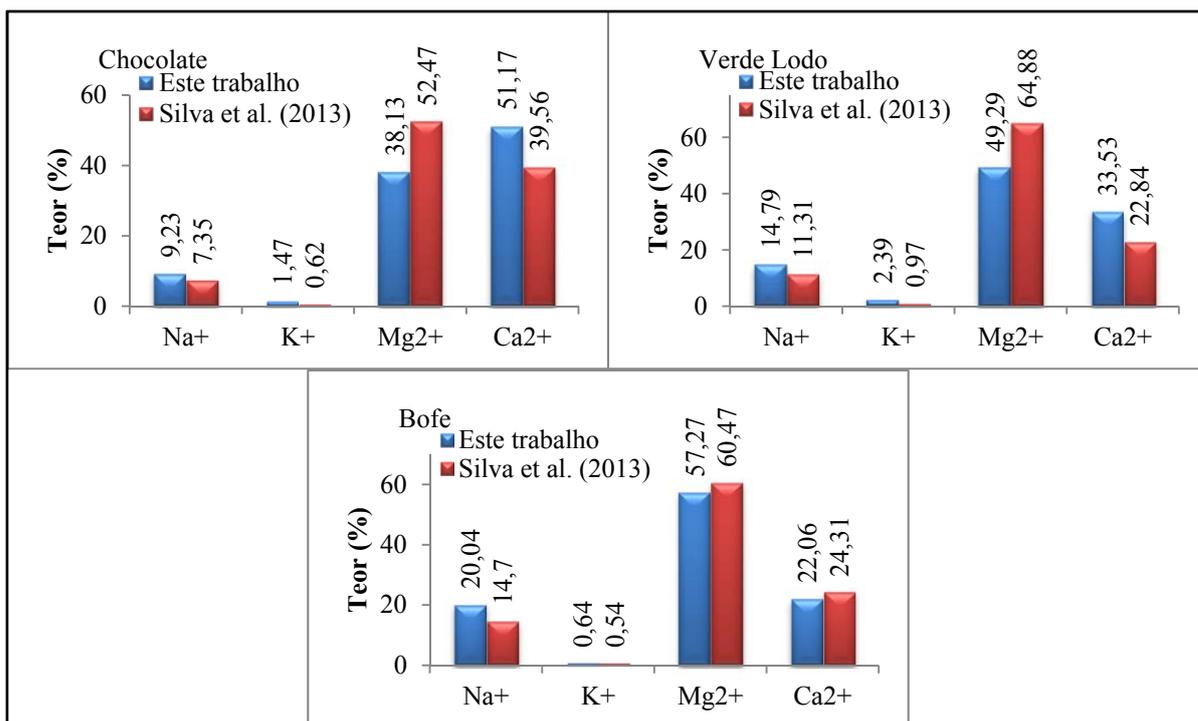


Figura 5.3: Comparação da CTC do presente trabalho com a de Silva *et al.* (2013).

É possível observar, nos dados destes autores, a possível competição entre os cátions bivalentes, bem como a variação composicional em um mesmo tipo de bentonita, em função do progresso da lavra, ao longo do tempo, conforme explicado no item 5.1.2.

Segundo Santos (1975), os cátions naturalmente presentes no espaço intercamada da montmorillonita são: H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} . Como cátions compensadores de cargas, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} são os mais significativos, uma vez que são atribuídas a eles as características tecnológicas das esmectitas e por isso foram considerados totais.

As quatro bentonitas estudadas são consideradas, a partir da ótica comercial, como sendo cálcicas. Isto por não terem as mesmas propriedades das bentonitas sódicas. Santos (1975), afirmou que a montmorillonita proveniente da cidade de Boa Vista, no estado da Paraíba, é policatiônica, o que pode ser comprovado pelos teores dos cátions apresentados. Quanto à Formosa, Paz *et al.* (2012) a caracterizou como sendo uma bentonita magnésiana. De fato, as proporções dos cátions das bentonitas da Paraíba são, proporcionalmente, mais diversificadas, em contradição aos teores da bentonita Formosa que são mais concentrados no cátion magnésio.

5.1.4. Ensaio de Inchamento

Os resultados do Ensaio de Inchamento nas amostras de bentonitas naturais estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Valores de inchamento, em mL, das bentonitas naturais e valores de Na⁺ normalizados, para comparação.

Bentonita	Inchamento (mL)	Na ⁺ (%)
Chocolate	13,0	9,23
Verde Lodo	11,0	14,79
Bofe	12,0	20,04
Formosa	4,5	0,85

As bentonitas de Paraíba apresentaram valores próximos entre si, variando de 11 a 13 mL. A bentonita Formosa apresentou o valor mais baixo de inchamento, de 4,5 mL.

Estes resultados podem ter relação com as quantidades de sódio que estas bentonitas apresentam, conforme descrito anteriormente. Em comparação às demais, a Formosa praticamente não apresenta sódio trocável, o que pode explicar seu menor volume de inchamento, de 4,5 mL.

O inchamento foi estudado por autores como Karagüzel *et al.* (2010), que obteve resultados, para duas bentonitas da Turquia (CGB e CYB), consideradas mistas (Na, Ca-bentonita), de 14,5 mL e 15,5 mL, respectivamente. Boylu (2013) obteve 18,5 mL de inchamento ao estudar uma bentonita considerada sódica (teor de Na₂O igual a 2,51%). Os valores das bentonitas mistas são mais próximos das bentonitas da Paraíba, que são consideradas cálcicas.

Grim (1963) *apud* Santos (1975) enumera algumas formas as quais a água pode ser afetada pelos íons (cátion e ânion) que os argilominerais apresentam adsorvidos em suas superfícies:

- 1) Os cátions podem exercer influência entre as partículas dos argilominerais, porém mantendo-as unidas (estado floculado) ou limitando a distância de separação entre elas quando no estado defloculado. Cátions polivalentes geralmente têm maior tendência de serem floculantes, ou seja, ligam as partículas, enquanto que cátions monovalentes favorecem a mútua repulsão entre as partículas dos argilominerais;

- 2) Ca^{2+} e Mg^{2+} podem se hidratar, quando em solução, e se tornarem íons complexos coordenados ($[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$). Quando essas moléculas de água se ligam a esses dois cátions, formam uma estrutura de geométrica octaédrica que influenciam as moléculas de água que estão próximas. As maiores cargas e menores raios iônicos desses cátions diminuem a espessura de água neles adsorvida, ou seja, as moléculas de água ficam bastante fixas a eles, resultando na geometria octaédrica bem definida. O raio iônico de tamanho próximo e a menor carga do Na^+ conferem a ele menor força de fixação das moléculas de hidratação; e
- 3) A geometria dos íons adsorvidos às camadas de água adsorvidas ao argilomineral influencia enfraquecendo ou destruindo essa camada de água, como por exemplo, a influência de pequenas quantidades de íons fosfatos (PO_4^{3-}), mudando a tixotropia de bentonitas em água, na utilização em fluidos de perfuração. A semelhança entre as configurações geométricas entre o fosfato e a água líquida (tetraédricas) pode ser a explicação para essa influência, uma vez que esse íon pode se encaixar nos agrupamentos das moléculas de água enfraquecendo a orientação da água e modificando as propriedades tixotrópicas do sistema argila + água.

Assim, a explicação para os desempenhos dos Ensaio de Inchamento não devem se restringir somente ao cátion sódio, mas também aos cátions cálcio e magnésio, ou ainda, a proporção entre eles, uma vez que influenciam diretamente o inchamento (defloculação) e não inchamento (floculação). Segundo Lagaly (2006), cátions divalentes restringem o inchamento para a formação de complexos com quatro camadas de água. Entretanto, Karagüzel (2010) afirmou que o emprego de Na_2CO_3 e MgO melhoram o inchamento e viscosidade, e alcançou as exigências para uso em lama de perfuração com valores de 1,5 a 3% de Na_2CO_3 e 0,5% de MgO .

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS BENTONITAS ATIVADAS

5.2.1. Difratomia de Raios-X

Após o processo de ativação sódica, com Na_2CO_3 , todas as bentonitas apresentaram uma diminuição no valor do espaçamento basal (d_{001}), para valores próximos de 12 Å (Figura 5.4), o que confirma a entrada do Na^+ no espaço intercamada das esmectitas. Os valores do espaçamento basal (d_{001}) estão apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Valores do espaçamento basal (d_{001}) (Å), antes e após a ativação.

Bentonita	d_{001} (Å) Natural	d_{001} (Å) Ativada
Chocolate	14,86	13,06
Verde Lodo	14,89	12,88
Bofe	14,60	12,94
Formosa	14,93	12,78

A reação de transformação do tipo catiônico das bentonitas estudadas pode ser representada, à primeira vista, como mostrado na Equação 5.1.



Esta reação não balanceada, a princípio reversível (indicada pela seta de duplo sentido), representa, de forma simplificada, a substituição dos cátions cálcio e magnésio pelo sódio. É simplificada, pois não são apenas estes cátions que se encontram nos espaços intercamada do argilomineral, entretanto, por serem majoritários, apenas estes foram apresentados na reação, conforme Kaufhold *et al.* (2013), que afirmaram que os cátions trocáveis mais comuns são Mg^{2+} e Ca^{2+} .

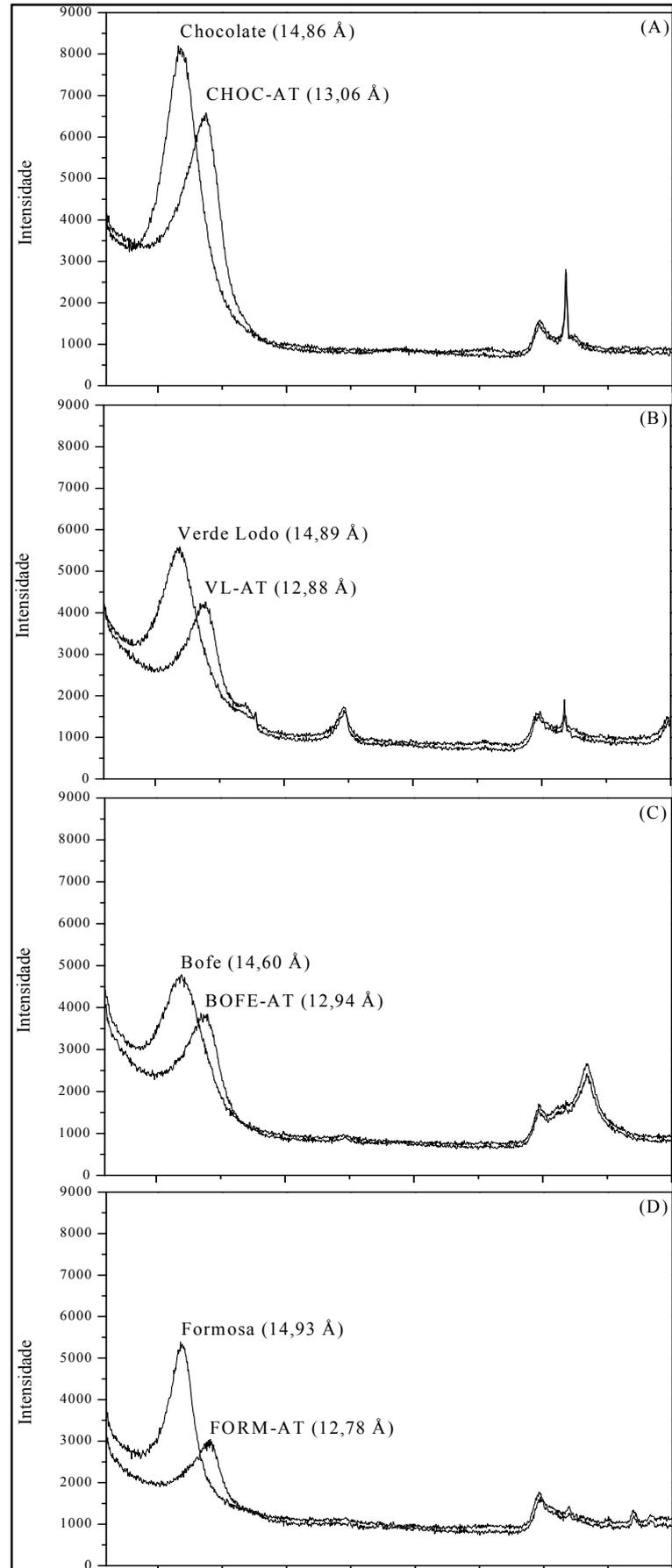


Figura 5.4: Difratoogramas das amostras antes e após a ativação: (A) Chocolate; (B) Verde Lodo; (C) Bofe; e (D) Formosa.

Durante a ativação podem ter sido trocados outros cátions, como o K^+ , ou ainda cátions que estão em quantidades menores que os quatro apresentados (item 5.1.3). A quantidade de sódio disponibilizada para a reação pode não ter sido suficiente para a substituição total dos cátions e, além disso, a hipótese de uma pequena parte do Na^+ não ter trocado talvez não deva ser descartada.

A dimensão do espaço basal deve-se ao cátion predominante que ocupa o espaço intercamada, uma vez que os íons encontrados neste espaço se hidratam (Santos, 1975). É conhecido que as energias de hidratação dos íons dos elementos do Grupo 2 da Tabela Periódica são de 4 a 5 vezes maiores que as dos íons correspondentes do Grupo 1 (Figura 5.5). Ou seja, os íons dos elementos do Grupo 2 têm maior facilidade de se hidratarem, quando comparados aos correspondentes íons dos elementos do Grupo 1. Ainda de acordo com este autor, isto é devido ao menor tamanho e maior carga dos íons.

Grupos

1	2			
Li	Be			
Na	Mg	3	4	
K	Ca	Sc	Ti	
Rb	Sr	Y	Zr	
Cs	Ba		Hf	
Fr	Ra		Rf	

Figura 5.5: Localização dos elementos dos Grupos 1 e 2 na Tabela Periódica dos Elementos.

Na Tabela 5.8 são apresentados os valores dos raios atômicos e iônicos dos elementos sódio, potássio, magnésio e cálcio. Observa-se que os raios atômicos diminuem com a ionização. Isto ocorre devido à perda de elétrons, ou seja, houve a diminuição da eletrosfera, além da maior força exercida pelo núcleo sobre esta eletrosfera.

Tabela 5.8: Tamanhos dos átomos e íons (Å) de sódio, potássio, magnésio e cálcio.

	Elementar ^(a)	Íon (1+) ^(a)	Elementar ^(b)	Íon (2+) ^(b)
Sódio	1,86	1,02	1,86	1,02
Potássio	2,27	1,38	2,31	1,38
Magnésio	1,60	0,72	1,50	0,72
Cálcio	1,97	1,00	1,97	1,00

^(a): Lee (1999); e ^(b): Atkins *et al.* (2010).

Comparando-se os raios iônicos, observa-se que eles aumentam do magnésio ao potássio, passando pelo cálcio e sódio: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Na^{+} < K^{+}$. De acordo com Sposito (1984) e Koster van Groos & Guggenheim (1997) *apud* Herbert & Moog (1999), o número de moléculas de água na esfera de hidratação varia de acordo com a densidade de carga do cátion envolvido. Assim, os cátions que mais têm tendência para se hidratar são: $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^{+} > K^{+}$. Magnésio e cálcio, além de serem menores, têm suas cargas mais elevadas que as dos demais cátions, o que faz com que eles atraiam mais fortemente e mantenham mais moléculas de água ao seu redor. Herbert & Moog (1999) encontraram tendências de aumento do espaço basal com o aumento da concentração de magnésio, o que pode explicar a diminuição dos espaços basais das amostras naturais para as ativadas.

Como uma maneira de confirmar se esta explicação se aplica aos materiais estudados no presente trabalho, foram calculadas suas umidades, cujos resultados estão apresentados na Figura 5.6.

