

SALVADOR LUIZ MATOS DE ALMEIDA

**USOS INDUSTRIAIS DA ATAPULGITA DE GUADALUPE (PI)**

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título  
de Mestre em Engenharia.

São Paulo  
1994

SALVADOR LUIZ MATOS DE ALMEIDA

**USOS INDUSTRIAIS DA ATAPULGITA DE GUADALUPE (PI)**

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título  
de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Engenharia  
Mineral

Orientador: Prof. Dr. Arthur Pinto  
Chaves

São Paulo  
1994

A minha esposa Glória e filhas Fernanda e Renata  
pelas muitas horas que tiveram que me dividir com  
este trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Ao amigo e orientador, Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves, pelas seguras orientações e grande incentivo.

Ao Diretor do CETEM, Prof. Roberto C. Villas Bôas, e aos Profs. da EPUSP, Eduardo Camilher Damasceno e Arthur Pinto Chaves, pelo grande empenho para a realização do Curso em Engenharia Mineral (CETEM/EPUSP), que proporcionou excelente aperfeiçoamento aos pesquisadores do CETEM.

Às secretárias do CETEM, Maria de Fatima Borges de Mello e Valéria Cristina de Souza, pelo eficiente apoio na digitação e formatação do texto.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na execução deste trabalho.

ÍNDICE	Pag
RESUMO	
ABSTRACT	
<b>1.INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2.OBJETIVO</b> .....	2
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
<b>3.1. -Usos Gerais da Atapulgita</b> .....	4
<b>3.2. - Uso como Fluido de Perfuração</b> .....	5
<b>3.3. - Uso como Argila Descorante</b> .....	6
<b>3.4. - Forma de Ocorrência e Características Geológicas</b> .....	7
<b>3.5. - Localização dos Depósitos de Atapulgita</b> .....	8
3.5.1-No Brasil .....	8
3.5.2-No Mundo .....	10
<b>3.6. - Suprimento e Demanda de Atapulgita</b> .....	10
3.6.1-Reservas Nacionais .....	10
3.6.2-Produção/Comercialização/Principais Empresas Produtoras .....	12
3.6.3-Tendências de Mercado .....	15
<b>4. ESTUDO DE CASO</b> .....	17
<b>4.1. -Amostragem</b> .....	17
<b>4.2. - Caracterização Tecnológica</b> .....	22
<b>4.3. - Ensaio de Laboratório para uso como Fluido de</b> <b>Perfuração</b> .....	32
4.3.1-Viscosidade Aparente .....	32
4.3.2-Rendimentos das Amostras .....	41
4.3.3-Classificação das Amostras .....	43
<b>4.4. - Ensaio de Laboratório para uso como Descorante de</b> <b>Óleos</b> .....	44
4.4.1-Descoramento de Óleo Mineral .....	44
4.4.2-Descoramento de Óleo Vegetal .....	48
<b>5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	56
<b>6.CONCLUSÕES</b> .....	61
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	62

**ANEXOS**

**ANEXO A - RESULTADOS DE ANÁLISES DE DIRAÇÃO DE RAIOS-X**

**ANEXO B - DETERMINAÇÃO DE ÍONS INTERCAMBIÁVEIS**

**ANEXO C - ATAPULGITA PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO (Normas  
PETROBRÁS 1967 e 1969)**

**LISTA DE TABELAS**

**LISTA DE FIGURAS**

## RESUMO

São apresentados os resultados de ensaios de laboratório realizados no CETEM, com quatro amostras de atapulgita provenientes de diferentes depósitos situados no município de Guadalupe-PI, relativos ao processamento dessas, para fluido de perfuração na plataforma oceânica e para descoramento de óleos vegetais e minerais. Para fluido de perfuração, apenas as amostras de São Pedro e Grotão do Angico apresentaram resultados promissores, atingindo o limite mínimo de viscosidade aparente (15 cP). Nos estudos para descoramento de óleos minerais, todas as quatro amostras estudadas descoraram o óleo mineral no nível requerido (cor ASTM  $\leq 4,5$ ). Quanto ao descoramento dos óleos vegetais estudados, de uma maneira geral, as atapulgitas apresentaram resultados animadores, ressaltando-se a amostra de Boa Vista, com desempenho próximo das argilas padrão (Tonsil e Taubaté). A argila Boa Vista foi também testada em escala industrial no descoramento de óleo de algodão, sendo os resultados obtidos bastante promissores.

### ABSTRACT

This paper presents the results of laboratory testwork performed by the CETEM-Centro de Tecnologia Mineral. This work aimed to develop an industrial process for the attapulgite clay from Guadalupe-PI, to be used as off-shore well drilling fluid and decolorizing agent of mineral and vegetable oils. Only the São Pedro and Grotão do Angico samples have shown promising results for oil well drilling fluid. In this case it was obtained the minimum limit of apparent viscosity demanded by the oil drilling industry (15 cP). All the four samples studied in this work reached the industrial standard required for decolorizing mineral oil (ASTM color  $\leq 4.5$ ). The samples also have shown promising results as vegetable oil decolorizing but only the "Boa Vista" sample could be compared in terms of performance to the standard clay (Tonsil and Taubaté). Boa Vista clay was also tested in the industrial scale as cotton oil decolorizing with promising results.

## 1. INTRODUÇÃO

Uma pesquisa tecnológica para aproveitamento de atapulgita de Guadalupe é de grande importância para o estado do Piauí, principalmente nessa região de pouco desenvolvimento econômico.

Os depósitos de atapulgita de Guadalupe são os únicos no país potencialmente econômicos e ficam distribuídos a uma distância de 25 km da sede do município, que dista 300 km da capital. Além da localização favorecer o escoamento do produto, a potencialidade das reservas, cerca de  $21 \times 10^6$  t, daria para abastecer o mercado de clarificação de óleos por um longo período.

Assim sendo, a utilização dessa argila teria boas perspectivas de mercado, pois existem várias empresas de descoramento de óleos na região nordestina. Além disto, devido às diferentes aplicações industriais da atapulgita, diminuiria a importação pelo Brasil de diferentes produtos alternativos, bem como evitaria o transporte de argilas do sudeste para o nordeste.

## 2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi realizar um estudo de caracterização tecnológica e desenvolvimento de processo para a atapulgita de Guadalupe-PI, visando, principalmente, a sua utilização industrial na perfuração de poços de petróleo "off-shore" e no descoramento de óleos vegetais e minerais.

A justificativa deste estudo é a potencialidade do mercado nacional para fluidos de perfuração na plataforma continental, onde a atapulgita poderá substituir, com vantagens, a bentonita atualmente empregada. O mercado para descoramento de óleos é também promissor, tendo em vista que a única terra fuller (argila de Taubaté-SP) oferecida pelo mercado nacional não substitui, integralmente, as argilas ativadas importadas, do tipo Tonsil. Além disto, Taubaté fica distante do nordeste, que é um mercado importante.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

LAPPARENT (1935) deu nome de atapulgita a uma terra fuller descoberta em Attapulgius, Geórgia (EUA) e Mormoiron, França, por achar que essa espécie mineral era diferente da paligorsquita<sup>(1)</sup>. Esta foi originalmente descoberta na União Soviética em 1861, nos Montes Urais, na Série Palygorsk, resultando daí o nome original de paligorsquita<sup>(1)</sup>. A segunda denominação é hoje aceita pela comunidade científica, após concluírem, através da utilização de técnicas mais modernas (difração de raios-X, microsonda eletrônica e análise termodiferencial) que paligorsquita e atapulgita dizem respeito a uma mesma espécie mineral. Apesar disso, persiste o nome atapulgita na literatura dos Estados Unidos da América (1,2).

No Brasil, existem registros sobre ocorrências de atapulgita (Santos-SP, Marília-SP, Rubião Júnior - SP, Ponte Alta - MG); no entanto, até o momento, estas não apresentaram valor comercial. A Indústria Mendes, de Sorocaba-SP, chegou a industrializar um produto sob o nome de "Atapol", para diluente primário de inseticida, mas a matéria-prima usada, atapulgita de Ponta Alta-MG, já se esgotou (1,3).

Em 1982, no município de Nova Guadalupe (Fazenda Atoleiro), Estado do Piauí, foi descoberta, de maneira acidental, uma ocorrência de atapulgita, com boas possibilidades de valor comercial. Essa descoberta (proprietário do solo) aconteceu por ocasião da abertura de poços (cacimbas), para captação d'água. O material resultante das escavações, depois de seco ao sol, apresentava uma baixa densidade aparente e hidratação ao contato com a língua. A seguir, foram tomadas amostras pelo prefeito de Guadalupe (Sr. Júlio Cesar Carvalho) e enviadas à Companhia de Desenvolvimento do Estado do Piauí-COMDEPI e, posteriormente, à SUDAM, que identificou a argila como atapulgita. Diante desta

constatação, foram requeridas, por empresas que comercializam argilas, várias áreas para pesquisa geológica, culminando com a descoberta de uma série de depósitos, alguns destes caracterizados tecnologicamente no CETEM (4).

### **3.1. - Usos Gerais da Atapulgita (5,6)**

A atapulgita, quando comparada com outras argilas industriais (bentonita, caulinita, etc.), apresenta: alta área de superfície, alta sorção, poder descorante, manutenção das propriedades tixotrópicas na presença de eletrólitos, etc. Isso confere à atapulgita propriedades adequadas aos diferentes usos industriais (7), sendo os principais:

- fluido de perfuração de poços de petróleo em ambientes marinhos ou em perfurações que atravessem camadas de sais solúveis;
- descorante de óleos vegetais, minerais e animais;
- refino e processamento químico de derivados de petróleo;
- absorvente de óleos e graxas;
- carga nas indústrias de: tinta, farmacêutica, defensivos agrícolas, recuperação secundária de papel;
- agente condicionante de fertilizantes e resinas;
- agente tixotrópico estabilizante para cargas de plásticos;
- purificação de águas domésticas e industriais;
- suporte catalítico;
- absorvente de dejetos fisiológicos de animais domésticos ("pet litter").

### 3.2. - Uso como Fluido de Perfuração

A atapulgita é utilizada em fluidos de perfuração, quando atravessa formações que contenham sais de sódio, cálcio, magnésio, etc., em substituição à bentonita. Esta, ao saturar-se com esses sais, faz com que o fluido de perfuração tenda a flocular, perdendo as propriedades tixotrópicas (7,8). A atapulgita também é utilizada na perfuração de poços de petróleo na plataforma continental, porque permite a utilização da própria água do mar, na preparação da lama, sem que a mesma perca suas propriedades tixotrópicas. Para este tipo de uso a PETROBRÁS até 1987, importava atapulgita com os nomes comerciais de "Zeogel" e "Brinegel". Hoje já existem soluções técnicas para utilizar bentonita na perfuração de poços na plataforma. Isto é possível, desde que exista disponibilidade de água doce para pré-hidratação da argila na preparação da lama. A seguir, esta é condicionada com hidróxido de sódio e lignosulfonato de sódio (dispersante) e finalmente, completando-se a preparação com adição de água do mar (9). Essa é uma das soluções ainda empregada pela PETROBRÁS, embora algumas empresas (Bentonita União, União Brasileira de Mineração-UBM, etc.) já tenham fornecido lotes de atapulgita para avaliação industrial em fluidos de perfuração, na plataforma continental.

Normalmente, o beneficiamento de atapulgita para fluido de perfuração consiste apenas de britagem/secagem/moagem. Eventualmente, poderá sofrer algum processamento, visando a remoção de materiais não argilosos. A atapulgita para fluido de perfuração deverá apresentar as especificações requeridas pelas Normas API (American Petroleum Institute); porém, no caso do Brasil, essas especificações já constam de Normas da PETROBRÁS (10). Quando a atapulgita não atinge as especificações de viscosidade requeridas, esta poderá ser aumentada através da ativação com MgO hidratável ou Mg(OH)<sub>2</sub>, em adições em torno de 1,5% (peso) (11). A magnésia cáustica calcinada é o aditivo adequado a

este tipo de ativação. Reagentes orgânicos, tais como polímeros (Carboxi-Metil-Celulose), têm sido usados no processamento da atapulgita, visando aumentar a sua viscosidade; no entanto, as Normas da PETROBRÁS não admitem esse artifício (10).

### 3.3. - Uso como Argila Descorante

Vários estudos tecnológicos têm sido realizados no Brasil com argilas nacionais, visando a sua aplicação como agentes descorantes de óleos vegetais, minerais e animais (12, 13, 14).

As argilas descorantes são classificadas em três tipos: terra fuller, argilas ativadas e bauxitos ativados. A literatura registra muitas controvérsias acerca do termo terra fuller. LADOO e MYERS (1953) advogam o termo terra fuller para denominar argilominerais que, sem nenhum tratamento térmico ou químico, já possuem naturalmente a capacidade de descorar óleos vegetais, minerais e animais(15). As atapulgitas americanas de Attapulgius, na Geórgia e de Quincy, na Flórida, comercializadas com os nomes de "Attaclay" e "Floridina", são exemplos de terra fuller registrados pela literatura. A ativação ácida dessas atapulgitas, para melhorar o seu poder descorante, não se mostrou efetiva, como também para a de Ponte Alta-MG (15).

Por outro lado, uma ativação térmica entre 200 e 400°C poderá promover uma desidratação e/ou desidroxilação da atapulgita, aumentando a área de superfície e a capacidade de adsorção, o que é muito benéfico para melhorar o poder descorante da argila (1,7). Este, segundo GRIM, está relacionado com a presença de  $H_2O$  e  $Al^{3+}$  como cátions trocáveis (14).