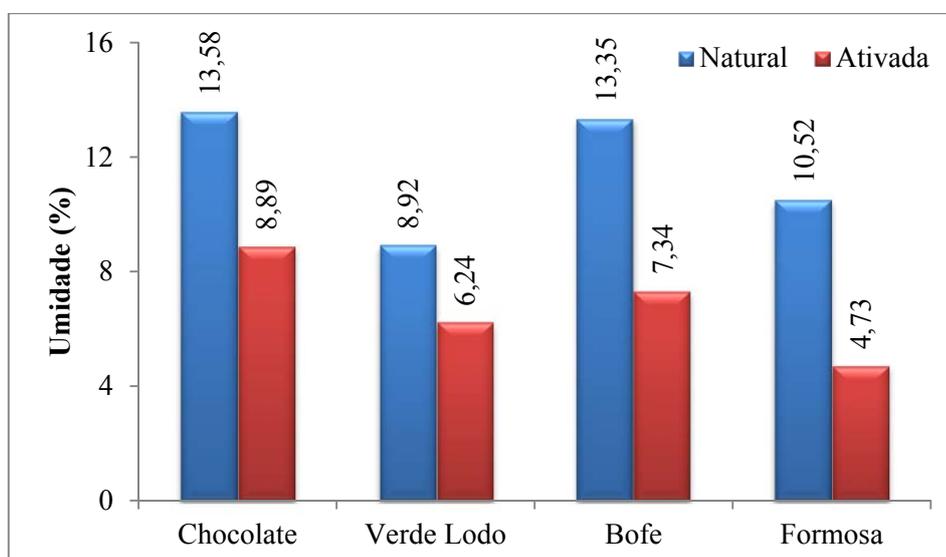


Figura 5.6: Comparação das umidades (%) entre as amostras naturais e ativadas.

Os resultados revelaram que as amostras naturais apresentaram maior quantidade de umidade em relação às suas correspondentes ativadas.

Segundo Santos (1975), as bentonitas que incham (sódicas), quando expostas a umidade ambiente, adsorvem o correspondente a uma camada molecular de água em torno de cada partícula, enquanto que bentonitas que não incham (cálcicas) adsorvem água correspondente a até três camadas de água, quando expostas à mesma umidade ambiente. Tal comportamento pode explicar a diferença entre os valores das distâncias basais das bentonitas sódicas (~12 Å) e cálcicas (15 Å).

5.2.2. Composição química

Os resultados da análise química das amostras ativadas estão apresentados na Tabela 5.9. Para efeito de comparação, estão incluídos os resultados das amostras naturais (antes da ativação).

Tabela 5.9: Análises químicas, em % de massa, das amostras ativadas e a comparação dos resultados das bentonitas naturais

	Chocolate		Verde Lodo		Bofe		Formosa	
	Natural	Ativada	Natural	Ativada	Natural	Ativada	Natural	Ativada
SiO ₂	51,31	54,33	47,44	47,01	62,34	61,85	45,11	45,88
TiO ₂	0,85	0,79	1,29	1,26	0,61	0,62	1,44	1,44
Al ₂ O ₃	16,22	15,32	20,29	19,85	12,53	12,65	16,93	17,18
Cr ₂ O ₃	0,019	0,019	0,023	0,024	0,014	0,015	0,007	0,008
Fe ₂ O ₃	7,74	7,89	10,53	11,10	7,05	7,15	13,86	14,06
CaO	0,95	0,92	0,44	0,48	0,24	0,24	0,27	0,27
MgO	3,37	3,97	2,24	1,91	1,91	2,21	3,83	3,17
MnO	0,01	0,01	0,11	0,12	-	-	0,13	0,12
K ₂ O	0,59	0,59	1,42	1,40	0,16	0,18	1,74	1,81
Na ₂ O	0,54	2,47	0,48	2,33	0,55	2,60	0,02	2,08
P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,10	0,13	0,06	0,06	0,10	0,01
P.F.	18,25	14,30	15,45	13,90	14,40	12,60	16,40	12,90
Total	99,88	100,64	99,81	99,51	99,86	100,18	99,84	98,93

(-): Abaixo do Limite de Detecção.

É possível observar que as principais modificações estão nos valores de Na_2O , MgO e P.F. Com o sensível aumento dos teores de Na_2O era de se esperar que todos os demais teores dos metais diminuíssem proporcionalmente. Entretanto, alguns desses valores aumentam, em especial o MgO , de 3,37% para 3,97%, na Chocolate, e de 1,91% para 2,21%, na Bofe. Esses aumentos podem ter relação com os valores de P.F. que diminuíram em todas as amostras ao serem ativadas. O teor de P.F. da bentonita Chocolate, da natural para a ativada, diminuiu 3,95%. Foi a maior variação entre os resultados de P.F., o que pode explicar o significativo aumento nos teores de SiO_2 , de 51,31% para 54,33% (natural e ativada, respectivamente). Essa diminuição dos valores de P.F. pode estar relacionada ao menor grau de hidratação do Na^+ , conforme discutido no item 5.2.1.

Uma representação gráfica da variação apenas dos teores de Na_2O está apresentada na Figura 5.7.

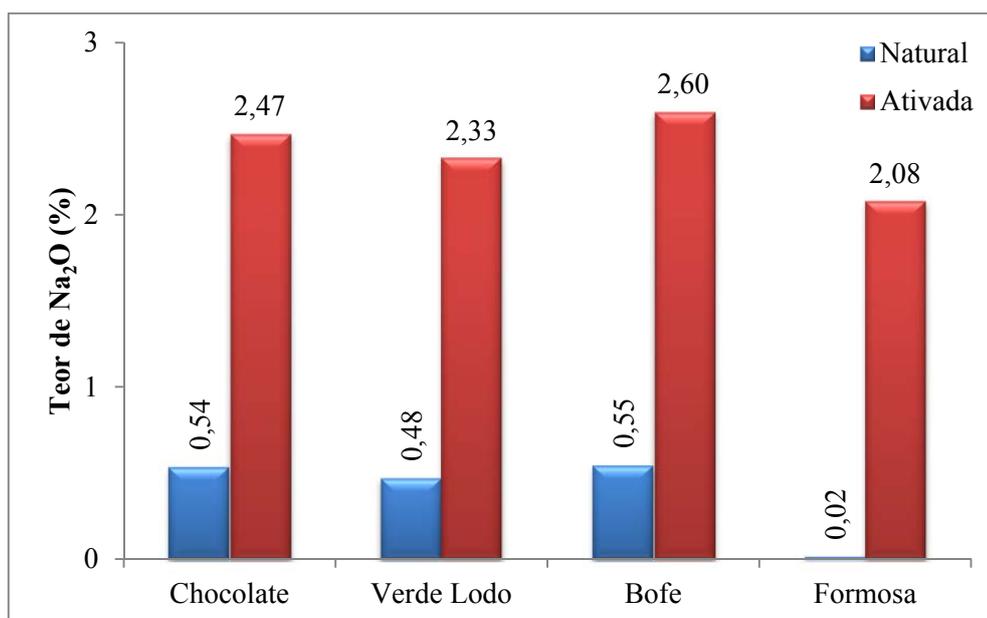


Figura 5.7: Teor de Na_2O nas amostras naturais e ativadas.

É possível observar o expressivo aumento dos valores de Na_2O das amostras naturais para as ativadas. Os valores passaram de uma variação de 0,02%, na bentonita Formosa, a 0,55%, na bentonita Bofe, para uma variação de 2,08% a 2,60% nas correspondentes amostras ativadas (FORM-AT e BOFE-AT, respectivamente).

5.2.3. Inchamento

Após a ativação sódica, as amostras obtiveram significativo aumento nos valores de Inchamento (Figura 5.8). Esses ensaios foram realizados em duplicatas e, portanto, os valores apresentados são a média aritmética dos resultados obtidos. Na figura, 35 mL representa o valor mínimo de inchamento segundo recomendação E-04, da Comissão de Estudos de Matérias Primas (CEMP).

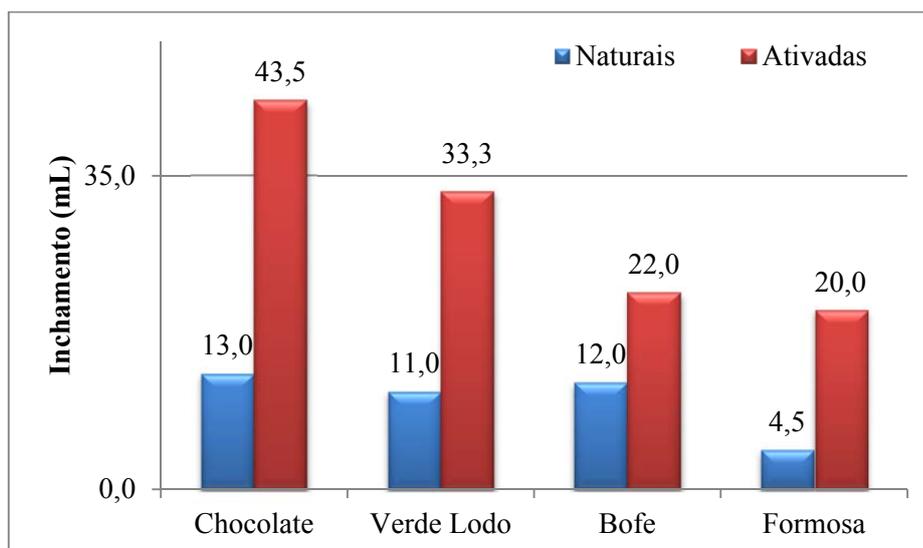


Figura 5.8: Inchamento das amostras antes e após à ativação.

A CHOC-AT foi a que obteve o melhor resultado, 43,5 mL, a única acima do valor recomendado de 35 mL, seguida da VL-AT com 33,3 mL e BOFE-AT, 22 mL. A FORM-AT foi a que menos inchou, 20 mL.

A Figura 5.9 ilustra a comparação entre os ensaios de inchamento das amostras Chocolate natural e ativada, realizados em laboratório.

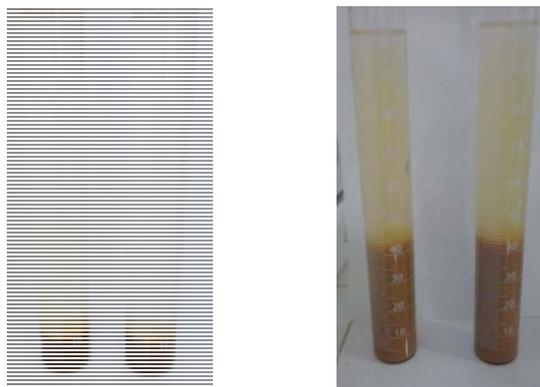


Figura 5.9: Duplicatas dos inchamentos da bentonita Chocolate (a esquerda) e CHOC-AT (a direita).

O inchamento de bentonitas ativadas foi estudado por Boylu (2013). Este autor também estudou mecanismos de otimização da ativação, levando em consideração parâmetros como umidade da bentonita e dosagem de Na_2CO_3 . Obteve ≈ 25 mL de inchamento com parâmetros de $\approx 20\%$ de umidade e $2,5\%$ de Na_2CO_3 . É importante lembrar que, conforme apresentado no item 4.3, a umidade e a dosagem das bentonitas utilizadas no presente trabalho foram de 22% e $3,5\%$, respectivamente. Tais valores foram mais próximos da BOFE-AT.

A melhora dos resultados de inchamento se deve a troca dos cátions cálcio e magnésio pelo sódio. Segundo Santos (1975), montmorillonitas sódicas naturais ou sintéticas são as únicas montmorillonitas que incham espontaneamente em presença de água. De acordo com Karagüzel *et al.* (2010), o valor de inchamento aumenta com o aumento da concentração de Na^+ .

5.3. ACOMPANHAMENTO DO PROCESSO DE DESATIVAZÃO

Conforme descrito no item 4.5, imediatamente após o processo de ativação e diferentes análises de caracterização descritas anteriormente (análise química, mineralógica e inchamento), iniciou-se o processo de acompanhamento do processo de desativação, com a realização dessas mesmas análises.

5.3.1. Distância basal

Em relação às análises por DRX, de modo especial, a avaliação do espaçamento basal (d_{001}), os difratogramas das amostras ativadas, analisadas após 95 dias deixadas em repouso está apresentado na Figura 5.10.

Os resultados dos valores de d_{001} mostram claramente que não houve modificação no espaçamento basal, ou seja, um retorno ao espaçamento basal original.

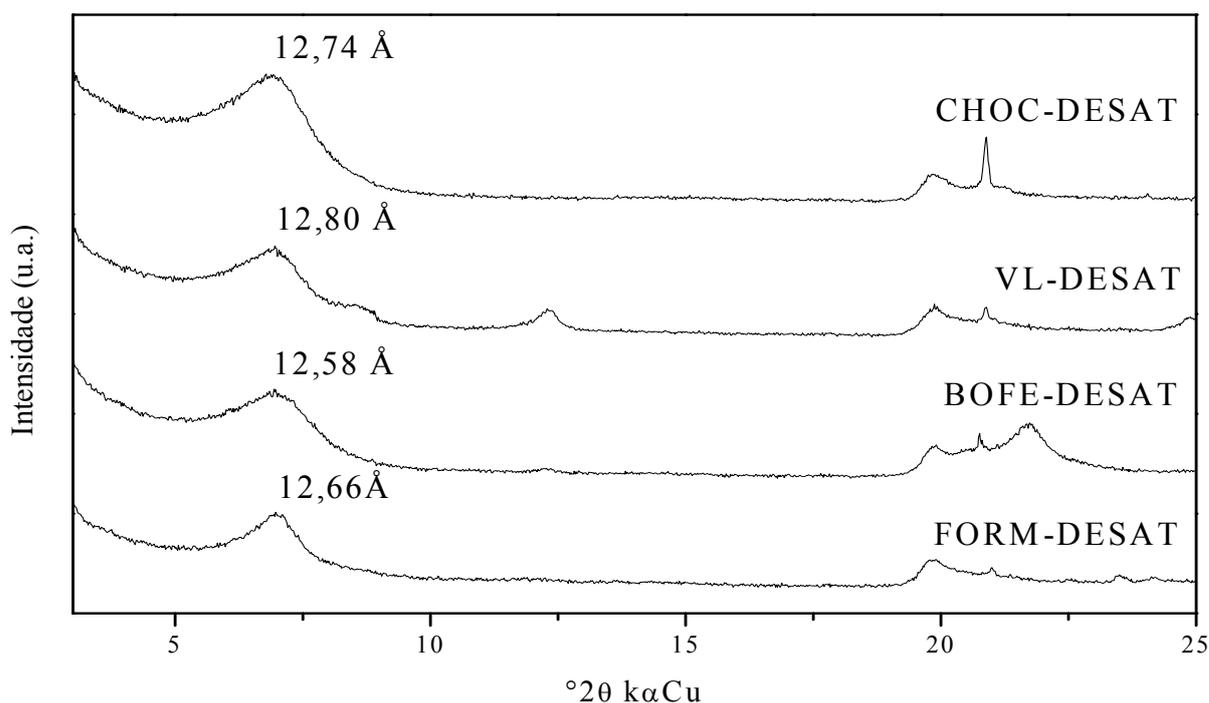


Figura 5.10: Difratograma das amostras após a desativação.

A Tabela 5.10 mostra a evolução dos valores do espaçamento basal. Com a ativação os valores diminuíram de aproximadamente 15 Å para cerca de 12 Å. Com o tempo as distâncias basais permaneceram próximas a 12 Å.

Tabela 5.10: Valores do espaçamento basal (d_{001}) (Å), antes e após a ativação.

	d_{001} (Å) Natural	d_{001} (Å) Ativada	d_{001} (Å) Desativada (Após 95 dias)
Chocolate	14,86	13,06	12,75
Verde Lodo	14,89	12,88	12,80
Bofe	14,60	12,94	12,58
Formosa	14,93	12,78	12,66

A primeira hipótese que pode surgir como tentativa de explicar a desativação é de que os cátions cálcio e magnésio voltaram a ocupar os espaços intercamadas, ou seja, após a ativação (substituição de Ca^{2+} e Mg^{2+} por Na^+), os cátions cálcio e magnésio estariam voltando ao espaço intercamada, retirando o cátion sódio.

Admitindo-se esta hipótese, a princípio, como verdadeira, concluir-se-ia que os espaçamentos basais voltariam a distâncias próximas a 15 Å. Entretanto isto não foi confirmado (Figura 5.10). Sendo assim, inferem-se dois pensamentos: 1) os cátions voltaram ao espaço intercamada, porém não se hidrataram como antes; ou 2) os cátions não retornaram e o sódio permanece adsorvido.

Como as argilas estudadas se hidratariam facilmente, uma vez que não foram totalmente desidratadas (Santos, 1975), presume-se que a hipótese de que Ca^{2+} e Mg^{2+} retornaram não ocorreu e, portanto, o Na^+ se manteve no espaço intercamada. Holtzer *et al.* (2011), afirma que a ativação de bentonitas cálcicas é realizada com Na_2CO_3 de acordo com a Equação 5.2.



Este autor afirma ainda que a presença de CaCO_3 é característica em bentonitas ativadas, embora não tenha sido encontrado este mineral nas bentonitas ativadas. Assim, a Equação 5.1 (item 5.2.1) talvez deva ser escrita como não sendo reversível, como apresentada na Equação 5.3.



5.3.2. Inchamento

O acompanhamento do processo de desativação com o ensaio de inchamento foi feito com a realização da primeira análise com 14 dias e, após isso foram duas vezes por semana, ao longo de 95 dias. É importante lembrar que essas análises foram feitas nas amostras ativadas. Porém, para não fazer confusão com as amostras lavadas, que serão apresentadas no próximo item (5.4), nestes ensaios foi adicionado o sufixo N-LAV (não lavada) às siglas das amostras.

Todos os resultados estão apresentados nos gráficos das Figuras 5.11 a 5.14. De um modo geral, o comportamento do inchamento das amostras não lavadas, ao longo do tempo, mostrou um padrão bastante parecido para as amostras CHOC-N-LAV, VL-N-LAV e FORM-N-LAV, e um padrão distinto para a BOFE-N-LAV. Nas três primeiras, observa-se uma diminuição acentuada nos valores de inchamento logo nos 14 primeiros dias, com uma estabilização e/ou diminuição menor, dos valores, ao longo do tempo restante.

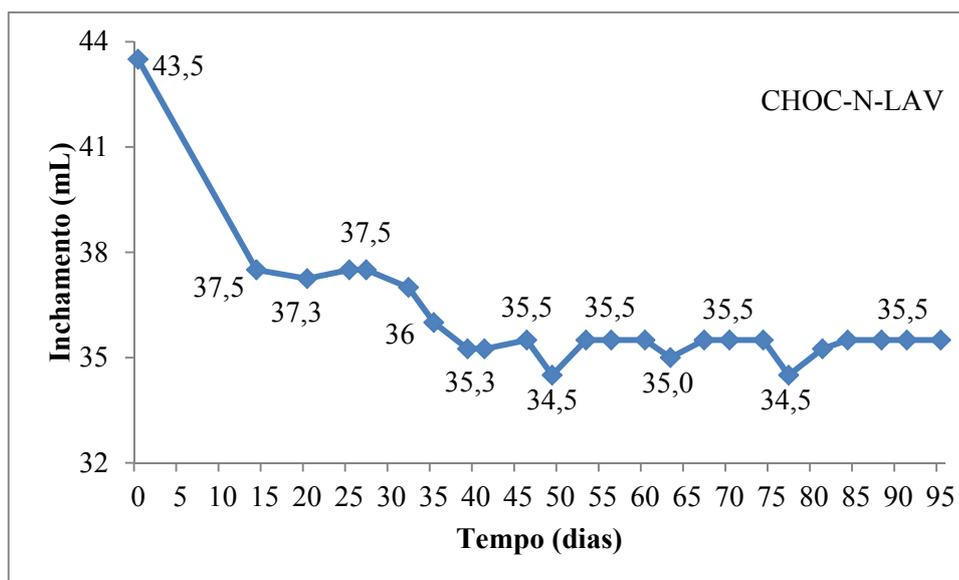


Figura 5.11: Inchamento, ao longo do tempo, da CHOC-N-LAV.

A CHOC-N-LAV obteve o melhor desempenho dentre todas, 43,5 mL, logo em seguida à ativação (Figura 5.11). Durante os 15 dias subsequentes, se deu o início da desativação e continuou até que, a partir do 40º dia, aproximadamente, o inchamento se estabiliza em um mínimo, próximo a 35,5 mL.

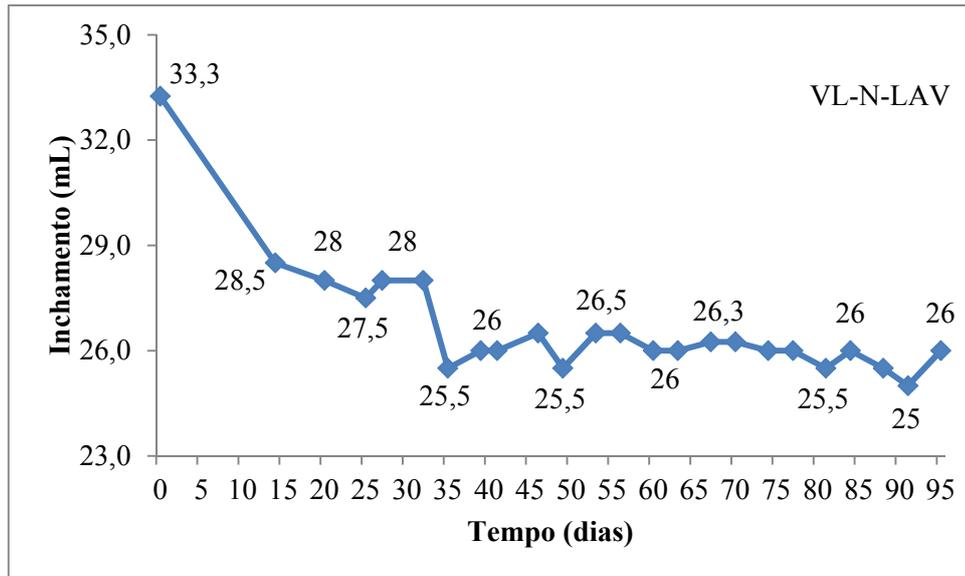


Figura 5.12: Inchaço, ao longo do tempo, da VL- N-LAV.

A VL-N-LAV apresentou inchaço de 33,3 mL após a ativação, e cerca de 15 dias depois 28,5 mL (Figura 5.12). De maneira similar à CHOC-N-LAV, a VL-N-LAV, a partir dos 40 dias atinge um mínimo de cerca de 26mL de inchaço.

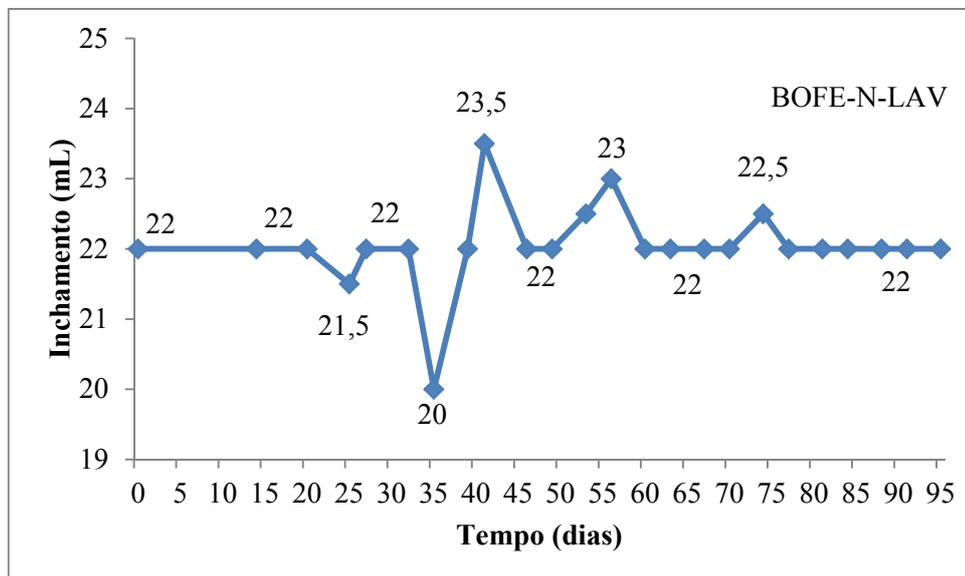


Figura 5.13: Inchaço, ao longo do tempo, da BOFE- N-LAV.

Dentre todas, a BOFE-N-LAV foi a única bentonita que manteve seus resultados de inchaço desde a ativação (Figura 5.13). Começou com 22 mL e, apesar de algumas variações (20 a 23,5 mL), ao final do estudo obteve o mesmo desempenho do início.

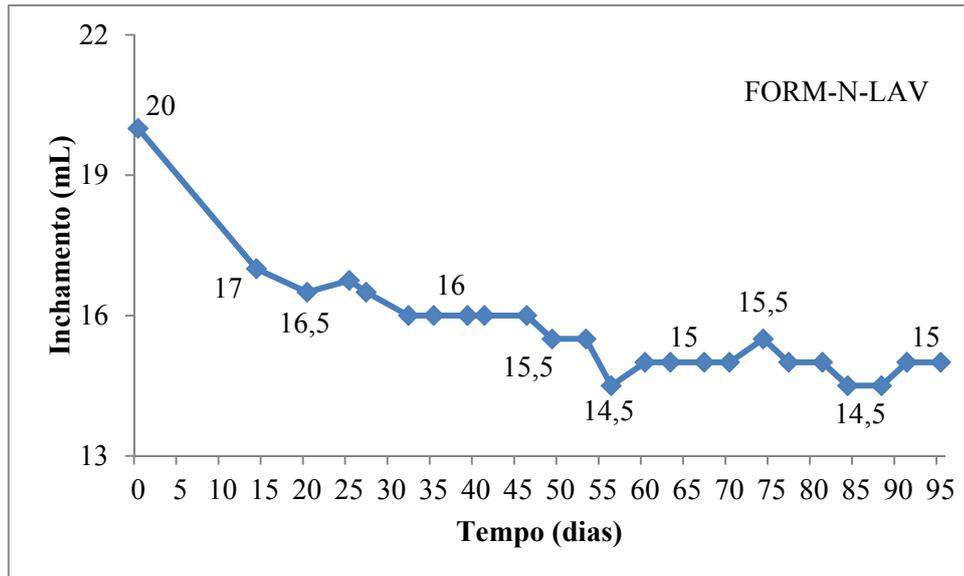


Figura 5.14: Inchamento, ao longo do tempo, da FORM- N-LAV.

Similarmente ao comportamento das duas primeiras, a FORM-N-LAV reduziu seu desempenho em seguida à ativação, entretanto, o mínimo a que lhe foi conferido, de aproximadamente 15 mL, foi a partir dos 50 dias, 10 dias a mais que as demais (Figura 5.14).

A Figura 5.15 é uma integração das quatro curvas anteriores, de modo a comparar o efeito da desativação de todas as bentonitas estudadas.

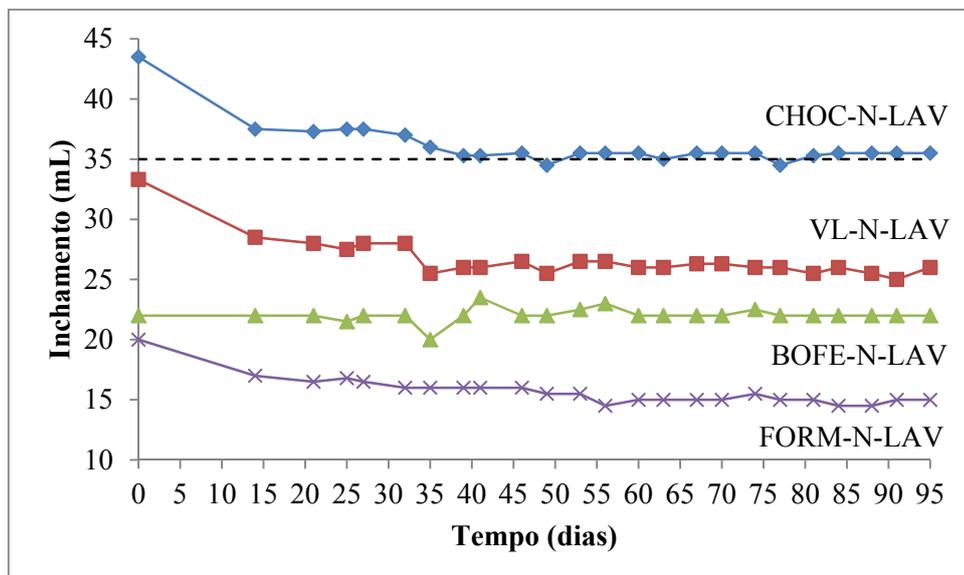


Figura 5.15: Comparação dos inchaços, em função do tempo, de todas as amostras não lavadas.

Nesta figura, fica mais claro que, de todas as bentonitas, apenas a CHOC-N-LAV alcançou e se manteve acima do mínimo exigido pela Recomendação E-04 da Comissão de Estudos de Matérias Primas (CEMP), de 35 mL (indicada pela linha tracejada).

Segundo umas das empresas que exploram e beneficiam bentonitas em Boa Vista, PB, o que vem sendo chamado de desativação, ocorre em cerca de 60 dias após a ativação. Este comportamento foi observado no presente trabalho, entretanto em um período menor. Este comportamento pode estar relacionado à maneira como a ativação foi realizada, especialmente por motivo de não ser possível a utilização de máquinas e equipamentos, como uma extrusora, que realizem procedimentos de forma mais eficiente, em especial que possibilitem um maior contato entre a argila e a barrilha, por exemplo.

A CHOC-N-LAV, ao final do estudo, permaneceu acima da especificação. É importante lembrar que as empresas misturam diferentes tipos de bentonitas (*blends*), de características diferentes, propiciando propriedades finais específicas aos variados fins. Assim, uma bentonita Chocolate (que apresenta o melhor inchamento após a ativação) misturada a uma bentonita de inchamento inferior, porém que se apresenta melhor em outra propriedade, resultará em valores de inchamento inferiores à especificação.

A desativação foi estudada por Boylu (2013), mas a chamou de envelhecimento (*ageing*). Este envelhecimento consiste no tempo após a ativação e os primeiros estudos das propriedades da bentonita. No presente trabalho, o envelhecimento foi de 24 horas. Em seu estudo, Boylu (2013) realizou um inchamento mensal, durante quatro meses, em seguida, com seis meses e após doze meses, e obteve os seguintes valores: 38 mL, 32 mL, 28 mL, 25 mL, 27 mL e 23 mL, respectivamente. Estes valores demonstram a diminuição das propriedades. Os resultados indicaram que a característica de envelhecimento é função do envelhecimento (na ativação), dosagem de Na_2CO_3 e o teor umidade da bentonita. Afirmou que quanto maior for a umidade, maior será necessária a dosagem de Na_2CO_3 .

5.4. EFEITO DA LAVAGEM SOBRE A DESATIVAÇÃO

Neste item, serão apresentados os resultados do acompanhamento da desativação ao longo de 109 dias, porém, nas amostras lavadas.

5.4.1. Análise Química

Os resultados das análises químicas das amostras após a lavagem foram focados nos quatro cátions intercâmara principais (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}). Seus valores foram normalizados e estão apresentados na Figura 5.16.