A argila de Taubaté-SP pode ser considerada como uma terra fuller, pois no seu estado natural já possui propriedades de descoramento de óleos. A sua composição mineralógica mais provável, registrada pela literatura, é

montmorilonita, illita e caulinita (14). É utilizada na indústria no descoramento de óleos vegetais e minerais, com resultados favoráveis. Entretanto, quando se trata de descoramento de certos óleos vegetais (óleos de milho, de algodão, etc.), não pode ser comparada ao tipo Tonsil, principalmente no que diz respeito ao descoramento de corante vermelho.

Segundo GRIM (16) argilas montmoriloníticas cálcicas, que no seu estado natural têm um baixo poder descorante, poderão melhorar o seu poder de clarificação, através de uma ativação ácida ( $H_2SO_4$  ou HCl).

#### 3.4. - Forma de Ocorrência e Características Geológicas

As terras fuller são argilas montmoriloníticas ou paligorsquíticas(15) que, em seu estado natural, já possuem um poder descorante apreciável para óleos orgânicos, especialmente óleos vegetais. Portanto, as atapulgitas estão inseridas no grupo das terras fuller.

Segundo Millot(1) os sedimentos contendo atapulgita e sepiolita podem ser lacustres, marinhos ou salinos; estes depósitos estão frequentemente associados às montmorilonitas(17).

A atapulgita e a sepiolita são argilo-minerais constituídos por silicatos de magnésio hidratados(1), podendo apresentar substituições isomórficas parciais do magnésio por alumínio e/ou ferro, caracterizando-se por uma estrutura cristalina ripiforme, semelhante à dos anfibólios. A atapulgita é um silicato hidratado de magnésio, cuja fórmula mais aproximada de cada célula unitária cristalina é segundo CAILLÈRE e HÉNIN(15):  $R_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ . O "R" desta fórmula é o cátion  $Mg^{2+}$ , substituível parcialmente por  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ .

De um modo geral, as atapulgitas ocorrem com a seguinte composição mineralógica: 70 a 80% de atapulgita; 10 a 15% de montmorilonita, sepiolita e outras argilas; 4 a 8% de quartzo; e 1 a 5% de calcita ou dolomita.

A atapulgita de Guadalupe está inserida na Bacia Paleozóica do Parnaíba, abrangendo afloramentos da Formação Piauí<sup>(4)</sup>. Ocorre em forma de bolsões de 500 m de comprimento e 6 m de espessura, associada a carbonatos, sílex e nódulos de manganês, tendo a sua formação geológica sido proveniente de ambiente marinho alcalino. Apresenta a seguinte mineralogia: atapulgita, quartzo e caulinita<sup>(18)</sup>.

### **3.5. - Localização dos Depósitos de Atapulgita**

Os principais depósitos brasileiros e estrangeiros são descritos a seguir.

#### **3.5.1- No Brasil (Figura 1)**

##### **a) Depósito de Guadalupe-PI**

Os principais depósitos do Brasil situam-se no município de Nova Guadalupe-PI, distribuídos numa área de aproximadamente 700km<sup>2</sup> (4).

##### **b) Ocorrências**

São registradas, a seguir, várias ocorrências de atapulgita, porém sem valor comercial<sup>(1)</sup>: Ponta Alta (MG), Santos (SP), Marília (SP), Água Vermelha (SP), Rubião Júnior (SP), Piratininga (SP), Echaporã (SP), São Gabriel (GO), São José dos Tocantis (GO), Brumado (BA), Campina Grande (PB) e Belém (PA).

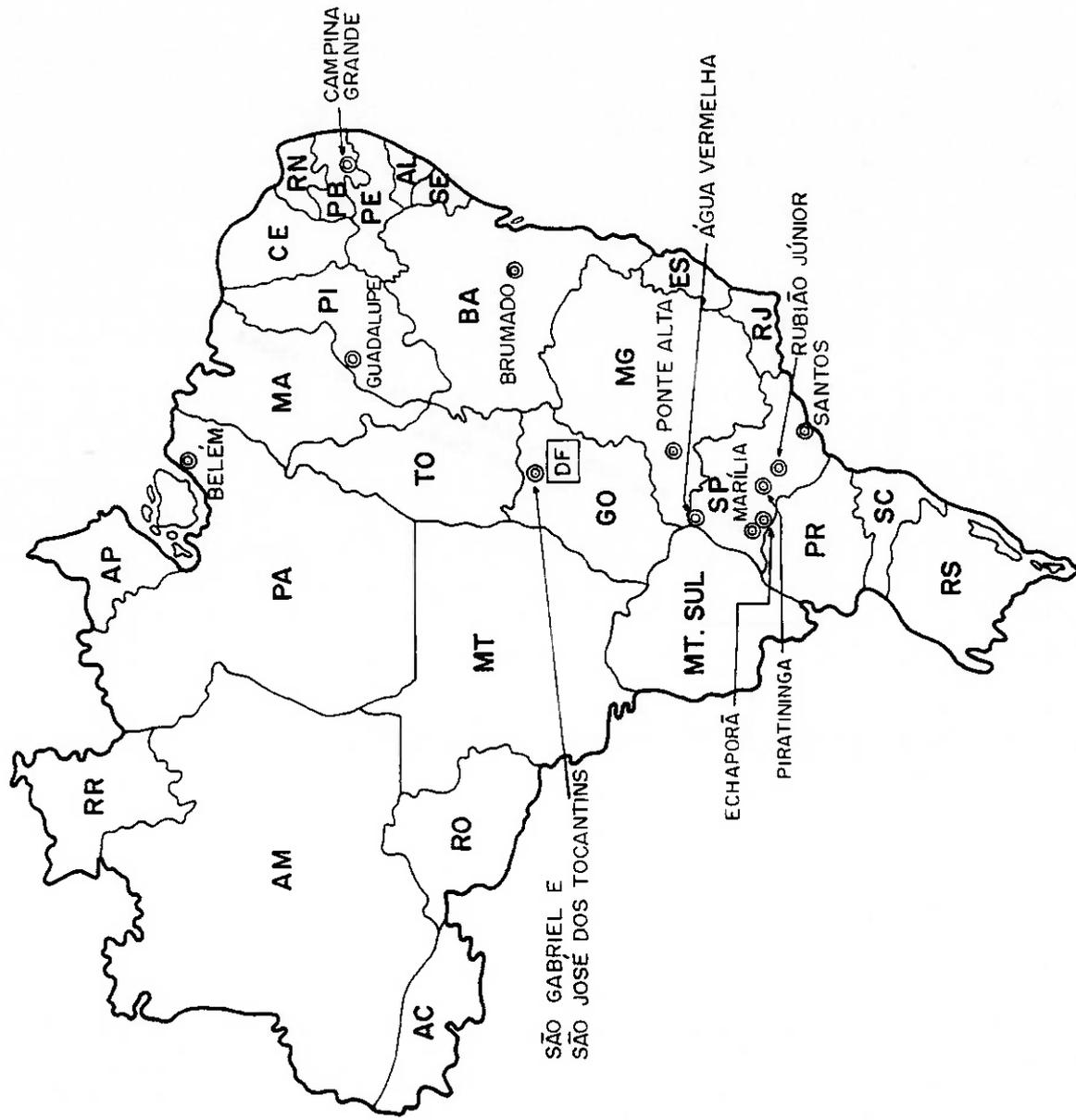


FIG. 1 - LOCALIZAÇÃO DE DEPÓSITOS E OCORRÊNCIAS DE ATAPULGITA NO BRASIL

### 3.5.2- No Mundo (Figura 2)

As maiores reservas no mundo pertencem aos EUA, estando essas localizadas principalmente na Flórida e Geórgia.

Outros países possuidores de reservas importantes são: Senegal, Espanha, Austrália, África do Sul, França, Índia, Turquia e Rússia, sendo o depósito deste último ainda não explorado (19, 20).

Na literatura consultada não foram encontrados dados de reservas mundiais de atapulgita.

### 3.6. - Suprimento e Demanda de Atapulgita

Cabe ressaltar que houve uma grande dificuldade em encontrar referências atualizadas, apesar de exaustiva pesquisa bibliográfica feita.

#### 3.6.1-Reservas Nacionais

No Brasil, os depósitos que são hoje potencialmente comercializáveis estão na região de Guadalupe-PI, onde mais de 50 pedidos de pesquisa foram feitos ao DNPM.

Segundo informações do DNPM (outubro/93), as reservas totais da região de Guadalupe estão assim distribuídas:

- medida	15.611.000 t
- indicada	3.732.000 t
- inferida	1.975.000 t
	<hr/>
	21.318.000 t.

No ano de 1994 está para ser implantada em Guadalupe uma unidade industrial de processamento de atapulgita, visando atender à demanda de clarificação de óleos, na região nordeste.

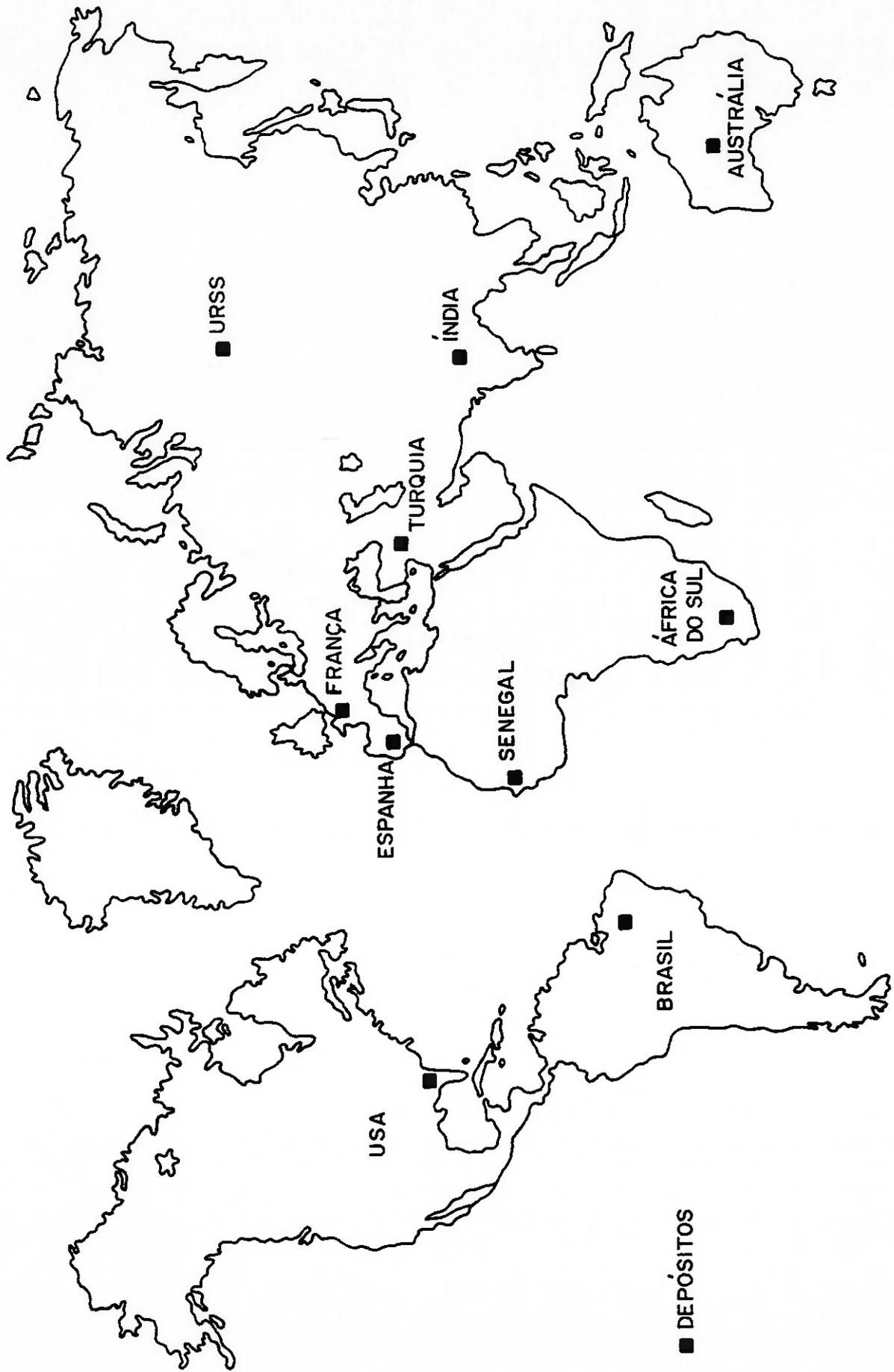


FIG. 2 - DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA DOS DEPÓSITOS MUNDIAIS DE ATAPULGITA

### 3.6.2- Produção/Comercialização/Principais Empresas Produtoras (20, 21, 22, 23, 24)

A produção mundial de atapulgita, em 1989, foi de 1.465.000 t, cabendo aos EUA 66% desta produção. Neste país, 92% da produção é para uso doméstico e o restante exportado. Sua produção nos últimos anos tem se mantido em torno de 950.000 t/ano.

Na Tabela 1, é apresentada a demanda da atapulgita nos EUA nos anos 87 e 88, tanto para uso doméstico como para exportação.

Tabela 1 - Demanda de atapulgita nos EUA anos 1987 e 1988 (toneladas curtas).