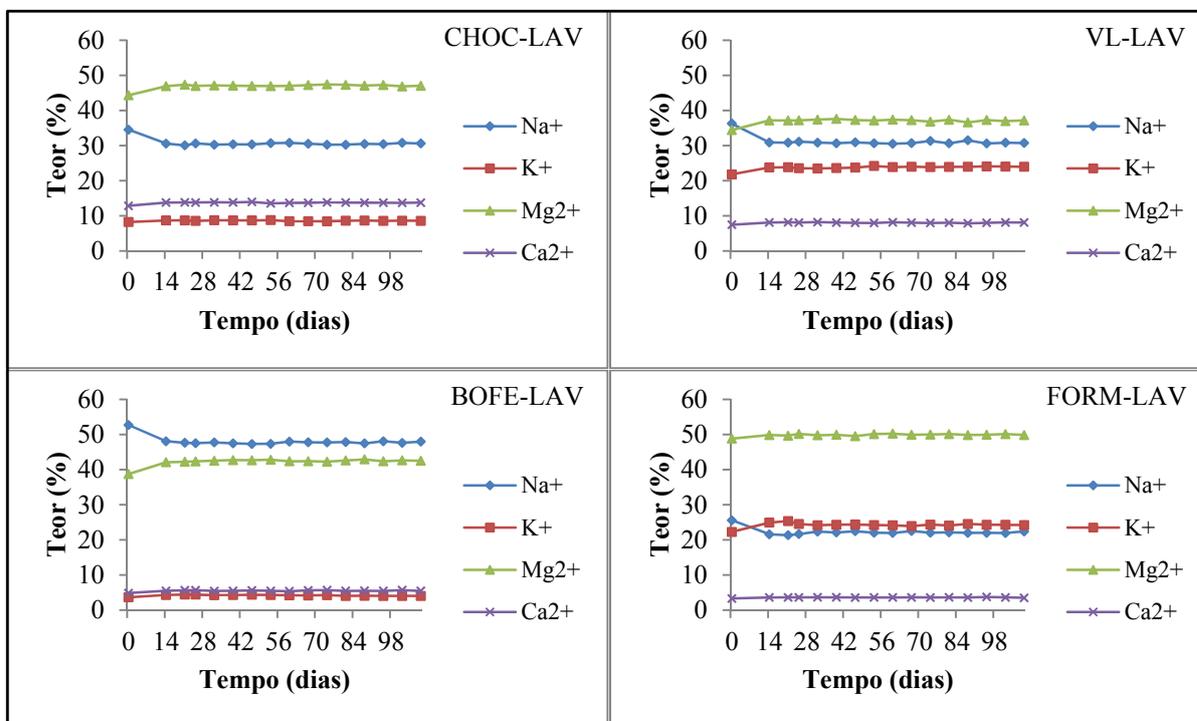


Figura 5.16: Análises químicas das amostras lavadas: enfoque nos cátions intercâmara principais.

Os resultados no tempo 'zero' são referentes aos teores da análise logo em seguida a ativação. Observa-se que os teores de sódio foram maiores na VL-AT (36,29%) e BOFE-AT (52,74%), enquanto que nas outras o magnésio foi predominante, de 44,34% (CHOC-AT) e 48,83% (FORM-AT). Após a primeira lavagem, o magnésio passou a ter o maior teor em todas as amostras, exceto na BOFE-LAV, o que se seguiu até o final do estudo, ou seja, nas amostras CHOC-LAV, VL-LAV e FORM-LAV o magnésio foi dominante, com teores médios de 47,12%, 37,19% e 49,95%, respectivamente. Já a BOFE-LAV manteve seu teor de sódio mais elevado (\bar{x} = 47,72%), inclusive na ativação, em relação às demais bentonitas.

Os resultados dos teores de todos os cátions intercâmara principais, de todas as amostras, praticamente não se alteraram após a lavagem. Tal fato pode indicar que, com o passar do tempo, as quantidades de sódio retiradas foram praticamente as mesmas. Ou seja, do total de Na^+ que foi adicionado às bentonitas, durante a ativação, uma parte quase constante manteve-se na argila, o que pode ser melhor observado na Figura 5.17.

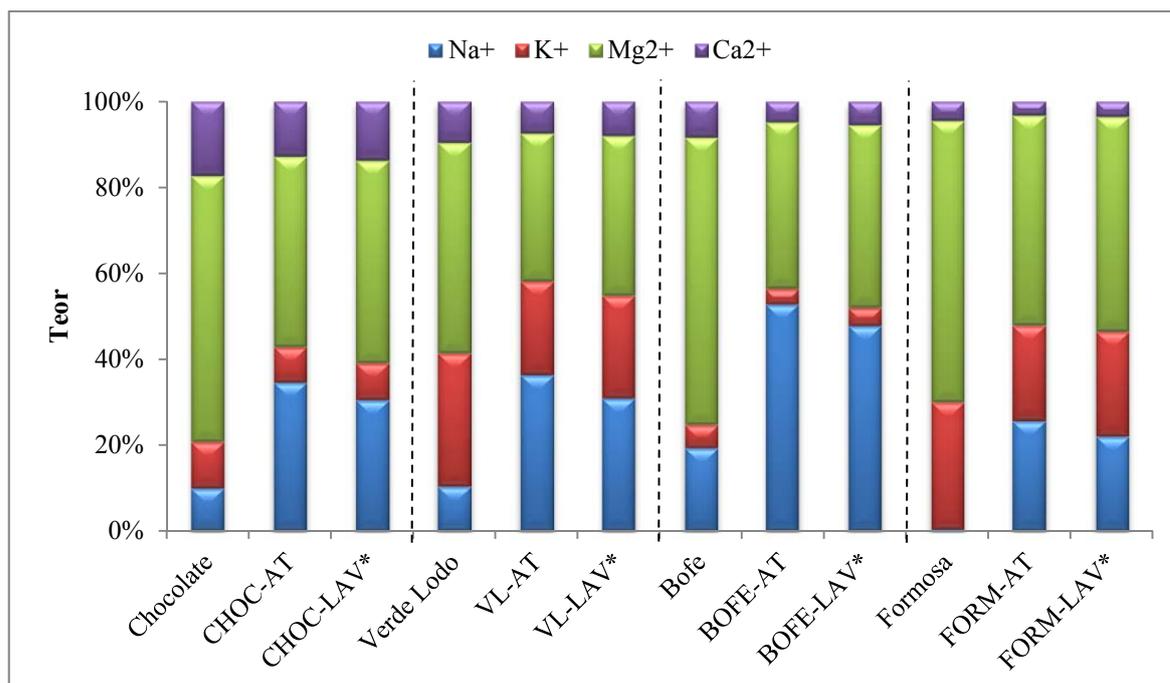


Figura 5.17: Teores normalizados dos cátions principais intercâmara de todas as bentonitas naturais, ativadas e lavadas. (*): Média dos teores.

A Figura 5.17 apresenta os teores dos cátions intercâmara principais das bentonitas naturais, ativadas e a média desses cátions nas amostras lavadas. Foram apresentadas as médias, pois os teores variaram muito pouco. É importante lembrar que os valores apresentados nesta figura são os resultados das análises das amostras totais e, portanto, os teores de magnésio são provenientes de sua presença na folha octaédrica e no espaço intercâmara. Entretanto, para o sódio, esses valores podem ser representativos, já que ele só ocupa a posição intercâmara.

Os teores de sódio das amostras lavadas são menores que os das ativadas, porém maiores que os das naturais, ou seja, uma quantidade significativa de sódio permanece na estrutura mesmo após lavagem. Isso é importante, pois deve influenciar diretamente o desempenho dos Ensaio de Inchamento. Segundo McBride (1979) e Lagaly (1993) *apud* Kaufhold *et al.* (2013), Mg^{2+} e Ca^{2+} são adsorvidos seletivamente, ao contrário do Na^{+} . De acordo com Lagaly *et al.* (1981) *apud* Kaufhold *et al.* (2013), a presença de CO_3^{2-} e HCO_3^{-} levam a formação dos precipitados $MgCO_3$ e $CaCO_3$. Com isso, Kaufhold *et al.* (2013) afirmam que a precipitação ocorre fora da intercâmara e por isso tais cátions tem que sair da intercâmara para precipitar, promovendo a troca dos cátions durante a ativação. Assim, é possível que a permanência do Na^{+} na intercâmara seja pela não disponibilidade de Mg^{2+} e

Ca²⁺, embora não tenham sido encontrados minerais de cálcio e magnésio em todas as amostras estudadas.

5.4.2. Inchamento

As amostras lavadas apresentaram desempenho parecido, aumentando os resultados de inchamento nas primeiras semanas, seguido de diminuição após o ápice. Os resultados estão apresentados nas Figuras 5.18 a 5.21. Os valores no tempo ‘zero’ são os resultados do inchamento das amostras ativadas.

O inchamento da CHOC-LAV (Figura 5.18), após a primeira lavagem, foi de 35,5 mL. Este desempenho obteve melhoras nas lavagens seguintes até que, próximo ao dia 32, alcançou o máximo de 40,5 mL. A partir daí, os resultados começaram a decair, primeiro de forma gradual e depois, após o dia 88, mais abruptamente, alcançando o mínimo de 32,5 mL, ao fim do período estudado.

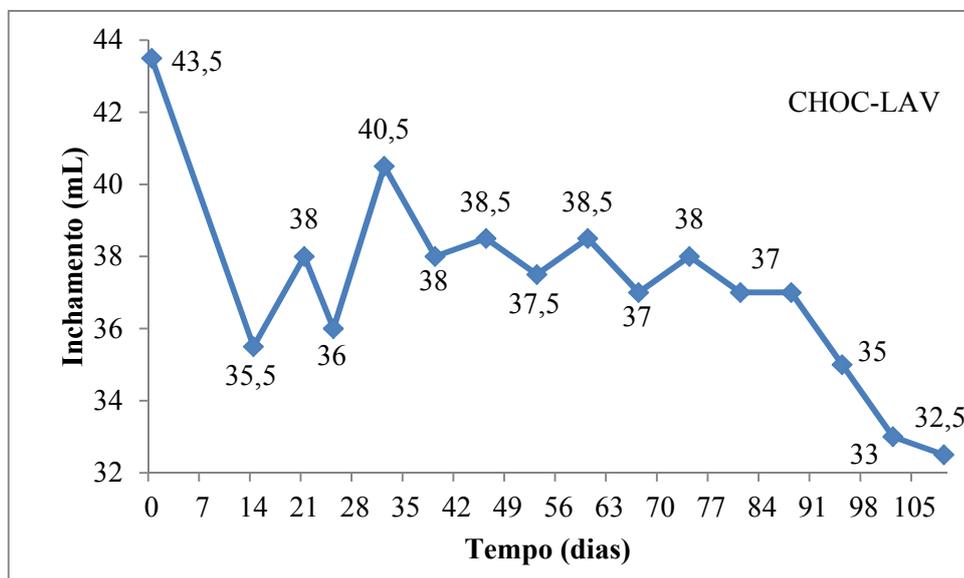


Figura 5.18: Inchamentos da CHOC-LAV.

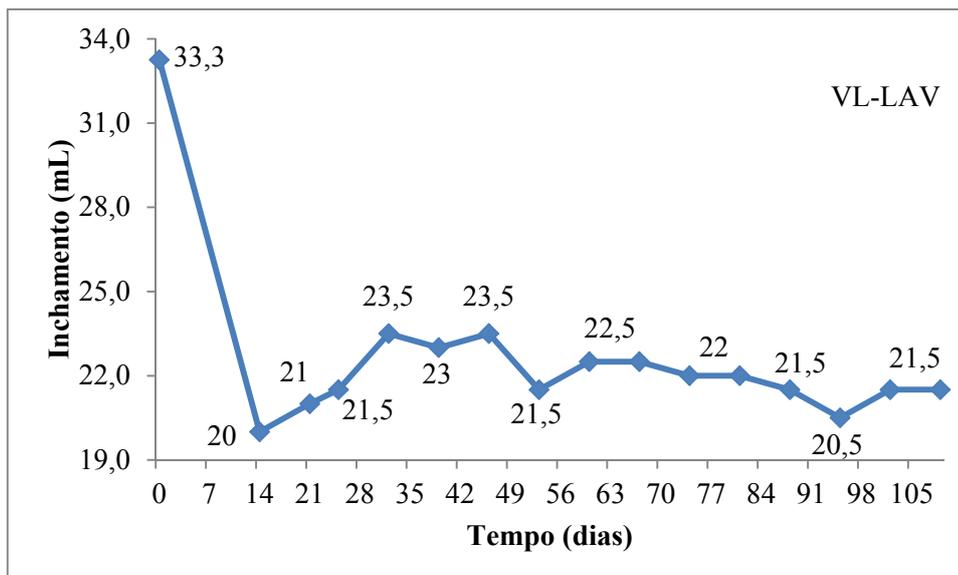


Figura 5.19: Inchamentos da VL-LAV.

A VL-LAV (Figura 5.19) melhorou seu desempenho (de 20 para 23,5 mL), aproximadamente 32 dias após o início. Este máximo se repetiu próximo ao dia 46, entretanto, em seguida os valores diminuíram, alcançando o mínimo médio de 21,7 mL.

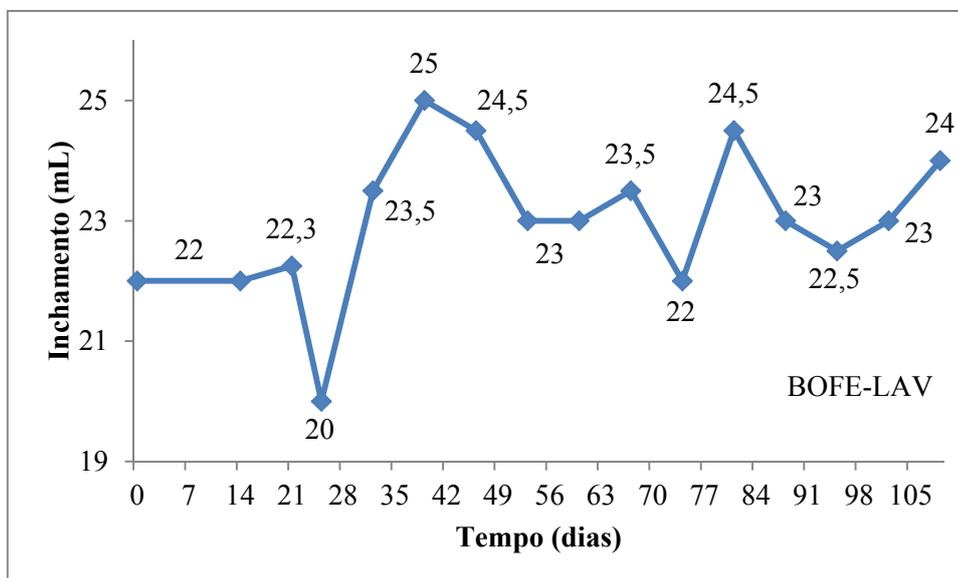


Figura 5.20: Inchamentos da BOFE-LAV.

Dentre as amostras lavadas, a BOFE-LAV (Figura 5.20) foi a que apresentou o desempenho mais diferente, após atingir o máximo de 25 mL (próximo ao 39º dia). A partir deste dia os resultados, apesar de terem diminuído, mantiveram os valores de inchaço próximos ao máximo, em média 23,3 mL.

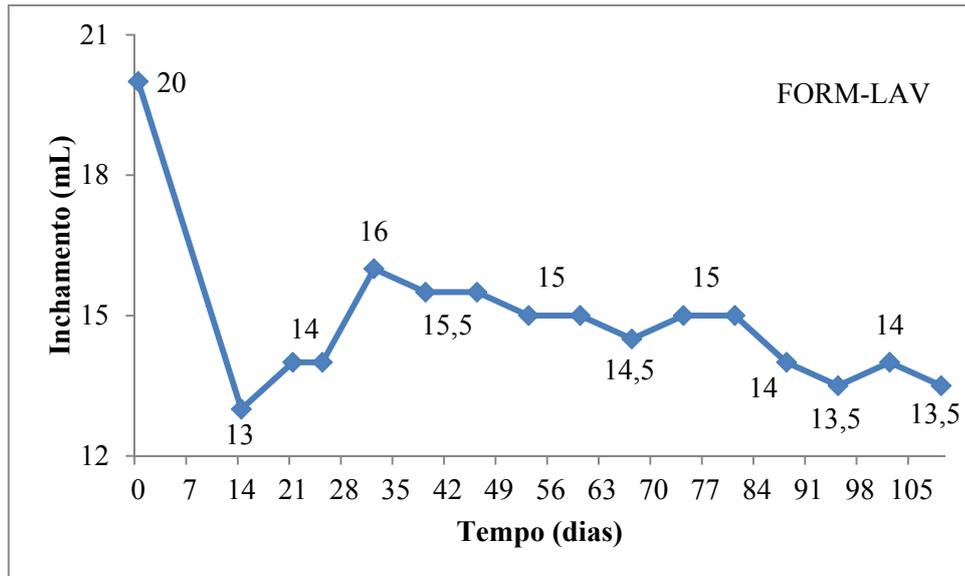


Figura 5.21: Inchamentos da FORM-LAV.

O inchaço da FORM-LAV (Figura 5.21) teve início com 13 mL. Ao longo dos 18 dias seguintes houve um aumento máximo para 16 mL e subsequente diminuição, atingindo o mínimo de 13,5 mL.

Dentre todas as amostras lavadas, a VL-LAV e a BOFE-LAV, após o ápice, apresentaram valores de inchaço menores, porém, próximos ao maior valor, diferentemente das demais amostras lavadas, que, após o ápice, os inchamentos ficaram mais distantes do mesmo.

Como uma forma de melhor comparação, os inchamentos de todas as amostras lavadas estão apresentadas, em escala, na Figura 5.22. Pode-se observar que a lavagem realizada cerca de 32 dias após a ativação, em todas as amostras, resultou nos melhores resultados de inchaço, porém, apenas a CHOC-LAV alcançou o limite mínimo de 35 mL (Recomendação CEMP E-04).

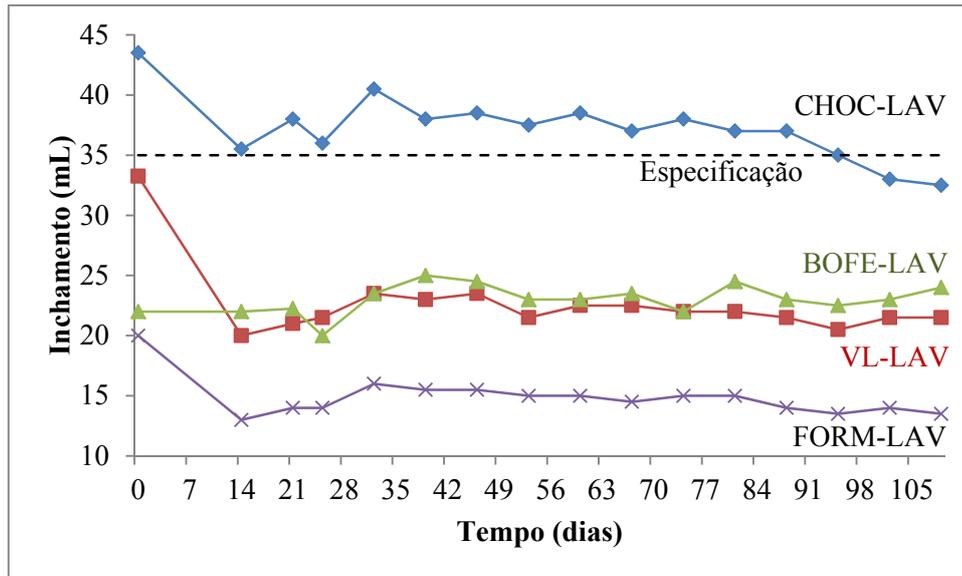


Figura 5.22: Comparação dos resultados de inchaço de todas as amostras ativadas.

5.5. EFEITOS DA LAVAGEM SOBRE A DESATIVAÇÃO: COMPARAÇÕES

Os resultados nos tempos ‘zero’ são referentes aos inchamentos das amostras ativadas. É importante lembrar que as amostras não lavadas são as amostras que foram ativadas e a partir do tempo ‘zero’ receberam o sufixo ‘N-LAV’ com o objetivo de melhor comparar com as lavadas. O resultado de inchaço das amostras lavadas e não lavadas estão em escala entre si (Figuras 5.23 a 5.26).

5.5.1. Inchaço das Amostras Lavadas × Inchaço das Amostras Não Lavadas

As bentonitas CHOC-LAV e CHOC-N-LAV (Figura 5.23) apresentaram, nos primeiros 14 dias, considerável queda, entretanto, em seguida, a CHOC-LAV apresentou aumento no inchaço até alcançar um máximo, próximo ao dia 32º dia, enquanto que a CHOC-N-LAV teve uma ligeira queda seguida de uma estabilização a partir do dia 39, o que se seguiu até o final do estudo. A partir do máximo obtido pela CHOC-LAV, os inchamentos diminuíram de maneira gradual e depois mais abruptamente. De forma geral, a CHOC-N-LAV se manteve acima da especificação, de 35 mL, por todo o período estudado, enquanto que a partir do dia 95 a CHOC-LAV apresenta valores inferiores à especificação.

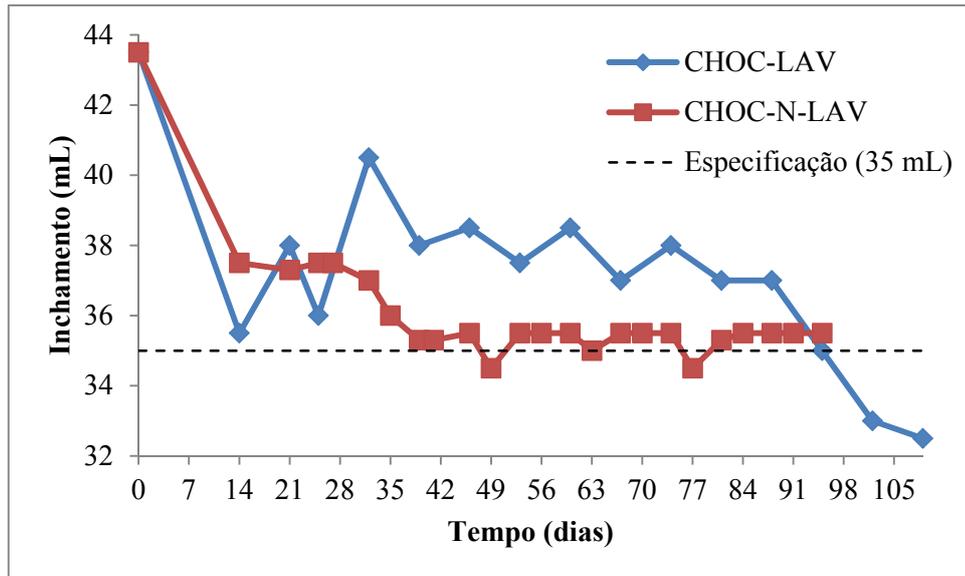


Figura 5.23: Comparação dos inchamentos das CHOC-LAV e CHOC-N-LAV.

A VL-LAV e a VL-N-LAV, a partir da ativação, apresentaram diminuição do inchamento (Figura 5.24). Entre o 14º e o 35º dia, as amostras apresentaram desempenhos antagônicos, enquanto a VL-LAV aumentou a VL-N-LAV diminuiu. Entretanto, em seguida ambas as amostras apresentaram inchamento bastante estável. Apesar disso, a VL-N-LAV apresentou melhores valores de inchamento até o final do estudo.

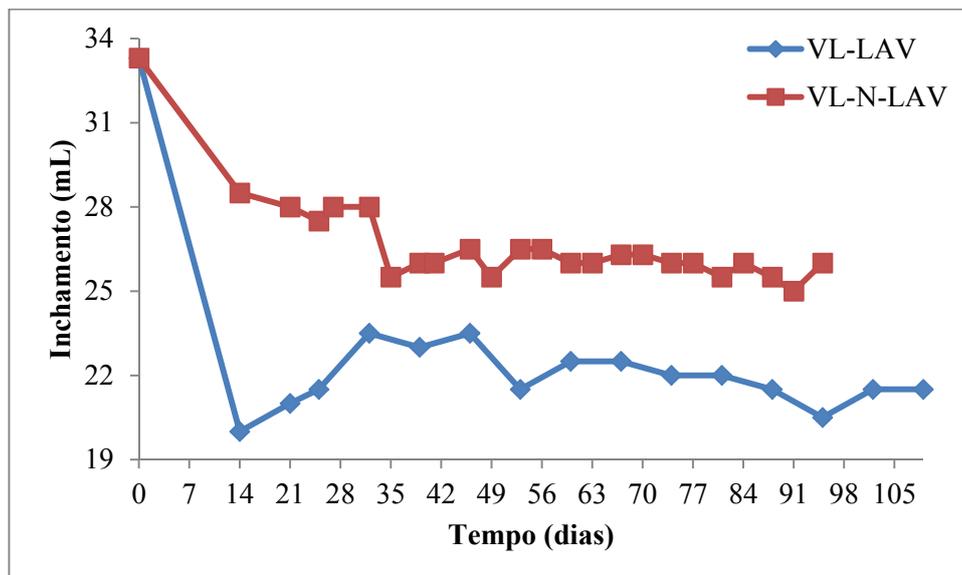


Figura 5.24: Comparação dos inchamentos das VL-LAV e VL-N-LAV.

A bentonita Bofe, tanto lavada quanto não lavada, apresentou resultados de inchamento iguais até o 14º dia (Figura 5.25). Em seguida os resultados divergiram bastante. A

BOFE-N-LAV apresentou valores bastante próximos e com pouca variação, porém, a BOFE-LAV obteve resultados de inchamento bastante variáveis. Por fim, próximo ao dia 94, esta última apresentou os melhores resultados.

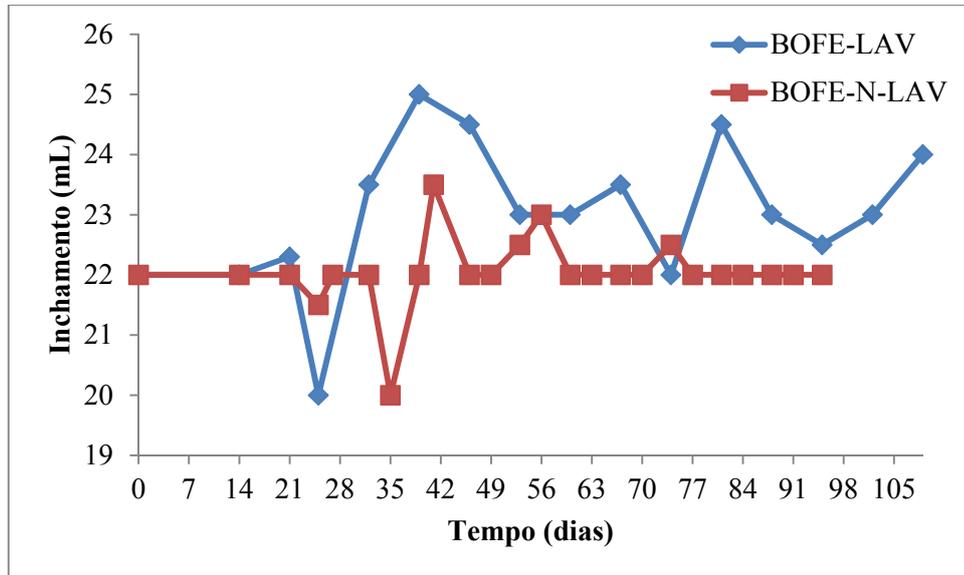


Figura 5.25: Comparação dos inchamentos das BOFE-LAV e BOFE-N-LAV.

Assim como ocorreu com as bentonitas Chocolate e Verde Lodo (lavadas e não lavadas), a FORM-LAV e a FORM-N-LAV apresentaram sensível declínio nos 14 primeiros dias e entre este dia e, aproximadamente, o dia 32 os resultados das amostras diminuíram (FORM-N-LAV) e aumentaram (FORM-LAV) (Figura 5.26). A partir deste dia, não foram apresentados, por ambas as amostras, consideráveis diferenças nos resultados de inchamento.

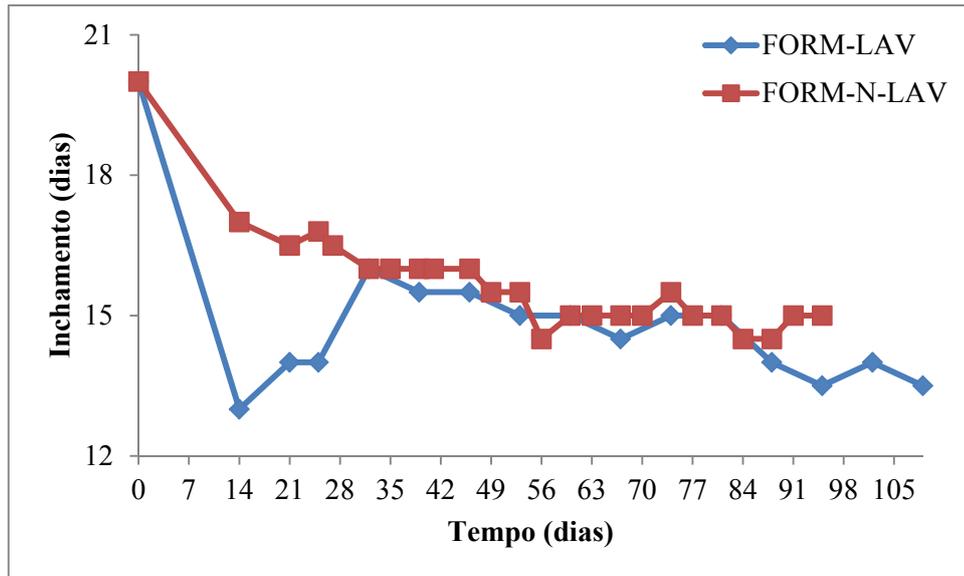


Figura 5.26: Comparação dos inchamentos das FORM-LAV e FORM-N-LAV.

Com o objetivo de melhor comparar, todos os resultados de inchamento das amostras lavadas e não lavadas foram integrados e estão apresentados na Figura 5.27.

Ao observar a Figura 5.27, é possível distinguir três agrupamentos principais de amostras, descritas a seguir:

O Grupo 1 é composto pelas bentonitas CHOC-LAV e CHOC-N-LAV. Observa-se que apenas este grupo apresentou resultados de inchamento acima do mínimo recomendado, de 35 mL (Recomendação CEMP E-04), exceto pelos resultados a partir de cerca do 94º dia.

O Grupo 2, com resultados intermediários de inchamento, formado pelas bentonitas VL-LAV, VL-N-LAV, BOFE-LAV e BOFE-N-LAV. Dentro deste grupo a VL-N-LAV destaca-se por ter apresentado os melhores resultados de inchamento. As demais apresentaram valores bastante próximos entre si, do 21º dia em diante.