	1987	1988	1988 (% Dem.)
<b>Doméstico</b>			
Adesivos	2.723	232	0,03
Fluido de perfuração	31.949	36.318	4,16
Fertilizantes	35.540	49.624	5,69
Filtragem/clarificação óleos e graxas	13.795	8.622	0,99
Farmacêuticos e cosméticos	959	1.075	0,12
Absorventes de óleos e graxas	163.796	179.476	20,59
Tinta	20.303	19.954	2,29
Pesticidas, etc.	71.009	83.182	9,55
"Pet Litter"	308.320	325.264	37,32
Outros	90.767	97.046	11,13
<b>Subtotal 1</b>	<b>739.161</b>	<b>800.793</b>	<b>91,87</b>
<b>Exportação</b>			
Fluido de perfuração	122	125	0,02
Absorvente de óleo e graxas	43.309	5.184	0,59
Pesticidas, etc.	5.463	5.601	0,64
"Pet Litter"	22.461	43.633	5,01
Outros	9.167	16.280	1,87
<b>Subtotal 2</b>	<b>80.522</b>	<b>70.823</b>	<b>8,13</b>
<b>TOTAL GERAL</b>	<b>819.683</b>	<b>871.616</b>	<b>100,0</b>

Fonte: Minerals Yearbook vol. I, Bureau of Mines, 1989.

A seguir são apresentados:

- . a produção em 1989 de atapulgita nos diferentes países (Tabela 2);
- . principais países exportadores/importadores (Tabela 3); e
- . principais empresas produtoras do mundo (Tabela 4).

Tabela 2 - Produção Mundial de Atapulgita (1989).

País	Produção	
	(milhares de t)	(%)
Estados Unidos	955	66
Senegal	300	20
Espanha	90	6
Austrália	30	2
África do Sul	30	2
Turquia, Índia e França	15	1
Outros	45	3
<b>Total</b>	<b>1.465</b>	<b>100</b>

Fonte: Industrial Minerals, June 1991.

Tabela 3 - Países Exportadores/Importadores.

Exportadores	Importadores
Estados Unidos	Canadá, Inglaterra, Indonésia, Alemanha e outros
Senegal	Itália, França e outros países da Europa
África do Sul	Israel
Índia	Singapura e Filipinas
Austrália	Taiwan, Nova Zelândia e Japão
Espanha	Portugal, Itália

Fonte: Industrial Minerals, June 1991.

Tabela 4 -Maiores Empresas Produtoras no Mundo (1989).

Países/Empresas	milhares de t
<u>Estados Unidos</u>	
- Floridin Co. (Flórida)	250
- Engelhard Corp. (Geórgia)	270
- Milwhite Corp. (Geórgia)	55
- Oil -Dri Corp. (Geórgia)	280
Outras	100
<u>Senegal ("joint venture") com França</u>	
- Societé Senegalaise des Phosphates de Thies	300
<u>Austrália</u>	
- Mallina Holdings Ltd.	30
<u>Espanha</u>	
- Minas de Torrejon S.A. (Tolsa)	15
- Sevilha	60
- Maderuelo	15
<u>Índia</u>	
- Ashapura Minechem Pvt Ltd.	12
<u>África do Sul</u>	
- Kimony (Pty) Ltd.	20
- Atta Clay	10
<u>Turquia</u>	
- Turan Madencilik Sanayi Ve Ticaret Ltda	1

Fonte: Industrial Minerals, June 1991.

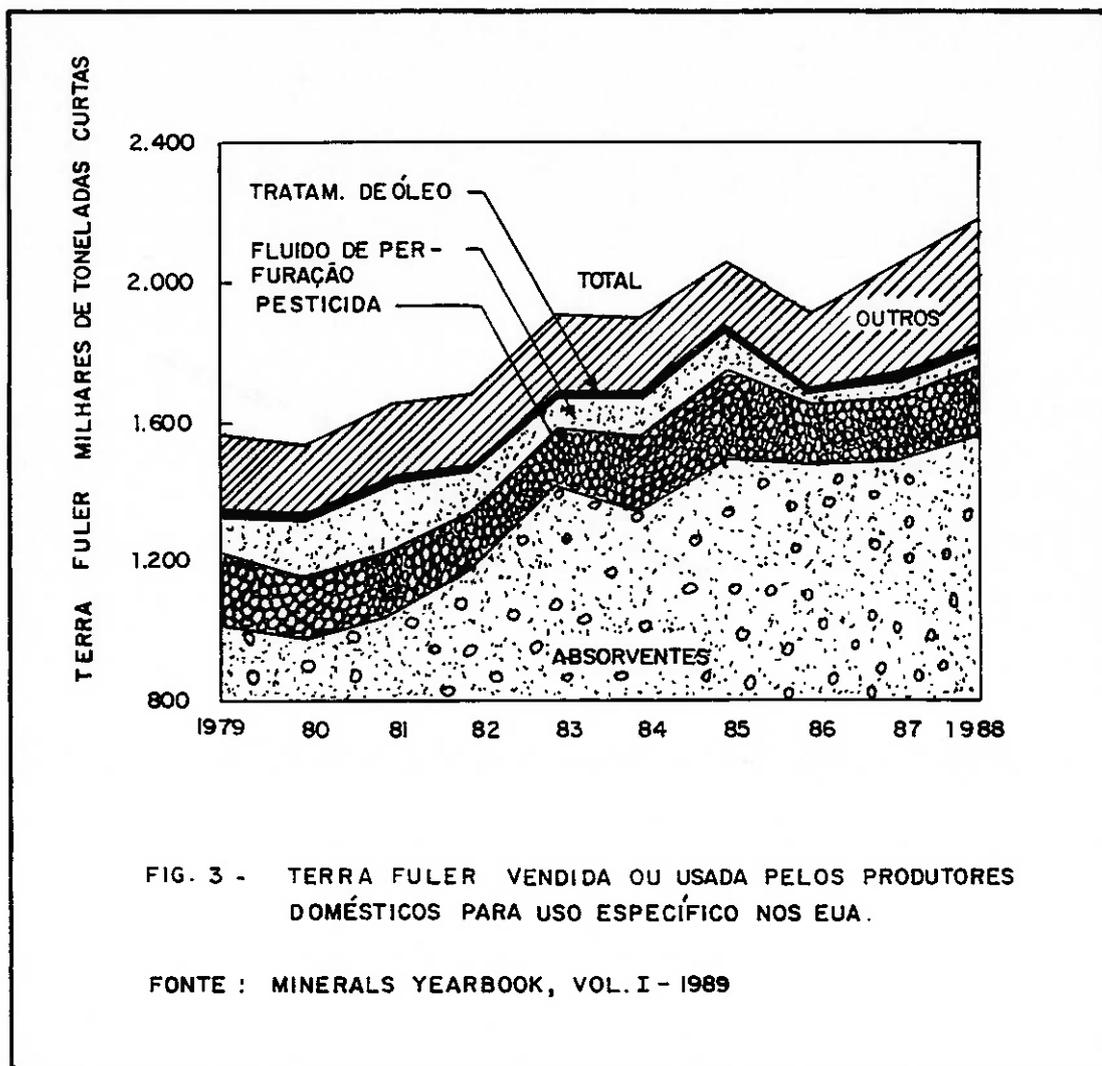
A atapulgita é comercializada em diferentes granulometrias, bem como em diferentes especificações, como por exemplo: granulada e micronizada, médio e baixo voláteis, etc. (25).

Assim também, conforme a qualidade do produto comercializado, a atapulgita tem preços bastante diferenciados, variando de 80,00 a 500,00 US\$/t (preço médio: 150,00 US\$/t - FOB usina de beneficiamento) (26,27).

De 1988 até meados de 1994 a atapulgita não foi utilizada no Brasil e para as diferentes aplicações, esta matéria prima foi substituída por bentonita, argila Taubaté, argila ativada, etc.

### 3.6.3-Tendências de Mercado

Na Figura 3 é apresentada a tendência de consumo de terras fuler nos EUA (1979-1988), cuja composição 50% é representada por atapulgita.



#### 4. ESTUDO DE CASO (18)

Após amostragem e caracterização tecnológica, foram realizados ensaios para fluido de perfuração e descoramento de óleos com amostras de Guadalupe-PI.

##### 4.1. - Amostragem

A região dos depósitos de atapulgita (4) situa-se no oeste do Estado do Piauí, no município de Guadalupe, à sudoeste da sede do município e sul do lago formado pela barragem de Boa Esperança (Figura 4).

Existem, no município de Guadalupe-PI, cerca de 50 pedidos de pesquisa geológica para atapulgita. Duas empresas (União Brasileira de Mineração-UBM e Mineração Pedra Lavrada-MPL), que exploram bentonita na Paraíba, são detentoras de algumas áreas de pesquisa. A maioria destas está situada a uma distância de no máximo, 25 km da cidade de Guadalupe, tendo os depósitos a forma de bolsões, atingindo uma espessura de até 6 m, e normalmente com uma cobertura de laterita variando de 1 a 3 m (Figuras 5, 6 e 7).

---

Como em mineração as unidades no sistema inglês ou unidades práticas como malhas Tyler são muito usadas, fez-se uso das mesmas com a correspondente medida SI.

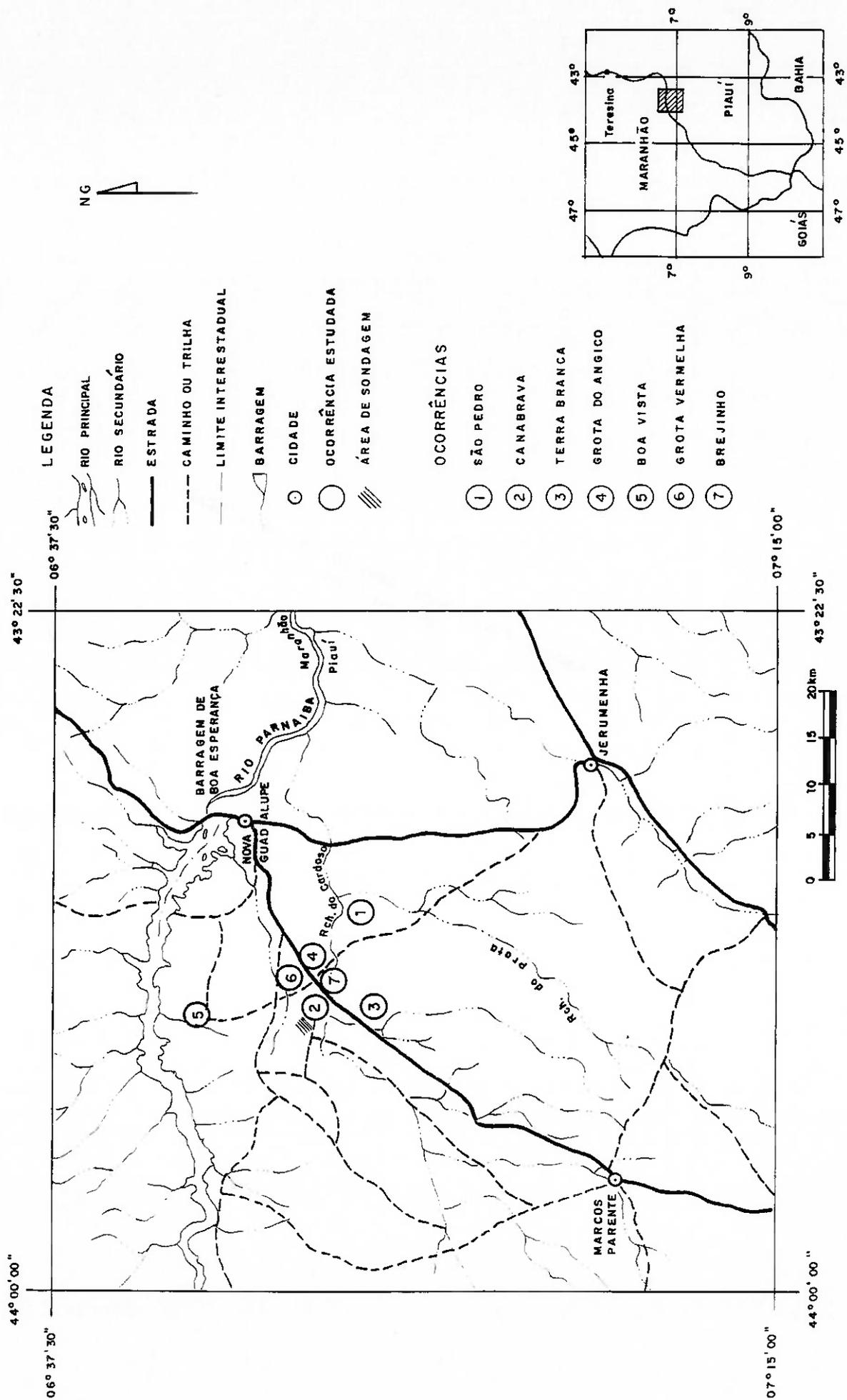


FIG. 4 - MAPA DE LOCALIZAÇÃO

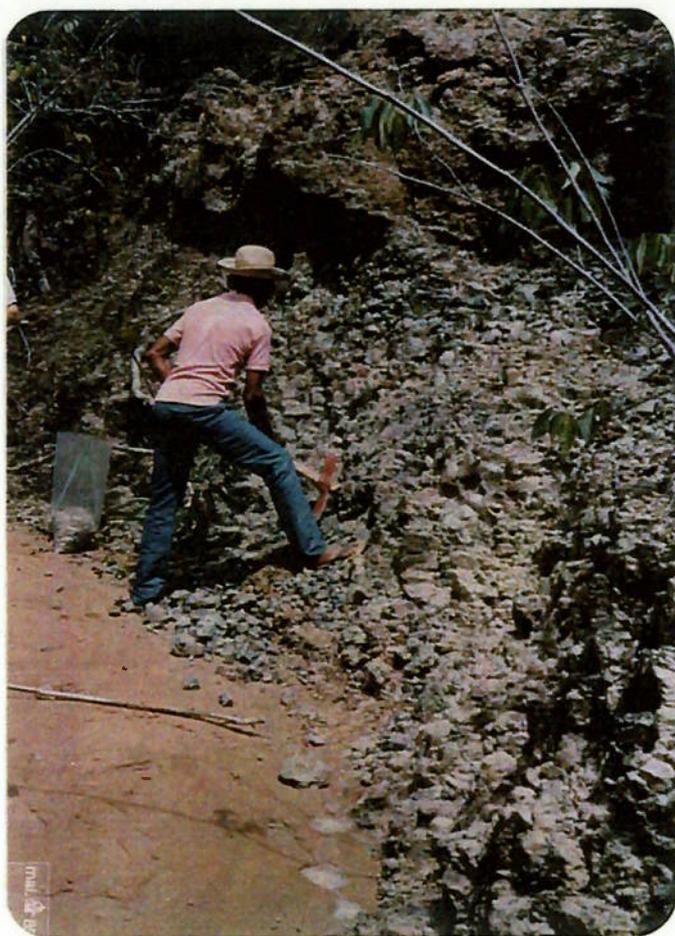


Figura 5 - Coleta de amostra de atapulgita no Grotão do Angico.