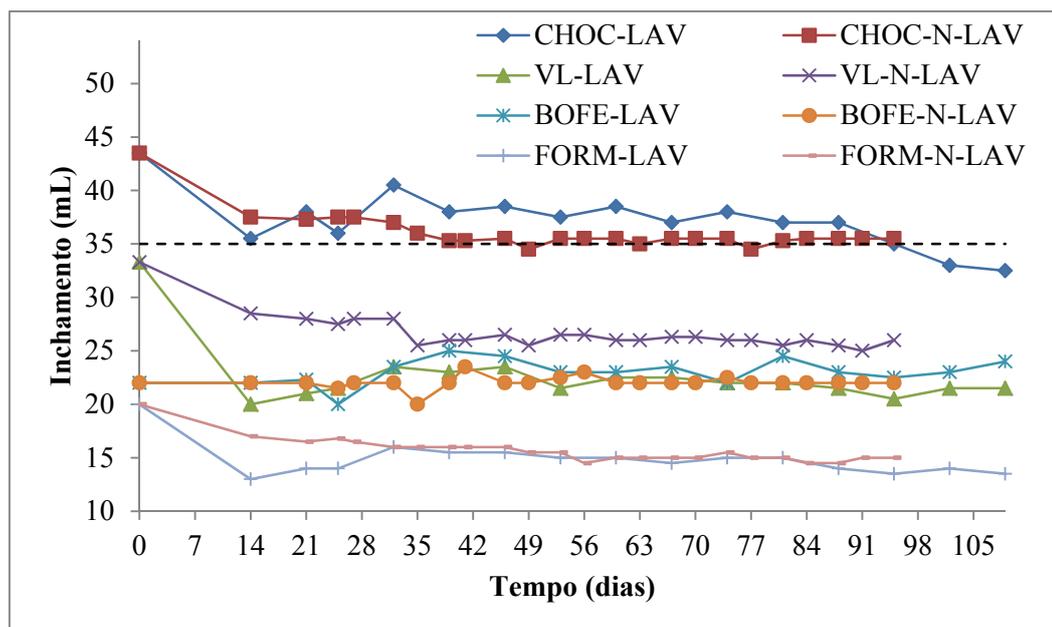


Figura 5.27: Comparação dos resultados de inchamento de todas as amostras lavadas e não lavadas.

O Grupo 3 é constituído pelas bentonitas com os valores mais baixos de inchamento, a FORM-LAV e FORM-N-LAV. Estas bentonitas, assim como os resultados de algumas bentonitas do Grupo 2, apresentaram resultados bastante próximos, entretanto, a partir do dia 32, aproximadamente.

5.5.2. Inchamento das Amostras Lavadas × Teor dos Cátions Intercamada Principais das Amostras Lavadas

Os resultados de inchamento das amostras lavadas e os teores dos cátions intercâmara principais estão apresentados nas Figuras 5.28 a 5.31. É importante lembrar que esses teores são referentes aos cátions intercâmara principais, exceto para os valores do Mg^{2+} por ele estar, não exclusivamente na intercâmara, mas também na folha octaédrica.

O resultado de inchamento da CHOC-LAV foi o melhor dentre todas (Figura 5.28). Comparando-o com o teor dos cátions intercâmara principais, observa-se que a diminuição no teor de Na^+ nos primeiros 14 dias (no 14º dia se inicia a lavagem), o que pode ter influenciado na grande diminuição de inchamento no mesmo período. A partir deste dia os teores de todos os cátions apresentaram variações mínimas, o que não condiz com a variação de inchamento.

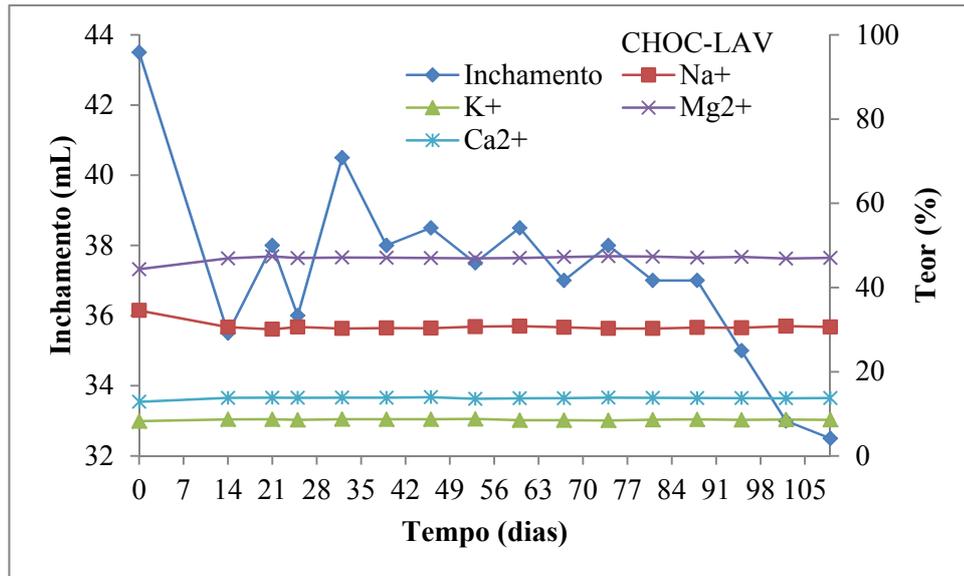


Figura 5.28: Comparação dos resultados de inchamento da CHOC-LAV e dos teores de seu espaço intercarnada.

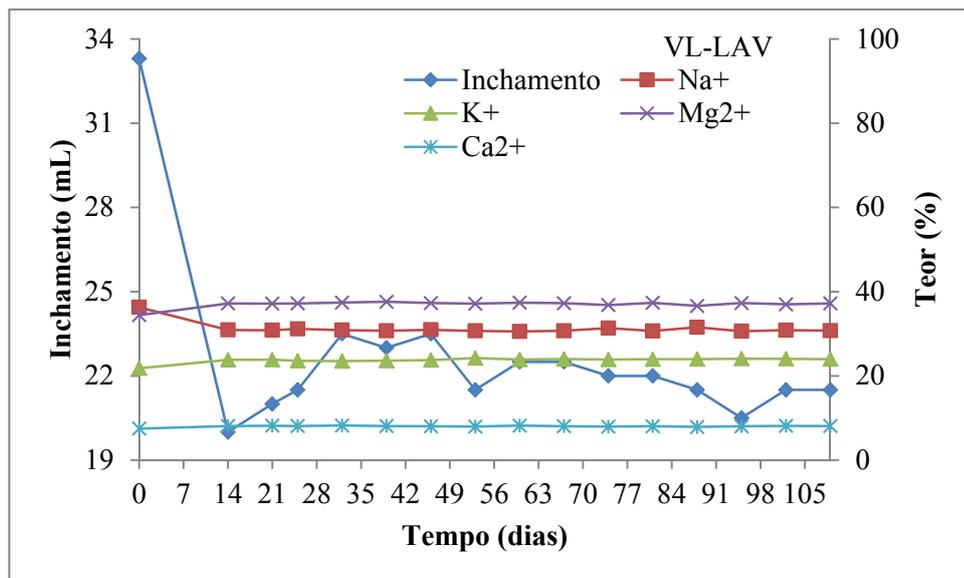


Figura 5.29: Comparação dos resultados de inchamento da VL-LAV e dos teores de seu espaço intercarnada.

A VL-LAV foi a bentonita que apresentou maior diminuição de inchamento nos primeiros 14 dias (13 mL) (Figura 5.29). Neste período houve a maior diminuição do valor de Na^+ , de mais de 5%, dentre as bentonitas lavadas.

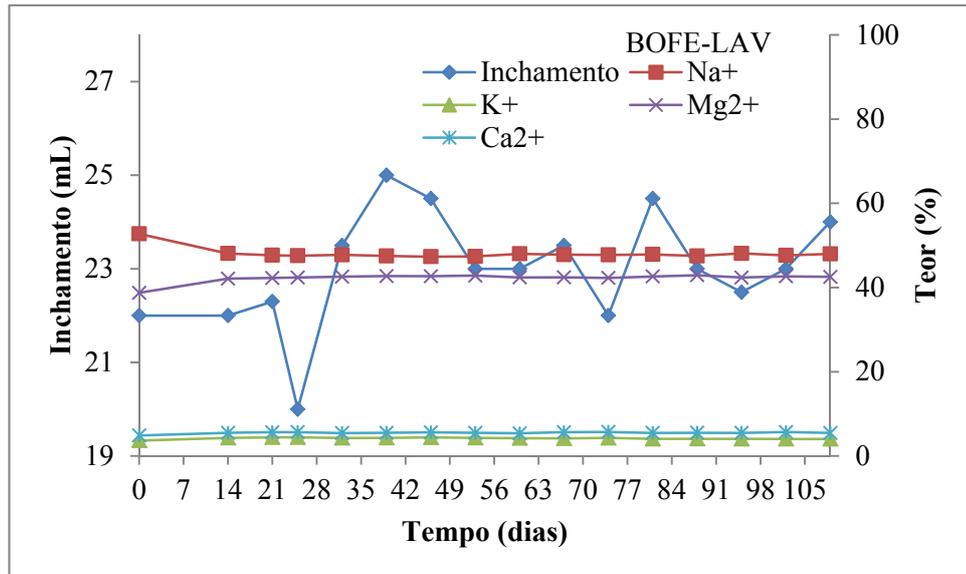


Figura 5.30: Comparação dos resultados de inchaço da BOFE-LAV e dos teores de seu espaço intercambiado.

A BOFE-LAV apresentou os resultados de inchaço mais estáveis desde o começo do estudo (Figura 5.30). Dentre as bentonitas lavadas, esta apresentou valores de teor de Na⁺ superiores às demais, o que pode explicar o comportamento do inchaço.

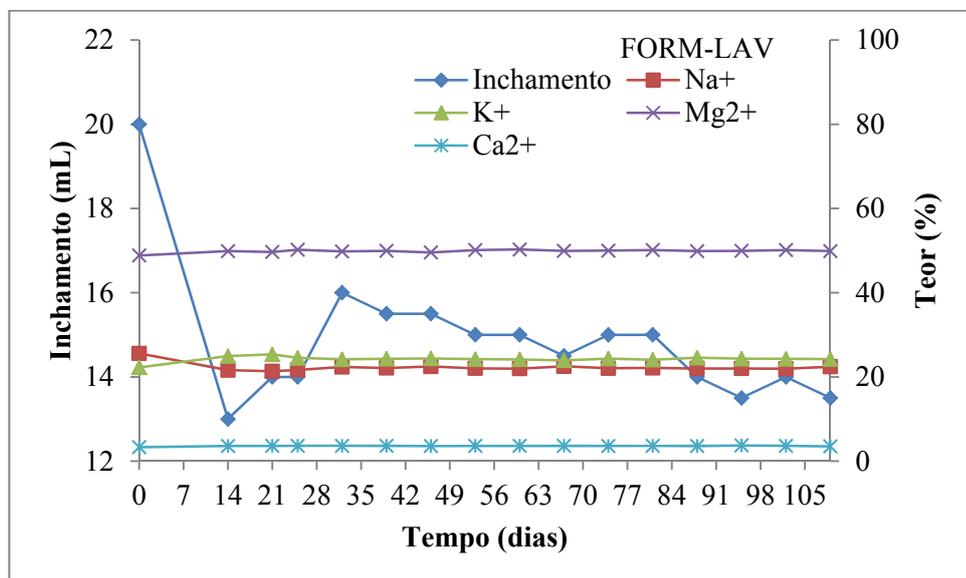


Figura 5.31: Comparação dos resultados de inchaço da FORM-LAV e dos teores de seu espaço intercambiado.

A bentonita FORM-LAV, assim como ocorreu com a CHOC-LAV e a VL-LAV, apresentou um decréscimo seguido de um aumento (Figura 5.31). Entretanto tais valores foram muito baixos em relação às demais.

Nas bentonitas CHOC-LAV, VL-LAV e FORM-LAV os valores de Na^+ e inchamento diminuíram nas duas primeiras semanas. Os valores de Na^+ também diminuíram na bentonita BOFE-LAV, entretanto, os valores de inchamento permaneceram os mesmos. Assim, é possível que a explicação para esse comportamento esteja na influência causada pelas proporções relativas entre os cátions. Rollins (1969) *apud* Karagüzel *et al.* (2010) propôs uma razão mássica para $\text{Na}^+:\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$ de 60:20:20 como sendo ideal para as propriedades reológicas das bentonitas. Alther (1986), ao estudar várias bentonitas provenientes de Wyoming (EUA), em diversas proporções de $\text{Na}^+:\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$, afirmou ser esta a melhor proporção.

5.5.3. Difratometria de Raios-X: Comparações e Correlações

Neste item os resultados de inchamento das amostras lavadas foram comparados e correlacionados a alguns parâmetros referentes ao pico principal da esmectita, são eles: d_{001} , largura a meia altura (FWHM, do inglês *Full Width a Half Maximum*) e área. Todos estes parâmetros revelam informações sobre a estrutura, tais como: distância do plano basal (d_{001}) e cristalinidade (FWHM e Área). As comparações e correlações estão apresentadas nas Figuras 5.32 a 5.43. Os resultados das comparações foram correlacionados de forma a avaliar a relação linear entre inchamento e os parâmetros.

5.5.3.1. Inchamento das Amostras Lavadas \times Posição do Pico (001)

A Figura 5.32 apresenta o resultado de comparação e correlação entre o inchamento e a distância basal do pico principal da bentonita CHOC-LAV.

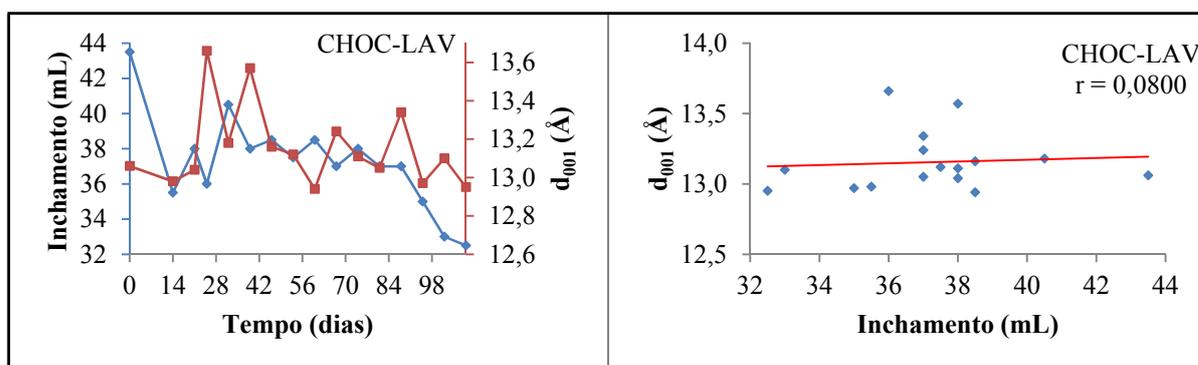


Figura 5.32: Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e d_{001} da bentonita CHOC-LAV.

Os resultados dos valores da distância basal apresentam muitas variações. Com a diminuição no resultado de inchamento nos primeiros quatorze dias, também houve diminuição no espaçamento basal. Nos períodos compreendidos próximo aos dias 21 a 49 e 56 e 70, as curvas apresentaram comportamento inverso. Ao final do estudo, os resultados do espaçamento basal se apresentaram próximos aos resultados iniciais.

De acordo com o coeficiente de correlação de Pearson (r), não há grande relação linear entre os resultados de inchamento e da distância basal, uma vez que seu valor é muito próximo à zero (0,0800).

Os resultados das comparações e correlações dos resultados de inchamento e distância basal da bentonita VL-LAV estão apresentados na Figura 5.33.