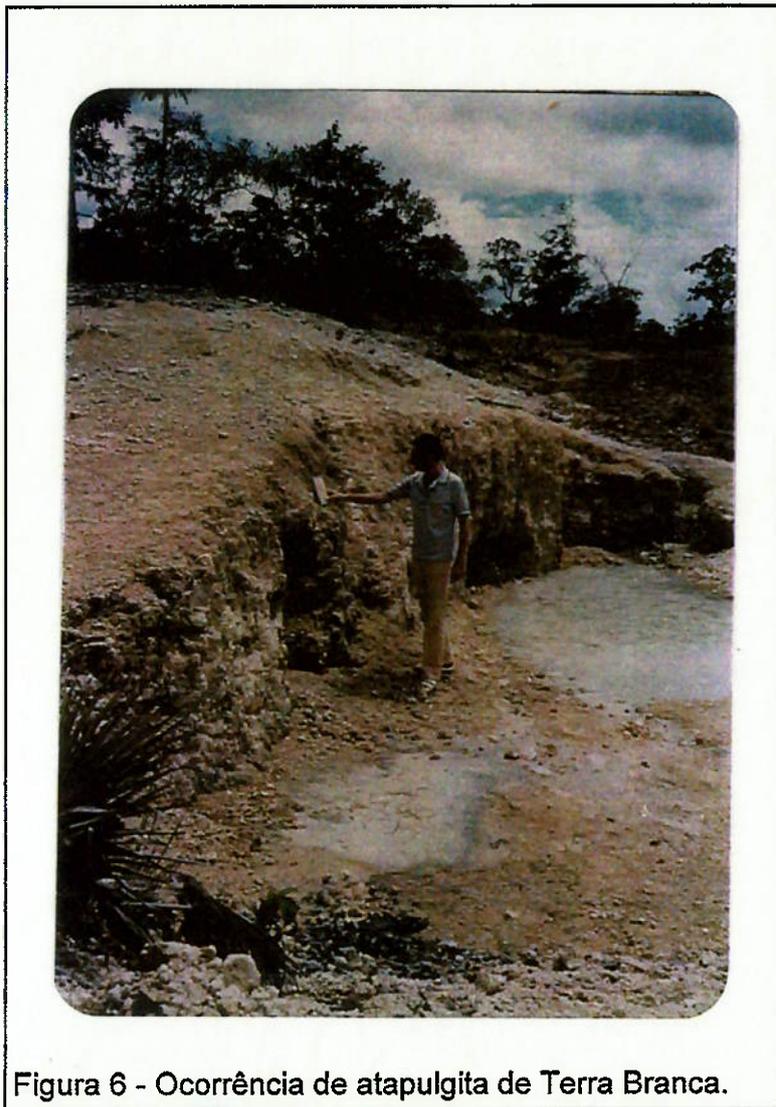


Figura 6 - Ocorrência de atapulgita de Terra Branca.

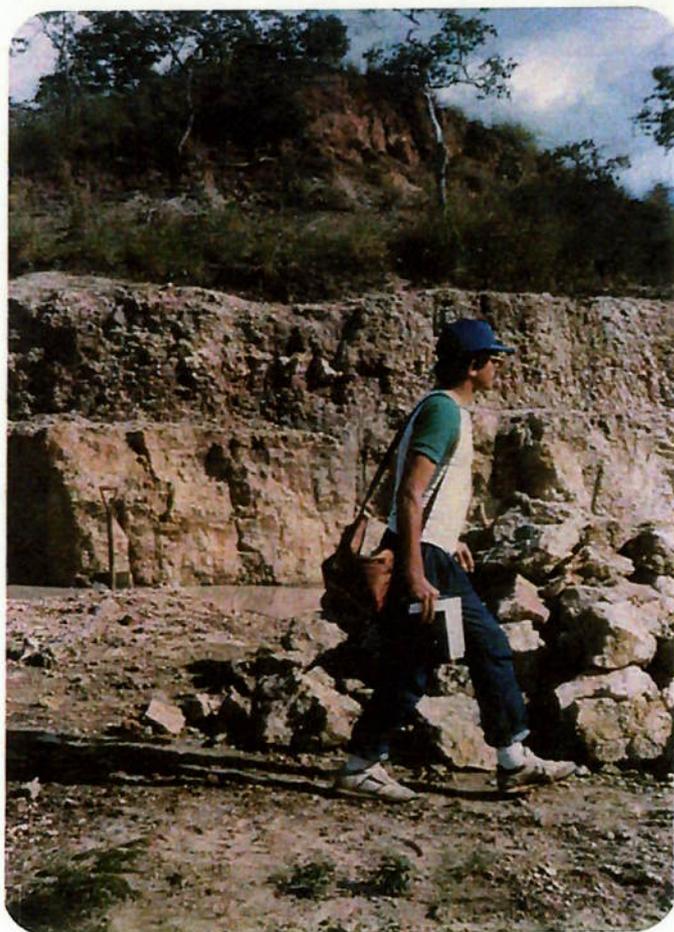


Figura 7 - Ocorrência de atapulgita de Boa Vista.

Para o presente estudo, foram selecionadas quatro áreas para a amostragem, de maneira que fossem representativas dos diferentes tipos de depósitos conhecidos na região. Um outro critério, também levado em consideração, é que esses depósitos selecionados fossem aflorantes e já existisse algum tipo de escavação, para facilitar a amostragem. Assim sendo, foram retiradas, por técnicos do DNPM, amostras representativas dos seguintes depósitos:

- . Fazenda São Pedro;
- . Grotão do Angico;
- . Fazenda Boa Vista (Cemitério); e
- . Terra Branca.

#### **4.2. - Caracterização Tecnológica**

##### **a) Preparação das Amostras**

As quatro amostras de atapulgita de Guadalupe-PI, ao chegarem ao CETEM, continham as seguintes umidades (base úmida), "in natura":

. Fazenda São Pedro	28%
. Grotão do Angico	29%
. Fazenda Boa Vista (Cemitério)	26%
. Terra Branca	19%.

A seguir, cada uma destas foi seca ao sol e processada de acordo com o fluxograma da Figura 8.

##### **b) Análise Granulométrica**

Foram realizadas análises granulométricas a úmido das quatro amostras de atapulgita, precedidas de uma pré-hidratação e escrubagem do material, nas seguintes condições:

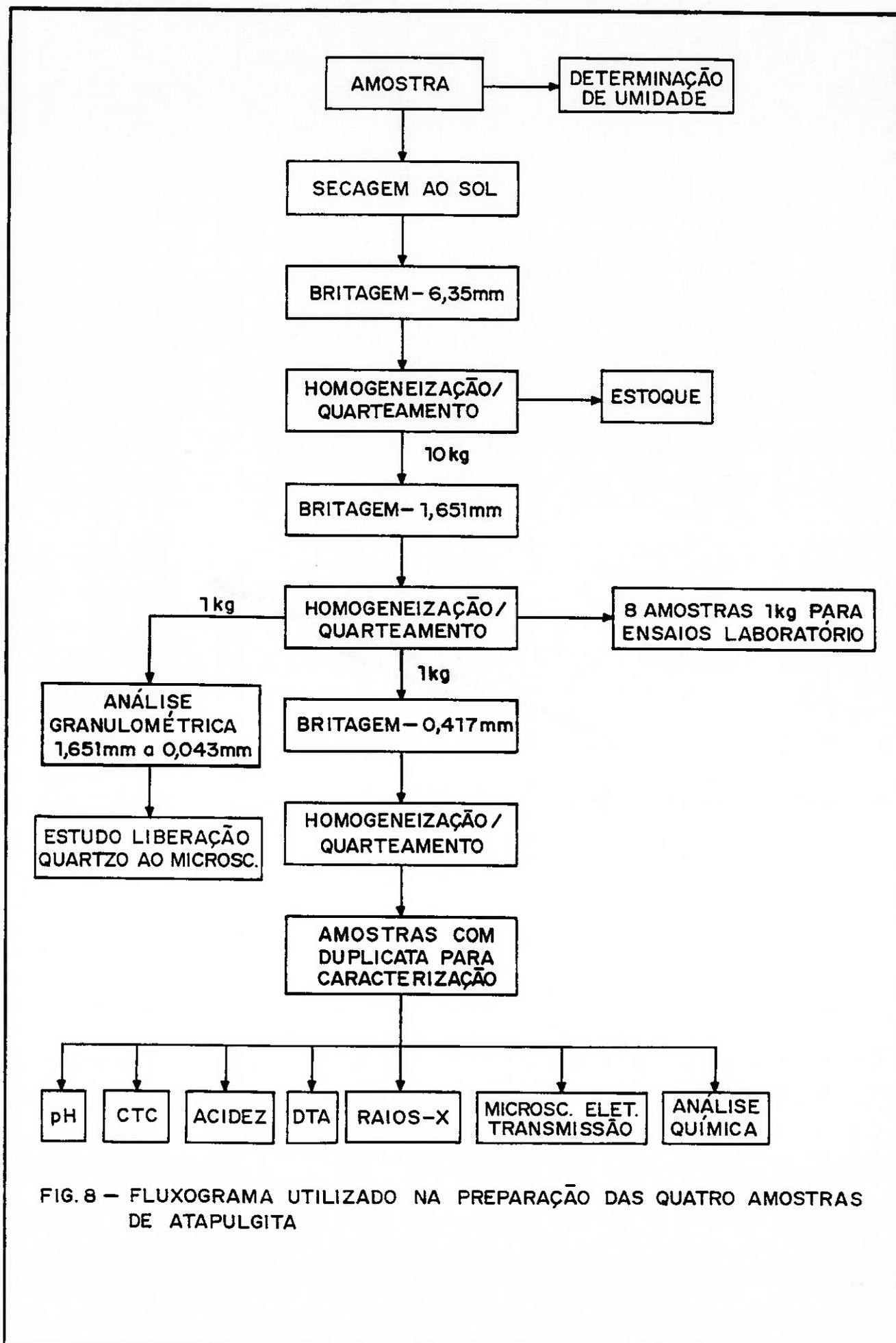


FIG. 8 - FLUXOGRAMA UTILIZADO NA PREPARAÇÃO DAS QUATRO AMOSTRAS DE ATAPULGITA

- . Granulometria da amostra: abaixo de 1,651mm (10 malhas),
- . Hidratação: 50% sólidos durante 24 h,
- . Escrubagem:
  - percentagem de sólidos: 30%,
  - rotação do rotor: 1800 rpm,
  - tempo de escrubagem: 60 min.

Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5, onde observa-se que cerca de 80% do material encontram-se abaixo de 0,074mm (200 malhas).

Tabela 5- Análise granulométrica via úmida das amostras britadas a 1,651mm.

Fração (mm)	Fração (malhas Tyler)	São Pedro		Grotão do Angico		Boa Vista		Terra Branca	
		Peso (%)	Peso Acum.	Peso (%)	Peso Acum.	Peso (%)	Peso Acum.	Peso (%)	Peso Acum.
+ 0,417	+ 35	3,0	3,0	3,6	3,6	12,1	12,1	3,9	3,9
+ 0,295	+48	3,7	6,7	3,8	7,4	3,5	15,6	4,4	8,3
+ 0,208	+ 65	3,9	10,6	4,3	11,7	2,1	17,7	3,9	12,2
+ 0,147	+100	2,9	13,5	3,4	15,1	2,3	20,0	3,4	15,6
+ 0,104	+150	2,8	16,3	3,1	18,2	2,2	22,2	2,7	18,3
+ 0,074	+200	2,0	18,3	1,9	20,1	1,6	23,8	2,1	20,4
+ 0,053	+ 270	0,9	19,2	1,2	21,3	1,4	25,2	1,8	22,2
+ 0,043	+ 325	0,6	19,8	0,6	21,9	0,9	26,1	1,2	23,4
- 0,043	-325	80,2	100,0	78,1	100,0	73,9	100,0	76,6	100,0

### c) Mineralogia

O estudo mineralógico, realizado ao microscópio óptico, das quatro amostras de argila (Fazenda São Pedro, Grotão do Angico, Boa Vista e Terra Branca), evidenciou uma certa homogeneidade entre os minerais presentes. A seguir, estudos realizados através de difração de raios-X e análise termodiferencial (Figuras 9 e 10) mostraram que elas são constituídas, essencialmente, por minerais de argila (atapulgita e caulinita) e quartzo (Anexo A).

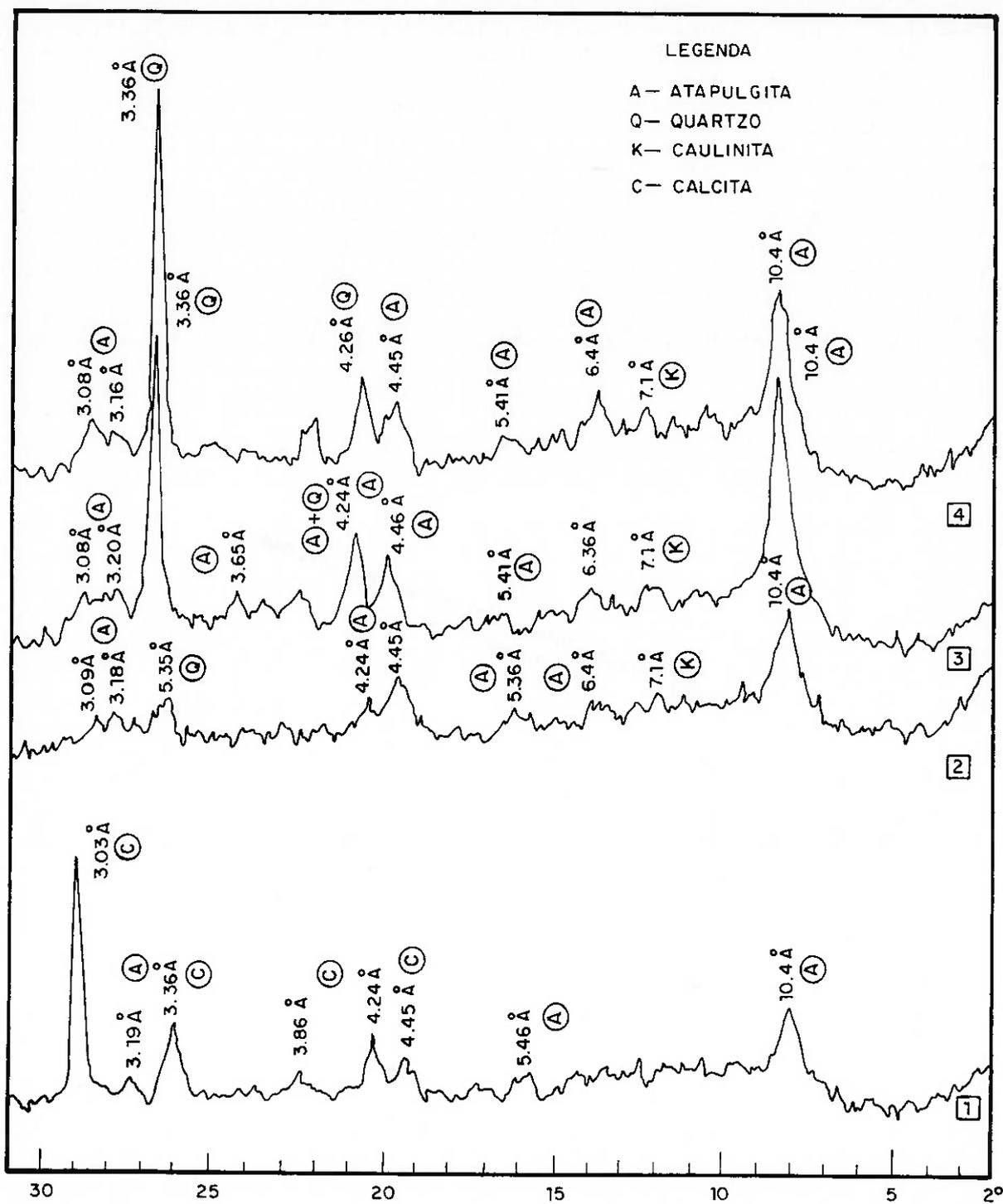
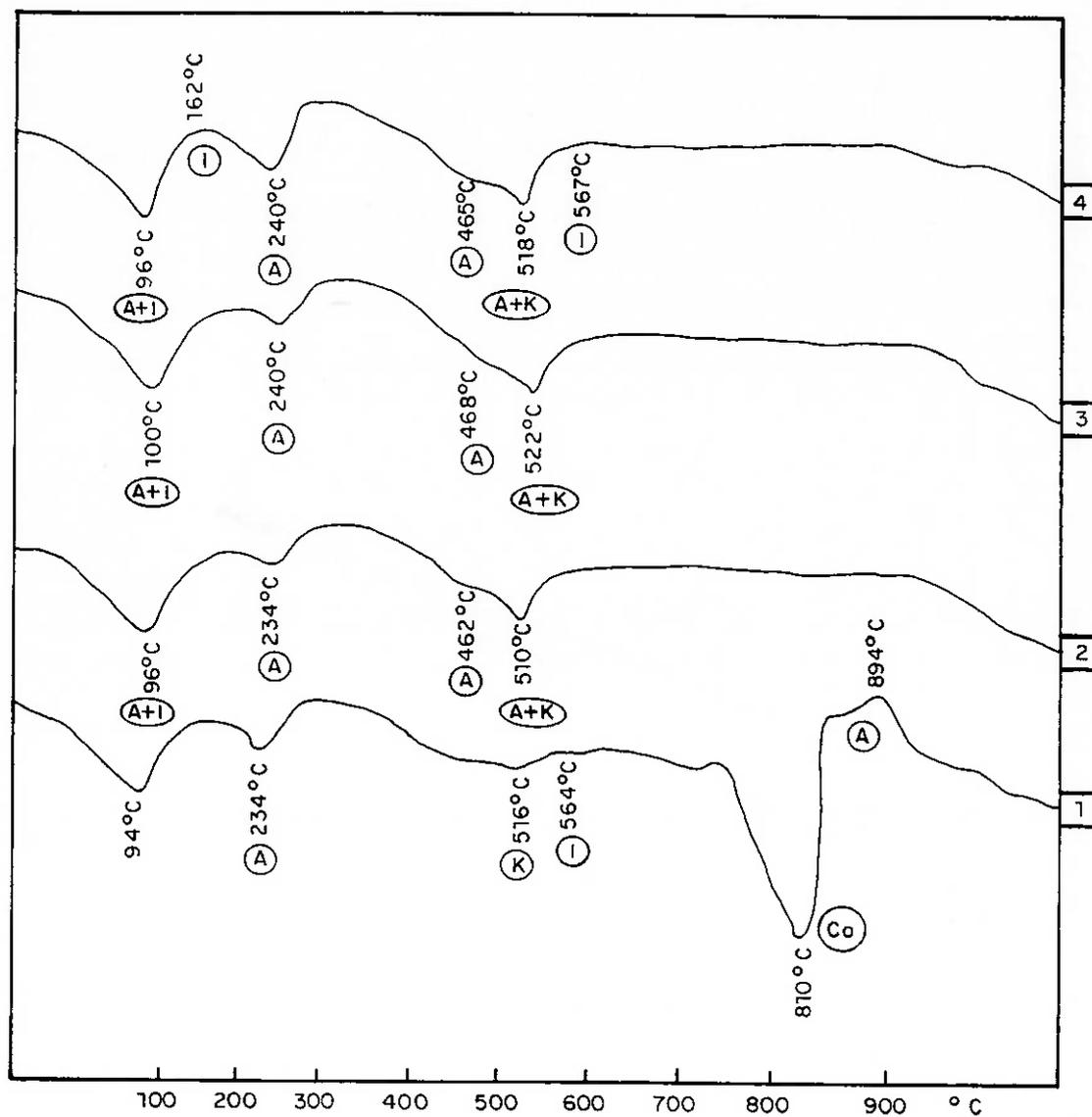


FIG. 9 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA ATAPULGITA GUADALUPE-PI: [1] TERRA BRANCA, [2] BOA VISTA, [3] GROTÃO DO ANGICO, [4] SÃO PEDRO



### LEGENDA

- A - ATAPULGITA
- Ca - CALCITA
- I - ILITA
- K - CAULINITA

FIG.10 - TERMOGRAMAS DAS ATAPULGITAS GUADALUPE-PI: 1 TERRA BRANCA, 2 BOA VISTA, 3 GROTÃO ANGICO, 4 SÃO PEDRO

Embora em pequena quantidade, foram observados grãos pretos, provavelmente de matéria orgânica e em quantidades menores, grãos de sulfetos (pirita e mais raramente pirrotita), óxidos de ferro, turmalina, micas, rutilo e feldspato (microclínio e plagioclásio).

Cada uma das frações granulométricas das quatro amostras, britadas a 1,651mm (10 malhas), foi examinada ao microscópio óptico, constatando-se que, abaixo dessa granulometria, a quase totalidade dos minerais presentes está liberada; no entanto, existe uma pequena percentagem de partículas aglomeradas. Constatou-se também que, de uma maneira geral, a percentagem de quartzo diminui com a granulometria. Isto foi comprovado, a seguir, através da determinação da percentagem de quartzo, por difração de raios-X, na amostra global e na fração abaixo de 0,074mm (ver Tabela 6). Estes dados indicam que é possível reduzir o teor de quartzo, através de uma escrubagem, seguida de classificação.

Tabela 6 - Teor de quartzo na amostra global ("Head Sample") e fração - 0,074mm.

Amostras	Quartzo (% Peso)	
	Amostra Global	Fração - 0,074mm
São Pedro	20,4	< 5
Grotão do Angico	24,7	< 5
Boa Vista	5,2	< 5
Terra Branca	19,2	< 5

#### d) Análise Termodiferencial-DTA

As amostras São Pedro, Grotão do Angico e Boa Vista, apresentaram um padrão de termograma muito semelhante (Figura 10). Inicia-se com um pico endotérmico de média a forte intensidade, começando o efeito a 60°C e terminando a 160°C, com um máximo em torno de 96°C. Esse efeito endotérmico é comum à maioria dos minerais de argila e corresponde à perda de umidade e

d'água absorvida entre as camadas. Segue um pico endotérmico entre 200 e 300°C, com um máximo por volta de 240°C, terminando com pequena banda exotérmica, que corresponde ao mineral atapulgita. Ocorre também um efeito endotérmico de intensidade média alargada, começando em 450° C e terminando em 600°C, com máximo em 468°C e 517°C, aproximadamente. Os minerais do grupo da caulinita, grupo das micas e quartzo, apresentam reações endotérmicas nessa região, o que impede a detecção desses minerais em uma mistura e torna o método inferior à difração de raios-X. Os termogramas não apresentaram os picos endo-exotérmicos de alta temperatura característico das atapulgitas.

O termograma da amostra Terra Branca (Figura 10), da mesma forma que as anteriores, apresentou uma reação endotérmica de intensidade média, começando a 60°C e terminando a 160°C, com um máximo de 94°C. Observou-se ainda uma reação endotérmica com início em torno de 200°C, com um máximo de 234°C, terminando com um pequeno efeito exotérmico, que corresponde ao mineral atapulgita. Entre 420 e 600°C ocorre um efeito endotérmico mal definido e pouco intenso, com dois máximos a 516 a 564°C, respectivamente. Ocorre ainda uma reação endotérmica intensa, começando em 732°C e terminando em 846°C, com um máximo de 810°C, que corresponde a carbonato. Finalmente aparece um efeito exotérmico pouco pronunciado, com um máximo de 894°C, que corresponde ao mineral atapulgita.

#### e) Capacidade de Troca Catiônica/pH/Acidez

Foram determinadas, nas amostras brutas, a capacidade de troca catiônica (CTC), acidez e pH, cujos resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Troca catiônica/pH/acidez de argilas nacionais e estrangeiras.

Amostra	*CTC (meq/100 g)	Acidez**	pH
São Pedro	5,8	0,15	7,1
Grotão do Angico	5,1	0,15	7,1
Boa Vista	6,1	0,30	6,9
Terra Branca	15,3	ND	9,4
Tonsil	ND	ND	5,3
Taubaté	ND	ND	9,0

\*Anexo B (Método de determinação da CTC)

\*\*ml de NaOH 0,1N (2 g de argila são desfeitas em 100 g de H<sub>2</sub>O e tituladas com NaOH 0,1N usando fenolftaleína)

ND - Não determinado

Segundo a bibliografia consultada (15), a CTC dos minerais da série atapulgita/sepiolita está entre 20 e 30 meq/100g; no entanto, os valores encontrados para as atapulgitas estudadas são inferiores (5 a 15meq/100g), e talvez isto possa ser atribuído à presença de minerais do grupo da caulinita.

O pH encontrando para as atapulgitas estudadas foi próximo a 7,0 excetuando-se a de Terra Branca, que apresentou um valor de pH de 9,4 atribuído à presença de calcita na amostra. O pH de 5,3 encontrado para o Tonsil é uma das indicações de que se trata de uma argila ativada com ácidos (13).

#### f) Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

A mineralogia foi completada através de microscopia eletrônica de transmissão, onde foi confirmada a presença da atapulgita, pela sua estrutura ripiforme (Figuras 11, 12, 13 e 14).