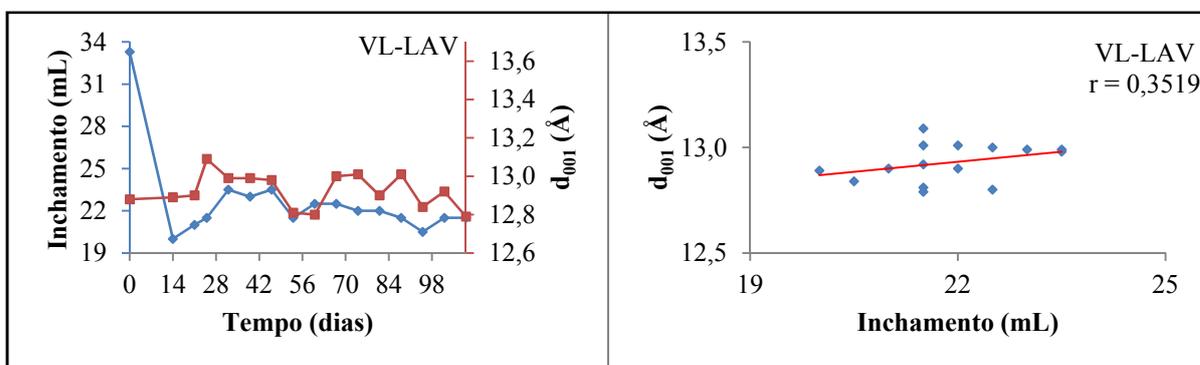


Figura 5.33: Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e d_{001} da bentonita VL-LAV.

Esta bentonita apresentou resultados com menores variações em relação à bentonita CHOC-LAV. A curva referente aos resultados do espaçamento basal apresenta tendências similares à curva dos resultados de inchamento. Ambas se elevam e decaem quase nos mesmos períodos. O período em que há a relação inversa de maior relevância é próximo aos dias 84 e 91. Os últimos três valores de espaçamento basal foram próximos aos valores iniciais. A melhora na tendência dos resultados, em relação à bentonita CHOC-LAV, fica mais evidente com o valor do coeficiente de correlação, de 0,3519. Isso indica que, para a bentonita VL-LAV, a relação entre os resultados de inchamento e distância basal é mais linear, uma vez que o 'r' está mais afastado de zero (0,3519).

A Figura 5.34 apresenta a comparação e correlação dos resultados de inchamento e distância basal da bentonita BOFE-LAV.

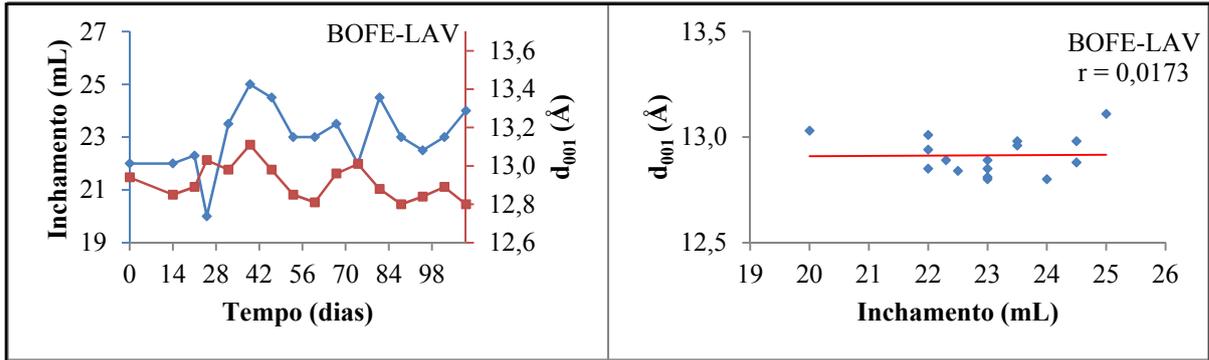


Figura 5.34: Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e d_{001} da bentonita BOFE-LAV.

Esta bentonita apresentou tanto pontos de tendência quanto de disparidades. Até próximo ao dia 21, próximo aos dias 28 a 70 e 84 a 105, os resultados apresentaram tendências, enquanto que nos demais períodos a relação foi inversa. Os valores finais do espaçamento basal também foram próximos aos valores iniciais. Apesar de apresentar tendências, a relação entre esses resultados não é linear. Os valores dos resultados de inchamento e espaçamento basal são os que menos apresentam relação, dentre as demais bentonitas. Seu coeficiente de correlação linear é de 0,0173.

A comparação e correlação entre os resultados de inchamento e distância basal da bentonita FORM-LAV estão apresentadas na Figura 5.35.

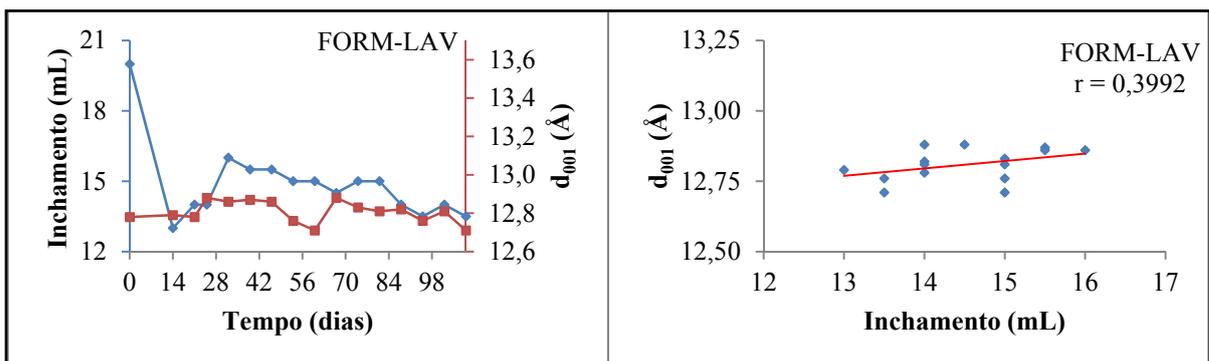


Figura 5.35: Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e d_{001} da bentonita FORM-LAV.

As curvas referentes aos resultados de inchamento e espaçamento basal apresentaram, assim como a VL-LAV, bastante tendência. Entretanto, há algumas relações inversas, tais como próximo aos dias 21 a 28, 56 a 91. Assim como ocorreu com todas as bentonitas, os

resultados finais do espaçamento basal foram próximos aos iniciais. As tendências de ambas as curvas estão melhor relacionadas que a de todas as bentonitas. Dentre as demais, a FORM-LAV foi a bentonita que melhor apresentou uma relação linear entre os resultados de inchamento e espaçamento basal, com um valor de $r = 0,3992$, maior até que o valor de 'r' da bentonita VL-LAV, de $0,3519$.

5.5.3.2. Inchamento das Amostras Lavadas × Largura a Meia Altura (FWHM) do Pico (001)

A comparação e correlação dos resultados de inchamento e FWHM da bentonita CHOC-LAV estão apresentadas na Figura 5.36.

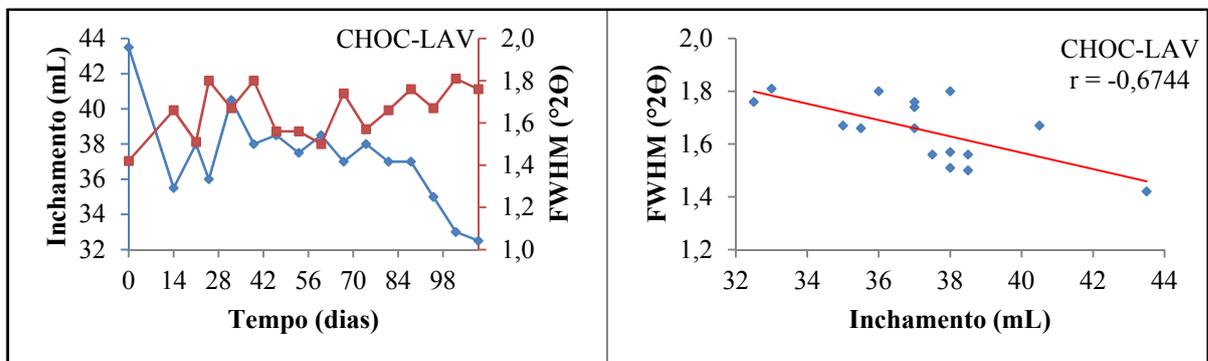


Figura 5.36: Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e FWHM da bentonita CHOC-LAV.

Os resultados de inchamento e FWHM da bentonita CHOC-LAV se apresentaram de forma inversa. Enquanto o valor dos pontos de uma curva aumentava, o valor dos pontos da outra curva diminuía. Além disso, a tendência geral da curva dos resultados de inchamento é descendente, enquanto que a curva dos resultados de FWHM é ascendente. Entretanto, esta tendência geral inversa entre as curvas tem uma relação linear muito boa. O coeficiente de relação dos resultados de inchamento e FWHM, de $-0,6744$, foi o melhor dentre todas as bentonitas. O valor de 'r' mais próximo de '-1' indica que a relação entre o inchamento desta bentonita e sua cristalinidade é boa e inversa, ou seja, quanto maior é o inchamento menor é a cristalinidade da esmectita.

A Figura 5.37 apresenta a comparação e correlação entre os resultados de inchamento e FWHM da bentonita VL-LAV.

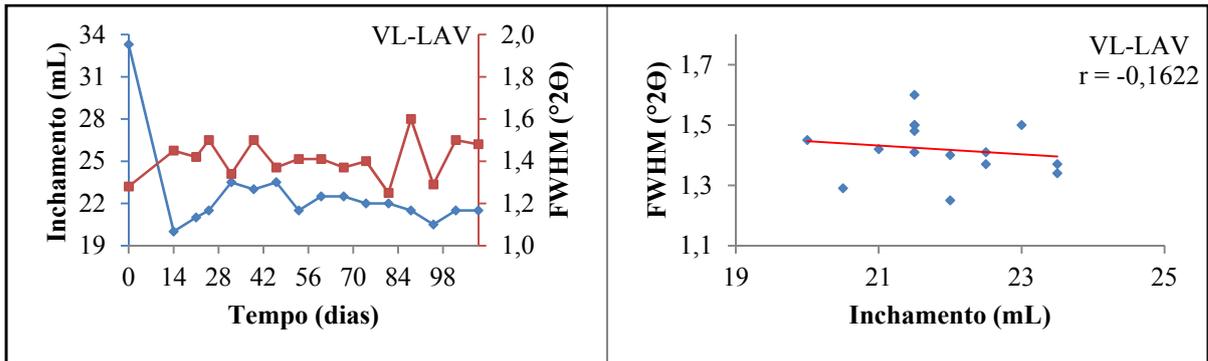


Figura 5.37: Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e FWHM da bentonita VL-LAV.

Os resultados de inchamento e FWHM também apresentaram comportamento inverso, assim como a CHOC-LAV. Entretanto, os valores variaram menos entre si. A tendência geral da curva dos resultados de inchamento tende a descer levemente, enquanto que a curva dos resultados de FWHM tende a ser horizontal. A relação entre estas duas curvas é negativa, assim como a correlação da bentonita CHOC-LAV. Entretanto, a VL-LAV apresentou o resultado de 'r' mais próximo à zero, valor de -0,1622. Ou seja, a relação entre os resultados de inchamento e FWHM desta bentonita é menor que a da bentonita CHOC-LAV. Porém, ainda que seja uma relação menor.

Os resultados apresentados na Figura 5.38 são referentes a comparação e correlação dos inchamentos e FWHM da bentonita BOFE-LAV.

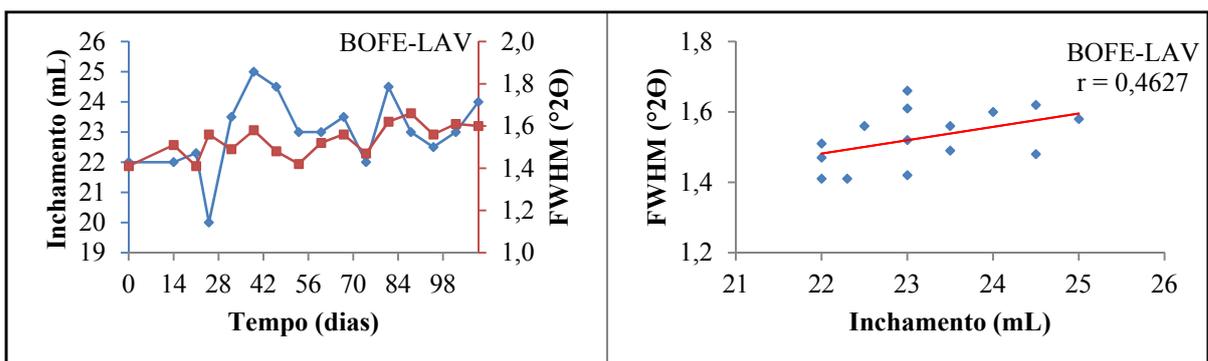


Figura 5.38: Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e FWHM da bentonita BOFE-LAV.

A tendência geral das curvas é levemente ascendente. Quanto aos pontos, a maior disparidade se encontra até, aproximadamente, o dia 35. A partir deste dia, apresentam

tendência até o final do estudo. A relação que se apresenta entre os resultados de inchamento e FWHM é a segunda melhor dentre as bentonitas, $r = 0,4627$, entretanto, esta relação é positiva. Isso indica que os valores se relacionam de forma direta, ou seja, se o inchamento aumenta a cristalinidade também aumenta.

Os resultados de comparação e correlação do inchamento e FWHM da bentonita FORM-LAV estão apresentados na Figura 5.39.

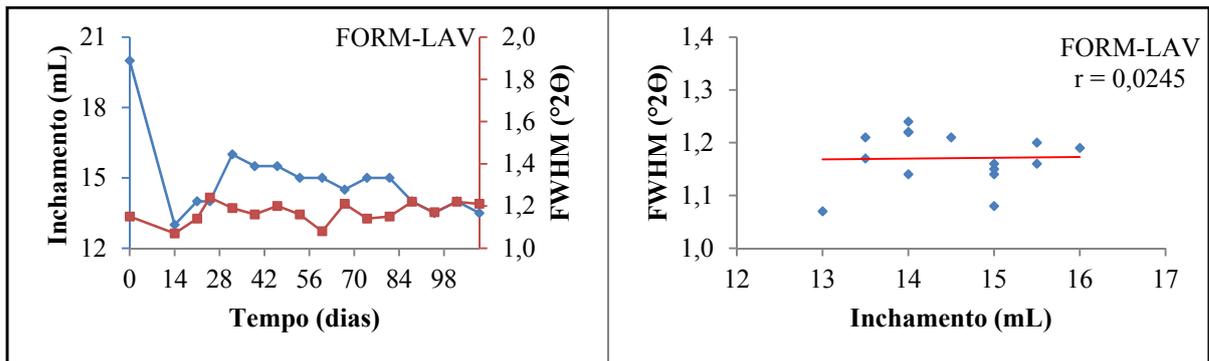


Figura 5.39: Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e FWHM da bentonita FORM-LAV.

A tendência dos pontos de ambas as curvas foi bastante parecida. Algumas divergências ocorreram como nos períodos próximo aos dias vinte e um e trinta e cinco, e cinquenta e seis e noventa e um. Embora os pontos tenham apresentado essas tendências, a relação entre as curvas é menos linear, em comparação às demais bentonitas. Com o resultado de $r = 0,0245$, a relação linear entre os resultados das curvas de inchamento e FWHM é baixa.

5.5.3.3. Inchamento das Amostras Lavadas \times Área do Pico (001)

Os resultados de comparação e correlação entre inchamento e área do pico (001) da bentonita CHOC-LAV estão apresentados na Figura 5.40. Os pontos dos resultados de inchamento e área da bentonita CHOC-LAV, nos períodos entre os dias zero e quarenta e dois, e oitenta e quatro até o final do estudo, apresentam uma tendência direta. Enquanto que os pontos compreendidos entre esses dois períodos apresentam tendência inversa. A correlação entre estes resultados apresentou um valor de $r = 0,5454$. Isso indica uma relação direta relativamente boa, uma vez que o valor está mais próximo da unidade. Este resultado foi o melhor dentre as bentonitas.