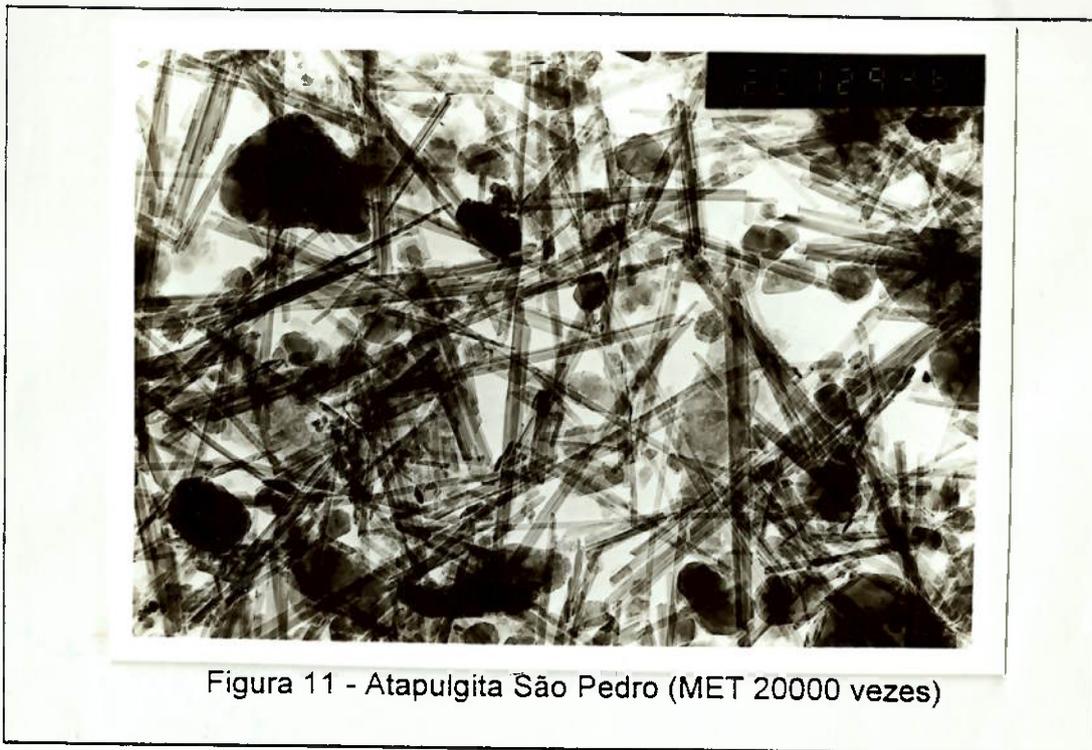


Figura 11 - Atapulgita São Pedro (MET 20000 vezes)

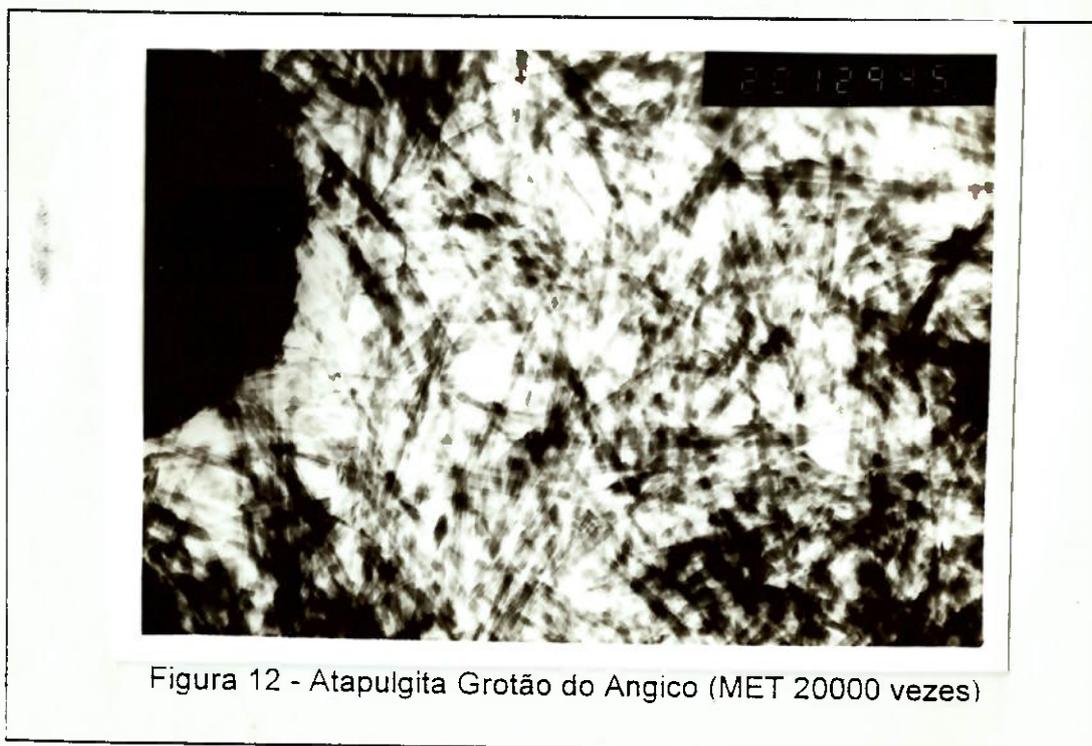


Figura 12 - Atapulgita Grotão do Angico (MET 20000 vezes)

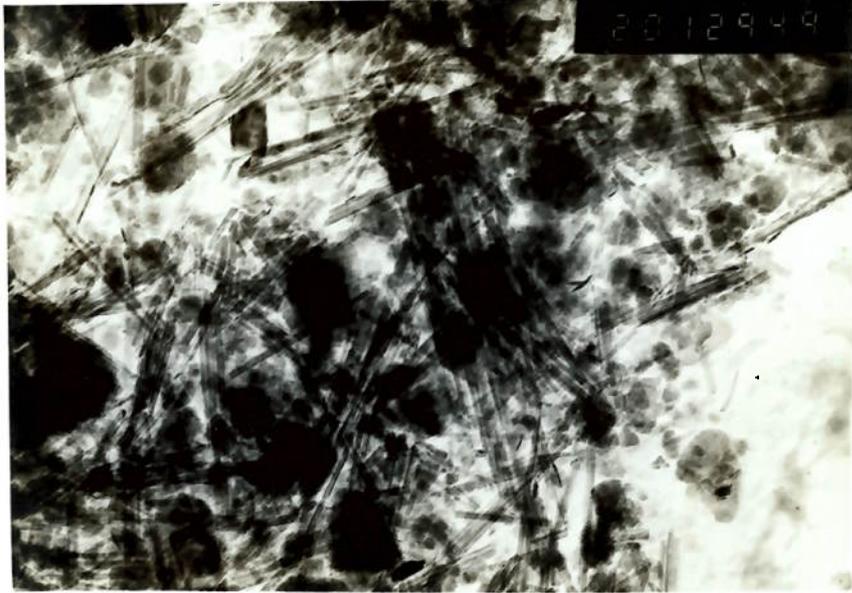


Figura 13 - Atapulgita Boa Vista (MET 20000 vezes)

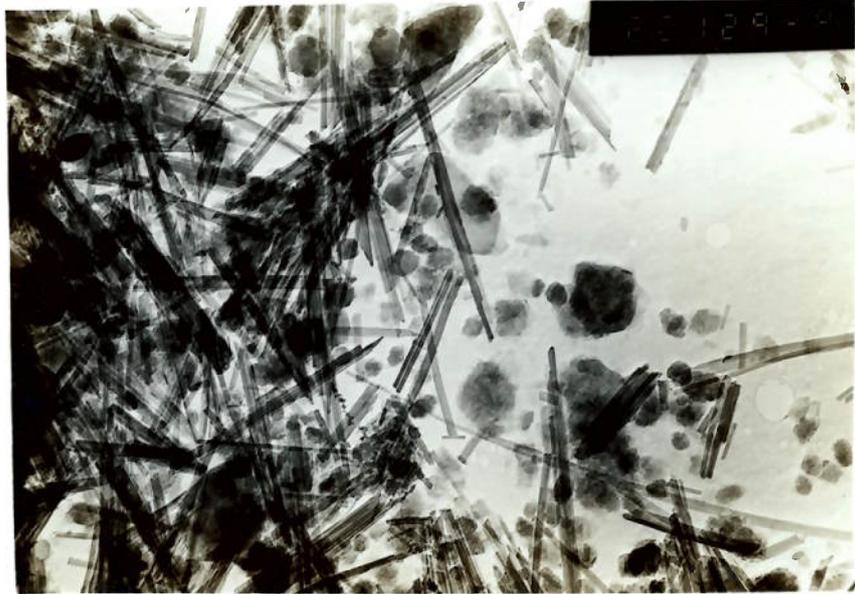


Figura 14 - Atapulgita Terra Branca (MET 20000 vezes)

### g) Análise Química

Foram realizadas análises químicas de cada uma das amostras brutas (Tabela 8), constatando-se que a sua composição química aproxima-se dos valores registrados na literatura para a atapulgita(2). A única discrepância é para a amostra Terra Branca, que possui uma quantidade elevada de calcita (17%).

Tabela 8 - Análise química da amostra global ("Head Sample") em base seca.

Atapulgita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P.F.*	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
São Pedro	4,88	0,10	5,20	0,05	1,41	60,28	12,61	0,86	14,91	4,78
Grotão do Angico	5,82	0,14	5,83	0,03	1,14	65,31	9,77	0,85	10,35	6,68
Boa Vista	8,10	0,13	4,51	0,06	2,52	54,50	13,75	0,62	9,49	3,96
Terra Branca	3,50	17,42	3,39	0,05	1,46	42,48	8,18	0,71	20,27	5,19

\* Perda ao Fogo

### 4.3. - Ensaio de Laboratório para uso como Fluido de Perfuração (28)

#### 4.3.1-Viscosidade Aparente

A partir dos dados de caracterização mineralógica, ficou comprovado que as quatro amostras estudadas são de atapulgita. Esta, para ser utilizada em fluido de perfuração na plataforma continental, deverá atender às seguintes especificações, Norma PETROBRÁS (N-1969, Anexo C):

. Viscosidade aparente (cP):	15 (mínimo),
. Teor de quartzo (% peso):	8 (máximo),
. Resíduo na peneira 0,075mm (% peso):	8 (máximo),
. Umidade (%):	16 (máximo).

Os estudos para fluido de perfuração se ativeram às especificações de viscosidade aparente e teor de quartzo, já que em todos os ensaios foram utilizadas amostras atendendo às especificações de resíduo (granulometria) e umidade. Dessa forma, o presente estudo foi desenvolvido segundo as linhas:

- . Amostra moída;
- . Amostra classificada;
- . Amostra ativada; e
- . Amostra extrudada.

Todos os ensaios de viscosidade foram realizados seguindo os procedimentos constantes na Norma PETROBRÁS (N-1967, Anexo C).

#### a) Amostra Moída

Foram determinadas as viscosidades aparentes das quatro amostras, usando-se 34,6g de atapulgita natural, moída a seco abaixo de 0,074mm. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Viscosidade aparente da atapulgita natural moída abaixo de 0,074mm.

Amostra	Viscosidade Aparente (cP)
São Pedro	6,0
Grotão do Angico	4,5
Boa Vista	3,0
Terra Branca	4,5

Pelos resultados obtidos, constatou-se que nenhuma das amostras estudadas, nas condições ensaiadas, atingiu o limite mínimo de viscosidade

(15 cP) para fluido de perfuração. Uma das razões para a baixa viscosidade obtida pode ser atribuída ao alto teor de quartzo detectado na caracterização mineralógica (Tabela 6).

b) Amostra Classificada

Os estudos de caracterização mostraram que o teor de quartzo diminui com a granulometria. Desta forma, as amostras utilizadas nesses ensaios foram pré-hidratadas/escrubadas/classificadas abaixo de 0,074mm (200 malhas), de acordo com o fluxograma da Figura 15.

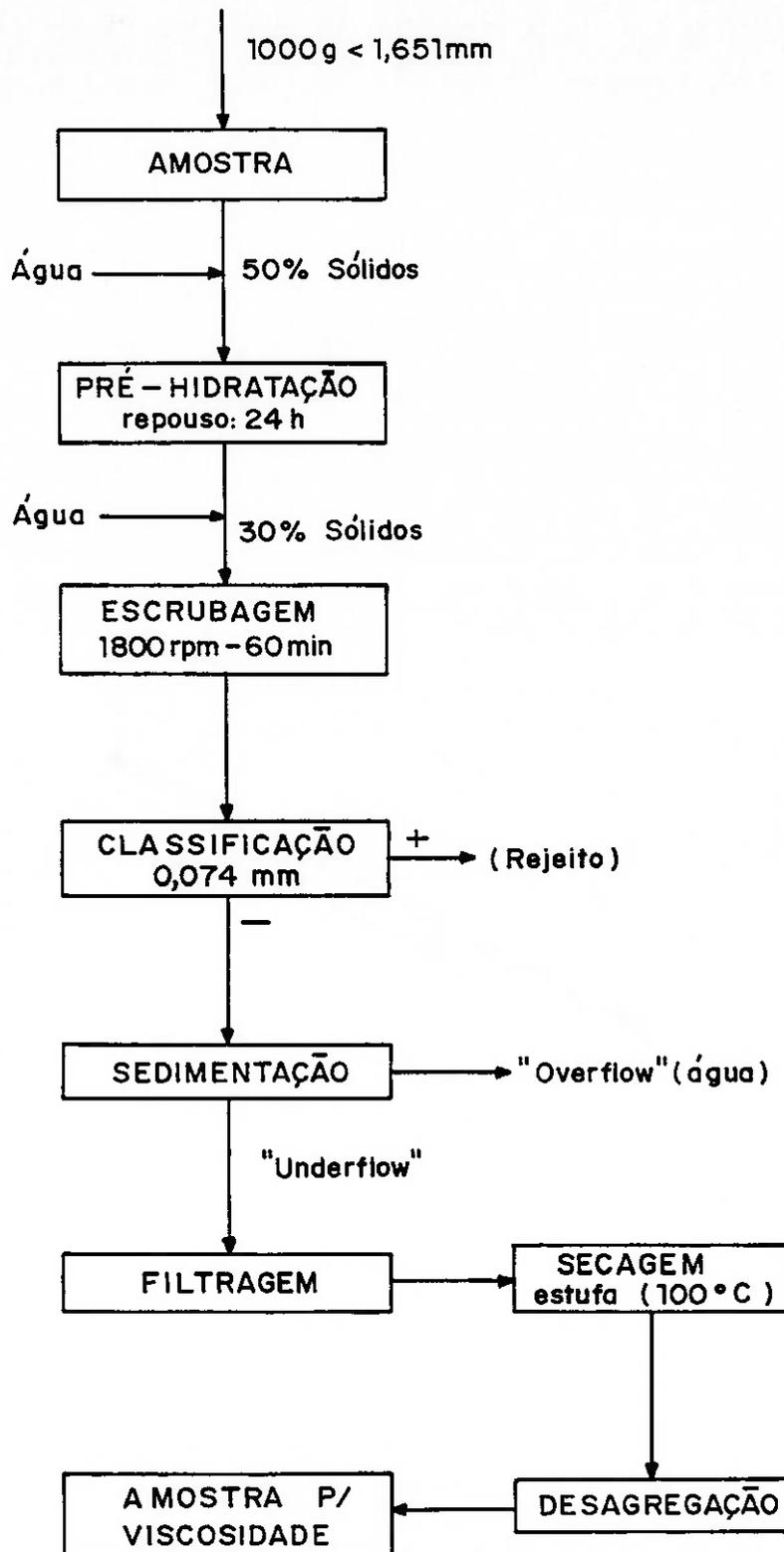


FIG. 15 — FLUXOGRAMA UTILIZADO PARA DIMINUIR O TEOR QUARTZO NA ATAPULGITA

Foram determinadas as viscosidades aparentes das quatro amostras, usando-se 34,6g de atapulgita, material classificado abaixo de 0,074mm (200 malhas). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Viscosidade aparente da atapulgita classificado abaixo de 0,074mm.

Amostra	Viscosidade Aparente (cP)
São Pedro	17,0
Grotão do Angico	9,5
Boa Vista	4,5
Terra Branca	7,5

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que somente a atapulgita São Pedro atinge as especificações para fluido de perfuração.

#### c) Amostra Ativada

Como, nos estudos até agora desenvolvidos, apenas a atapulgita São Pedro atingiu as especificações mínimas de viscosidade requerida, decidiu-se por um estudo de ativação, através da adição de MgO e/ou CaO.

Inicialmente foi usada a atapulgita São Pedro para definir a forma de ativação (seca ou úmida), bem como a adição mais efetiva do reagente.

#### Condições dos ensaios:

- . Amostra classificado abaixo de 0,074mm (200 malhas),
- . Ativação a úmido (40% de umidade),
- . Tempo de cura de 72 h,
- . CaO (seco) abaixo de 0,074mm,
- . MgO (seco) abaixo de 0,074mm.

As amostras foram ativadas de acordo com o fluxograma da Figura 16.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11 e Figura 17.

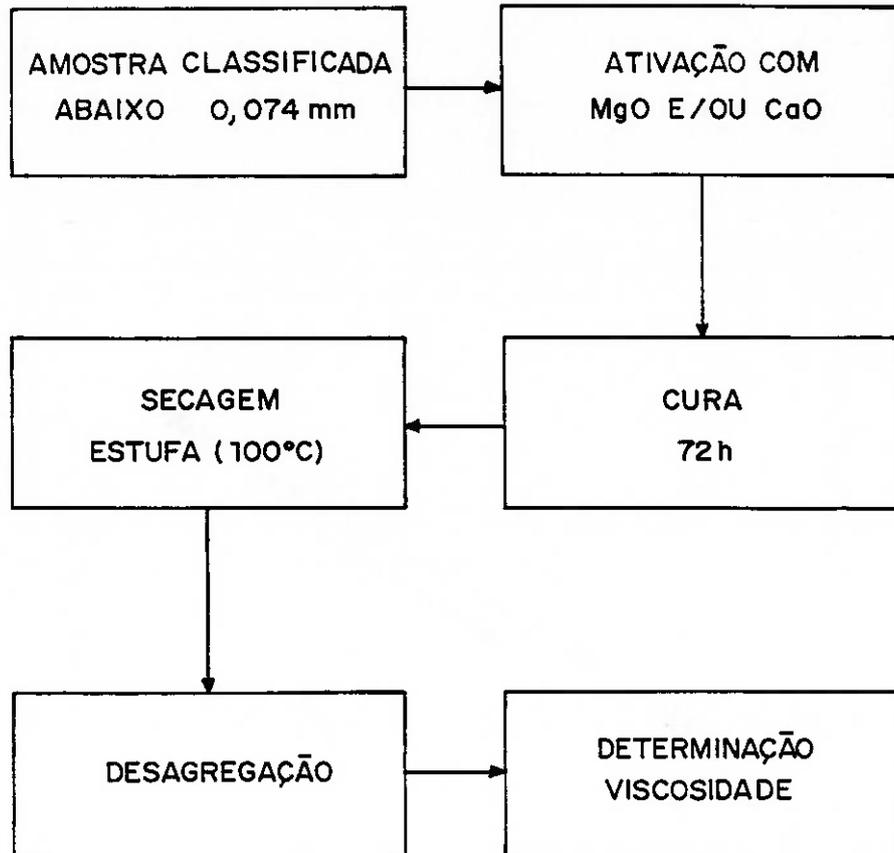


FIG.16 – FLUXOGRAMA UTILIZADO PARA ATIVAÇÃO DA ATAPULGITA

Tabela 11 - Viscosidade aparente da atapulgita São Pedro ativada.

Reagente	Porcentagem (peso)	Tipo Ativação	Viscosidade Aparente (cP)
MgO	0,25	Seco	20,5
	1,0		22,5
	1,5		20,0
	2,0		18,5
	3,0		17,5
	4,0		17,0
MgO	0,25	Úmido	23,0
	1,0		25,5
	1,5		27,0
	2,0		26,0
	3,0		25,5
	4,0		24,5
CaO	0,25	Úmido	18,5
	1,0		17,5
	1,5		16,5
	3,0		14,5
	4,0		13,5
MgO + CaO	0,13 + 0,13	Úmido	19,0
	0,5 + 0,5		21,0
	0,75 + 0,75		22,5
	1,5 + 1,5		22,5
	2,0 + 2,0		24,0

Pelos resultados obtidos, verificou-se que a ativação com MgO e/ou CaO aumenta a viscosidade aparente da atapulgita São Pedro, sendo o melhor resultado com óxido de magnésio, a úmido, e na proporção de 1,5% de MgO, onde a viscosidade aparente aumentou de 17 para 27cP.

Nas melhores condições obtidas na ativação com MgO, foi testado também a ativação da atapulgita São Pedro com a magnésia cáustica calcinada, fornecida pela empresa MAGNESITA com a identificação M30AR, e cujo preço é bem inferior ao óxido de magnésio. Os resultados são apresentados na Tabela 12.

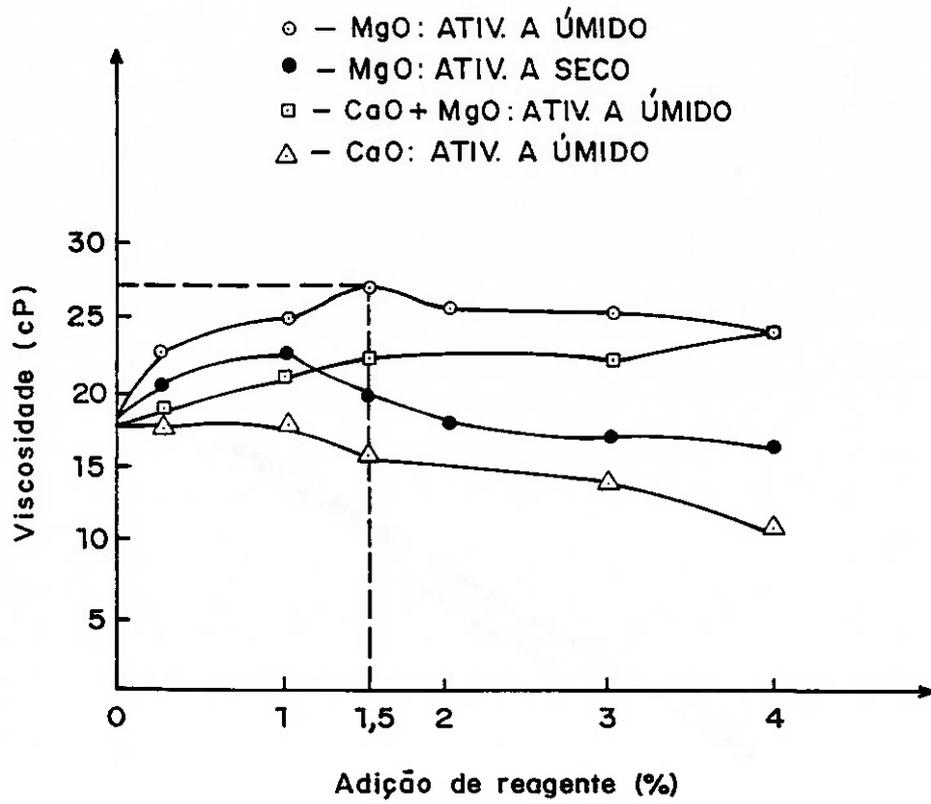


FIG. 17 - INFLUÊNCIA DO MgO / CaO NA VISCOSIDADE APARENTE DA ATAPULGITA SÃO PEDRO

Tabela 12 - Comparação da ativação da atapulgita São Pedro com MgO e M<sub>30AR</sub>.

Amostra	Ativação (1,5% Peso)	Viscosidade Aparente (cP)
São Pedro	MgO	27
São Pedro	M <sub>30AR</sub>	30

Esses resultados mostraram que a ativação com a magnésia cáustica calcinada foi mais efetiva do que com MgO. Em vista disso, os ensaios de ativação com as outras atapulgitas foram realizados com o seu uso. Os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Influência da ativação (M<sub>30AR</sub>) na viscosidade aparente da atapulgita.

% M <sub>30AR</sub>	Grotão do Angico Vap (cP)	Boa Vista Vap (cP)	Terra Branca Vap (cP)
0,25	13,0	5,5	9,0
1,0	16,5	5,5	10,5
1,5	17,0	5,5	10,0
3,0	15,5	5,5	9,5
4,0	14,5	5,0	9,5
*	9,5	4,5	7,5

\* Sem ativação

Constatou-se, pelos resultados obtidos, que a ativação foi efetiva apenas para a atapulgita Grotão do Angico, com o melhor desempenho na proporção de 1,5% de M<sub>30AR</sub>, onde a viscosidade aparente aumentou de 9,5 para 17cP.

#### d) Amostra Extrudada

Foi testada a influência da extrusão na viscosidade aparente em uma das amostras (São Pedro), ativada com MgO. Os resultados obtidos não se mostraram efetivos (Tabela 14). A extrusão foi realizada com amostra úmida e em extrusora tipo macarrão.

Tabela 14- Influência da extrusão na viscosidade aparente da atapulgita de São Pedro.

% MgO	Viscosidade Aparente (cP)	
	sem extrusão	com extrusão
0,25	23,0	19,5
1,0	25,5	25,0
1,5	27,0	25,5
3,0	25,5	20,5
4,0	24,5	20,0

#### 4.3.2-Rendimentos das Amostras

Rendimento de uma argila, para fins de utilização em fluido de perfuração, é definido como o número de metros cúbicos ou barris de lama, com 15cP de viscosidade aparente, que podem ser preparados com 1 t de argila.

Das quatro ocorrências estudadas, conseguiu-se viscosidade aparente, dentro dos limites mínimos para fluido de perfuração (15cP), apenas com as atapulgitas São Pedro e Grotão do Angico. A São Pedro acusou viscosidade aparente superior a 15cP, tanto no material natural, classificado abaixo de 0,074mm (200 malhas), como no material ativado. A Grotão do Angico acusou viscosidade aparente superior a 15cP somente no material ativado.

A seguir foi determinado o rendimento dessas atapulgitas, utilizando-se a fórmula (15):

$$R = \frac{82,3}{C} + 0,3 \quad \text{onde } R = \text{rendimento (m}^3/\text{t) e}$$

C= % peso de argila, com 15 cP de viscosidade aparente.