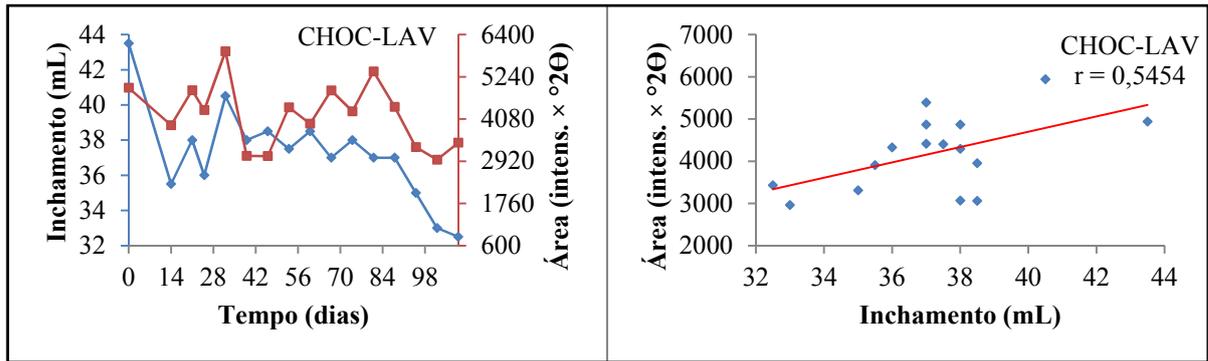


Figura 5.40: Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e Área da bentonita CHOC-LAV.

Os resultados das comparações e correlações da bentonita VL-LAV estão apresentados na Figura 5.41.

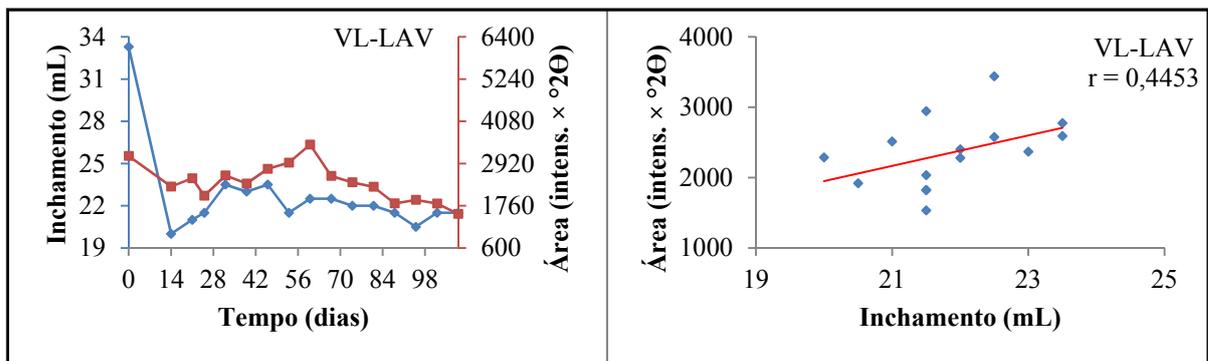


Figura 5.41: Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e Área da bentonita VL-LAV.

As curvas dos resultados da comparação de inchamento e área apresentaram tendência bastante parecida, com poucas exceções. Esses resultados foram os que apresentaram a segunda melhor correlação linear, $r = 0,4453$. Tal valor indica uma relação não tão boa, uma vez que se encontra um pouco mais afastado da unidade.

Os resultados das comparações e correlações da bentonita BOFE-LAV estão apresentados na Figura 5.42. Na comparação entre o inchamento e a área, observa-se um comportamento direto entre os pontos destas curvas, entretanto, não há correlação entre eles, o que pode ser observado pelo valor de $r = -0,0002$.

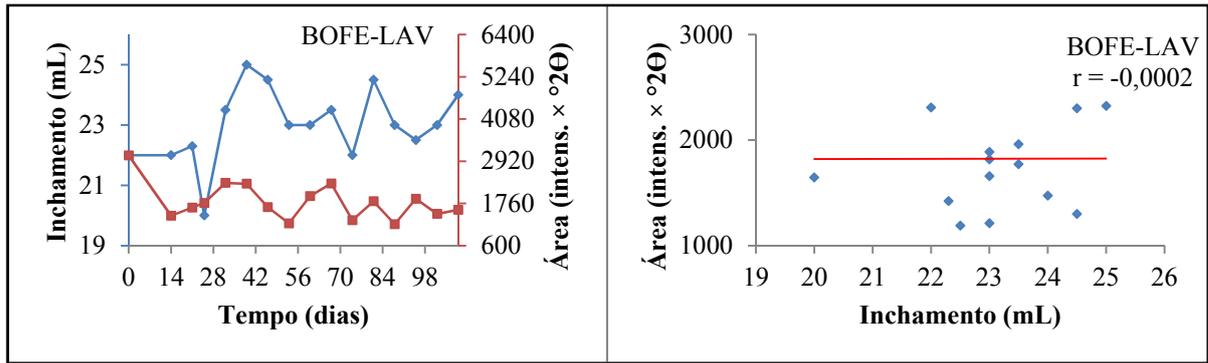


Figura 5.42: Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e Área da bentonita BOFE-LAV.

Os resultados das comparações e correlações da bentonita FORM-LAV estão apresentados na Figura 5.43.

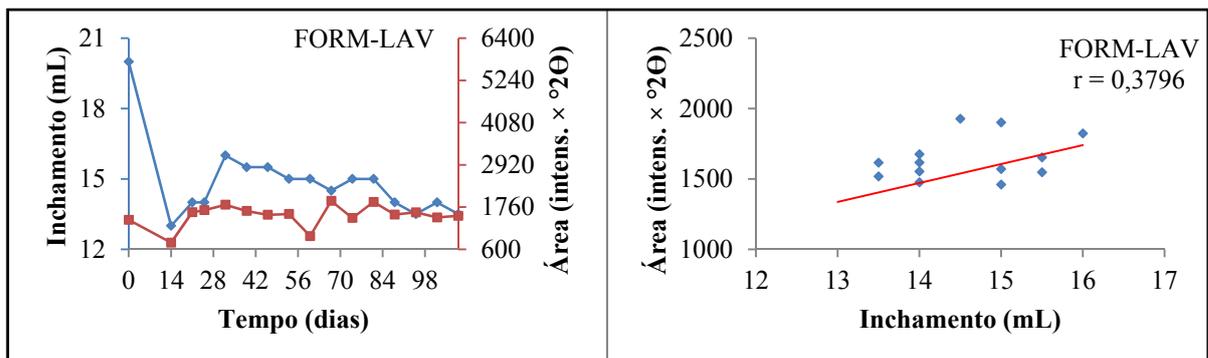


Figura 5.43: Comparação (a esquerda) e correlação (a direita) dos resultados de inchamento e Área da bentonita FORM-LAV.

O valor dos pontos das curvas do resultado de inchamento e área está se apresentando de forma direta, com exceção de alguns pontos. Como pode ser observado no gráfico de correlação, o $r = 0,3796$ indica uma pequena correlação entre estas curvas. Foi o terceiro melhor valor dentre as comparações.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A desativação de quatro bentonitas brasileiras foi estudada (Chocolate, Verde Lodo, Bofe e Fromosa). Foi confirmada a diminuição da capacidade de inchamento após a ativação sódica, excetuando-se uma, a BOFE-AT.

Os resultados de inchamento das amostras lavadas apresentaram, a princípio, melhora, mesmo com a saída de uma pequena parte de Na^+ , seguido de um declínio. Os resultados de análise química, após as lavagens, revelaram que apenas uma pequena e contínua parte de Na^+ é retirada, o que indica que, possivelmente, não há uma troca com os cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} , mas sim uma adição.

Os resultados de CTC e análise química das amostras naturais e ativadas comparadas aos resultados de inchamento indicam que não apenas o Na^+ tem influência sobre o inchamento, mas também os cátions divalentes (de forma negativa), em especial o Mg^{2+} . Alguns autores estudaram, inclusive, a relação $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$.

Em trabalhos futuros, pode-se estudar análises de inchamento que se iniciem em um período menor que quatorze dias após a ativação, uma vez que neste período a variação desta propriedade é grande.

Na literatura são encontrados trabalhos que afirmam que o emprego de MgO influencia de forma positiva as propriedades reológicas de bentonitas, o que pode ser fonte de estudos futuros. Além disso, outras propriedades como umidade, ou até mesmo a força da carga causada pela substituição isomórfica na folha octaédrica também podem ser estudados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 1983. NBR 8101: *Bentonita para fundição determinação de inchamento. Rio de Janeiro.*
- Alther, G. R., 1986. *The effect of the exchangeable cations on the physico-chemical properties of Wyoming bentonites.* Applied Clay Science. 1, 273-284.
- Amorim, L. V., Gomes, C. M., Lira, H. L., França, K.B., Ferreira H.C., 2004. *Bentonites from Boa vista, Brazil: Physical, mineralogical and rheological properties.* Materials Research. 7, 583-593.
- Aranha, I. B., Oliveira, C. H., Neumann, R., Neto, A. A., Luz A. B., 2002. *Caracterização mineralógica de bentonitas brasileiras.* In: XIX Encontro Nacional de Tratamentos de Minérios e Metalurgia Extrativa. 11, 1-9.
- Baltar, C. A. M., Luz, A. B., 2003. *Isumos minerais para a perfuração de poços de petróleo.* Rio de Janeiro, CETEM/UFPE, 91 p.
- Boylu, F., 2013. *Modelling and optimisation of ageing characteristics of soda activated Na⁺ bentonites.* Applied Clay Science. 83-84, 300-307.
- Christidis, G. E., Huff, W. D., 2009. *Geological aspects and genesis of bentonites.* Elements. 5, 93-98.
- CLAY MINERAL SOCIETY (CMS), 2014. *The clay mineral society glossary for clay science project.* Disponível em <http://www.clays.org/GLOSSARY/ClayTermsMay2014.pdf>. Acessado em 24 nov 2014.
- Coelho, A. C. V., Santos, P. S., 2007. *Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão.* Quim. Nova. 30, 1282-1294.
- Cótica, L. F., Freitas, V. F., Santos, I. A., Barabach, M., Anaissi, F. J., Miyahara, R. Y., Sarvezuk, P. W. C., 2011. *Cobalt-modified Brazilian bentonites: Preparation, characterization, and thermal stability.* Applied Clay Science. 51, 187-191.
- Eisenhour, D. D., Brown, R. K., 2009. *Bentonites and its impact on modern life.* Elements. 5, 83-88.

- Estado da Paraíba. Disponível em <http://www.guianet.com.br/pb/mapapb.htm>. Acessado em: 28 fev 2013.
- Fabris, I. L., 2006. Dissertação de Mestrado: *Processamento Químico do Minério Talco-Silicato de Magnésio Visando Redução dos Compostos de Ferro*.
- Guggenheim, S, Adams, J. M., Bain, D. C., Bergaya, F., Brigatti, M. F., Drits, V. A., Formoso, M. L. L., Galan, E., Kogure, T., Stanjek, H., 2006. *Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the association international pour l'étude des argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006*. Clay and clay minerals. 54, 761-772.
- Günay, Y., Değirmenci, S., Şirin B., Akarlar, N., 2001. *Türkiye'de Döküm Bentonitinin 2000'lerde İyileştirilmesi*. Metalurji Dergisi. 126, 13–19 (in Turkish).
- Güven, N., 2009. *Bentonites – Clay for molecular engineering*. Elements. 5, 89-92.
- Herbert, H. –J., Moog, H. C., 1999. *Cation exchange, interlayer spacing, and water content of MX-80 bentonite in high molar saline solutions*. Engineering Geology. 54, 55-65.
- Holtzer, M., Bobrowski, A., Zybankowska-Kumon, S., 2011. *Temperature influence on structural changes of foundry bentonites*. Journal of Molecular Structure. 1004, 102-108.
- Jeenpadiphat, S., Tungasmita, D. N., 2013. *Acid-activated pillar bentonite as a novel catalyst for the esterification of high FFA oil*. Powder Technology. 237, 634-640.
- Karagüzel, C., Çetinel, T., Boylu, F., Çinku, K., Çelik, M. S., 2010. *Activation of (Na, Ca)-bentonites with soda and MgO and their utilization as drilling mud*. Applied Clay Science. 48, 398-404.
- Kaufhold, S., Emmerich, K., Dohrmann, R., Steudel, A., Ufer, K., 2013. *Comparison of methods for distinguishing sodium carbonated from natural sodium bentonites*. Applied Clay Science. 86, 23-37.
- Luz, A. B., Baltar, C. A. M., Bertolino, L. C., 2010. *Anais do II simpósio de minerais industriais do nordeste*. In: Simpósio de minerais industriais do nordeste, 248 p.

- Menezes, R. R., Souto, P. M., Santana, L. N. L., Neves, G. A., Kiminami, R. H. G. A., Ferreira, H. C., 2009. *Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: caracterização física-mineralógica*. Cerâmica. 55, 163-169.
- Moraes, D. S., Angélica, R. S., Costa, C. E. F., Rocha Filho, G. N., Zamian, J. R., 2010. *Mineralogy and chemistry of a new bentonite occurrence in the eastern Amazon region, northern Brazil*. Applied Clay Science, 48, 475-480.
- Paiva, L. B., Morales, A. R., Díaz, F. R. V., 2008. *Organoclays: Properties, preparation and applications*. Applied Clay Science. 42, 8-24.
- Pavlidou, S., Papaspyrides, C. D., 2008. *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. Progress in Polymer Science. 33, 1119-1198.
- Paz, S. P. A. 2010. Dissertação de Mestrado: *Caracterização química, mineralógica e aplicações potenciais da bentonita associada a basaltos intemperizados da Formação Mosquito, Bacia do Parnaíba, Sul do Maranhão*.
- Paz, S. P. A., Angélica, R. S., Neves, R. F., 2012. *Mg-Bentonite in the parnaíba Paleozoic basin, northern Brazil*. Clays and clay minerals. 60, 265-277.
- Paz, S. P.A., Angélica, R. S., Neves, R. F., Neumann, R., Costa, G. M., 2011. *Ocorrência de uma nova bentonita brasileira nos basaltos intemperizados da formação Mosquito, bacia do Parnaíba, sul do Maranhão*. Cerâmica. 57, 444-452.
- Petrobrás. 2009. Norma N-2605.
- Santos, P. S. 1975. Tecnologia de argilas. Edgard Blücher, São Paulo, Brasil.
- Silva, M. V. C., 2011. Instituto de Tecnologia. Engenharia Química. *Relatório Técnico-Científico*. Belém.
- Silva, R. A. M., Paz, S. P. A., Angélica, R. S., 2013. *Particle size distribution as a tool in the characterization of cationic types of bentonites*. In: XV International Clay Conference.
- Silva, T. 2010. *Sumário Mineral*. Brasília, DNPM/DIPLAM, Volume 29, 38-39 p.
- Silva, T. 2011. *Sumário Mineral*. Brasília, DNPM/DIPLAM, Volume 30, 15-16 p.

- Silva, T. 2012. *Sumário Mineral*. Brasília, DNPM/DIPLAM, Volume 31, 15-16 p.
- Texeira-Neto, E., Texeira-Neto, A. A., 2009. *Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado*. Quím. Nova. 32, 809-817.
- Vilar, W. C. T., Brito, A. L. F., Laborde, H. M., Rodrigues, M. G. F., Ferreira, H. S., 2009. *Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. 4, 39-47.
- Volzone, C., Garrido, L. B., 1991. *The effect of some physico-chemical and mineralogical properties on the Na₂CO₃ activation of Argentine bentonites*. Applied Clay Science. 6, 143-154.