A partir dos resultados constantes na Tabela 15, construiu-se um gráfico (% peso de argila versus viscosidade aparente). Entrando-se com o valor de 15cP, obtém-se o C correspondente para cada uma das amostras (Figura 18). Utilizando-se a fórmula anterior são determinados os rendimentos de cada uma das amostras

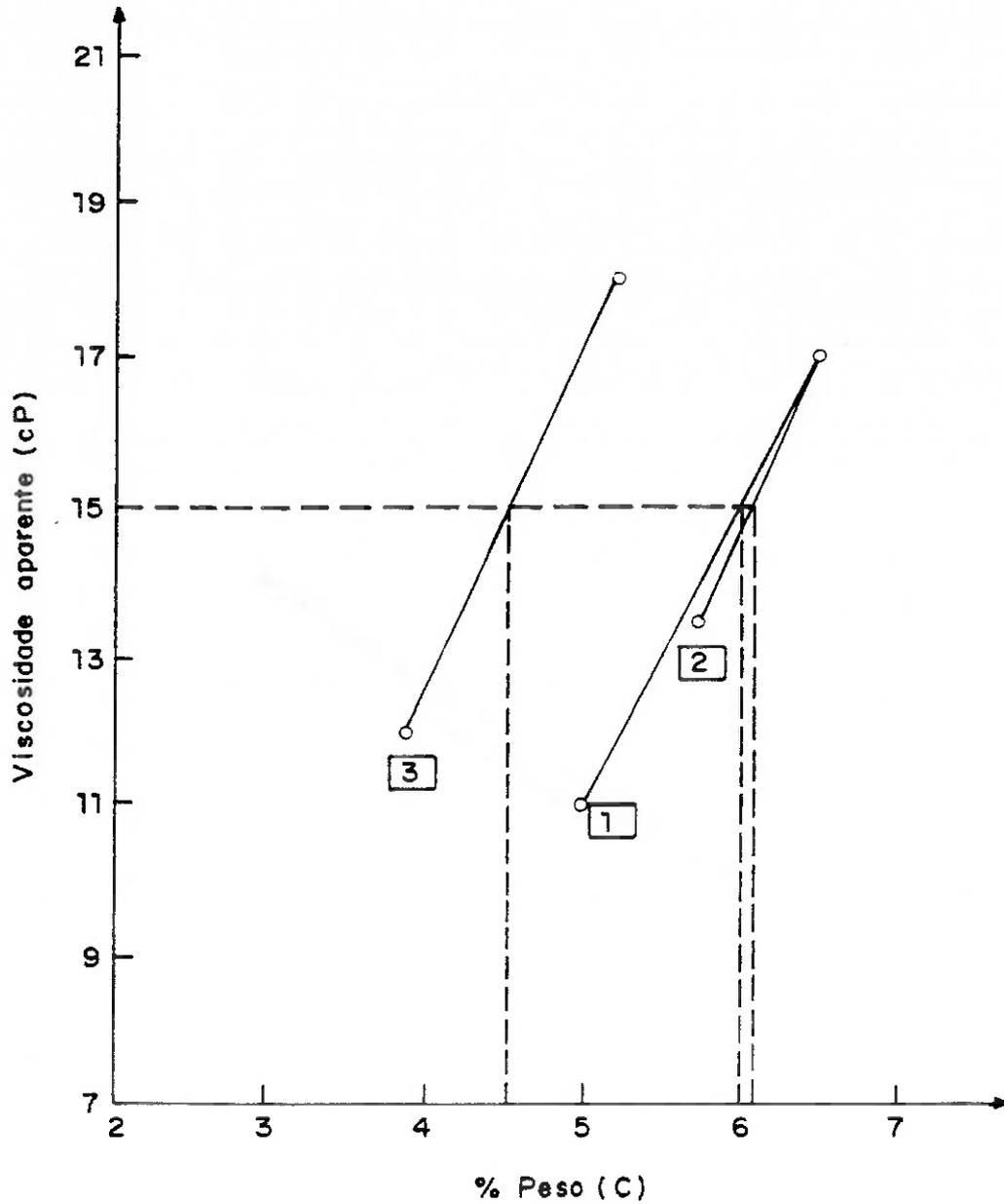


FIG. 18 - (%) PESO X VISCOSIDADE APARENTE

- 1 Grotão Angico ativado com 1,5%  $M_{30AR}$
- 2 São Pedro sem ativação
- 3 São Pedro ativado com 1,5%  $M_{30AR}$

(Tabela 15). Os resultados obtidos, de acordo com a literatura, enquadram as argilas como de alto rendimento ( $R > 12,5 \text{ m}^3/\text{t}$ ).

Tabela 15-Viscosidade aparente e rendimento das amostras nas diferentes concentrações em peso.

Amostra	Massa (g)	Peso (%)	Viscosidade Aparente (cP)	Rendimento ( $\text{m}^3/\text{t}$ )
Grotão do Angico 1,5% M <sub>30</sub> AR	26,0	5,0	11,0	14,0
	34,6	6,5	17,0	
São Pedro sem ativação	30,0	5,7	13,5	13,8
	34,6	6,5	17,0	
São Pedro ativada com 1,5% M <sub>30</sub> AR	20,0	3,9	12,0	18,6
	27,0	5,2	18,0	

#### 4.3.3-Classificação das Amostras

Seguindo as Normas da PETROBRÁS (N-1967 e N-1969), foi verificado em que tipo as atapulgitas se enquadram (Tabela 16).

Tabela 16-Verificação do tipo da atapulgita de acordo com sua viscosidade aparente.

Amostra	Peso (g)	Viscosidade Aparente (cP)	Tipo
Grotão do Angico ativada 1,5% M <sub>30</sub> AR	34,6	17,0	I
	24,0	10,0	
São Pedro sem ativação	34,6	17,0	I
	24,0	9,0	
São Pedro ativada	34,6	30,0	II
	24,0	16,0	

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que:

- Grotão do Angico ativada é do tipo I, porque a viscosidade aparente só atingiu o limite mínimo (15cP), com 34,6g;

- São Pedro sem ativação é do tipo I, pela mesma razão exposta anteriormente; e
- São Pedro ativada é do tipo II, porque atingiu o limite mínimo (15cP) com 24,0g.

#### **4.4. - Ensaios de Laboratório para uso como Descorante de Óleos (29)**

##### **4.4.1-Descoramento de Óleo Mineral**

No país, atualmente, o descoramento de óleo mineral, usado em carter de motores de combustão, é feito com o uso da argila de Taubaté (SP).

É, a seguir, apresentado o fluxograma básico do descoramento de óleo, levantados junto às indústrias brasileiras (Figura 19).

Nesta etapa do trabalho propôs-se estudar a viabilidade técnica de utilização da atapulgita do Piauí, no descoramento de óleo mineral, para atender, principalmente, ao mercado nordestino.

##### **a) Material e Método**

As amostras de óleo mineral usadas nos ensaios (coletadas nas usinas no ponto de descoramento) foram fornecidas pelas empresas USABROL e FLUMINOIL, ambas situadas no município do Rio de Janeiro. Foram também realizados ensaios de descoramento, em escala de bancada, nos laboratórios das empresas PETRONOR e REFIBRÁS ambas de Pernambuco, utilizando amostras de óleos de suas unidades industriais.

Todas as leituras do descoramento dos óleos foram realizadas com o colorímetro tipo HELLIGE, munido de discos com cores na escala ASTM. Teve-se como meta a obtenção de produtos com cor ASTM ( $\leq 4,5$ ), limite este estabelecido pelas Normas da PETROBRÁS.

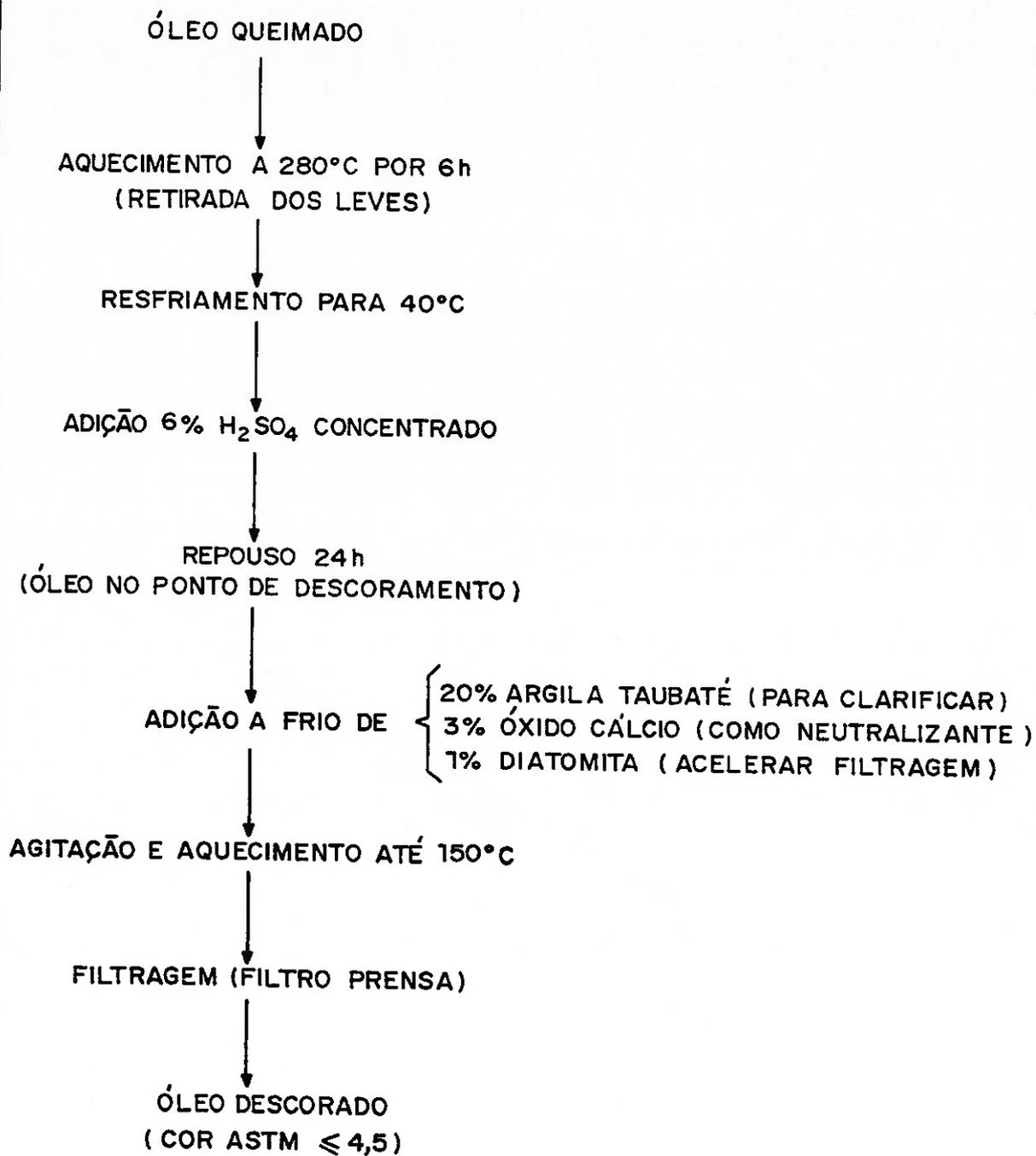


FIG. 19— FLUXOGRAMA DE DESCORAMENTO DE ÓLEO MINERAL

Após uma série de ensaios exploratórios, foram estabelecidas as suas condições básicas:

- Processo - contato;
- Granulometria - atapulgita natural (seca) moída abaixo de 0,074mm (200 malhas);
- Adição de argila ao óleo - a frio;
- Quantidade de argila em relação ao óleo - 20% (peso);
- Quantidade de óxido de cálcio em relação ao óleo - 3% (peso);
- Rotação agitador - 100 rpm (constante);
- Temperatura processo - 150° C;
- Tempo contato - 10 min;
- Filtragem - vácuo (papel Whatman nº 40).

b) Descoramento com Argila Natural

A partir das condições básicas estabelecidas nos ensaios exploratórios, foram realizados ensaios de descoramento com as quatro atapulgitas estudadas, sendo os seus resultados comparados com argila Tonsil e Taubaté (Tabela 17).

Tabela 17 - Resultados do descoramento de óleo mineral com argila.

Argila	Óleo Mineral* (FLUMINOIL) Cor (ASTM)	Óleo Mineral* (USABROL) Cor (ASTM)
Tonsil	2,7	3,5
Taubaté	3,3	2,4
São Pedro	5,0	3,2
Grotão do Angico	4,5	3,2
Boa Vista	3,3	2,4
Terra Branca	3,5	3,0

\* cor original do óleo > 8.

Pelos resultados obtidos concluiu-se que, praticamente, todas as atapulgitas estudadas descoraram os óleos minerais no nível requerido (cor ASTM  $\leq 4,5$ ). Apenas a amostra São Pedro não atingiu essa exigência para óleo FLUMINOIL.

c) Descoramento com Argila Ativada

Dados da literatura motivaram o estudo de ativação térmica das atapulgitas, visando aumentar a área de superfície e, conseqüentemente, o seu poder descorante (1,7).

Utilizando-se o forno de mufra, foram realizados ensaios de ativação térmica com a atapulgita São Pedro, por um período de 2 h, a diferentes temperaturas (200, 300, 400, 500 e 600°C) e, a seguir, medida a área de superfície dos produtos. A temperatura de ativação térmica a 200°C resultou na maior área de superfície (Tabela 18), apesar do aumento não ter sido significativo. Diante dessa constatação, e usando as condições básicas já definidas anteriormente (item a), foram realizados ensaios de descoramento do óleo mineral (USABROL), utilizando as quatro atapulgitas ativadas a 200°C, comparando-se os seus resultados com aqueles sem aquecimento (Tabela 19).

Tabela 18 - Influência da área de superfície com a temperatura de ativação térmica.

Amostra São Pedro	Áreas de Superfície (m <sup>2</sup> /g)
Natural	82
Ativada a 200°C	99
Ativada a 300°C	83
Ativada a 400°C	69
Ativada a 500°C	59
Ativada a 600°C	57

Tabela 19-Influência da ativação térmica (a 200° C) da atapulgita no descoramento de óleo mineral.

Atapulgita	Óleo Mineral Descorado Cor (ASTM)
São Pedro natural	3,2
São Pedro ativada a 200°C	2,7
Grotão do Angico natural	3,2
Grotão do Angico ativada a 200°C	2,9
Boa Vista natural	2,4
Boa Vista ativada a 200°C	2,4
Terra Branca natural	3,0
Terra Branca ativada a 200°C	2,9

Pelos resultados obtidos, concluiu-se que a ativação térmica não apresentou resultados significativos no descoramento do óleo mineral. Dessa forma, é preferível utilizar a atapulgita natural (seca), apenas moída abaixo de 0,074mm (200 malhas).

Dentre as argilas estudadas no laboratório/CETEM, selecionou-se aquela que apresentou melhor desempenho (Boa Vista), para avaliar nos laboratórios das indústrias REFIBRÁS e PETRONOR. Os resultados foram melhores do que os obtidos com a argila Taubaté, como pode ser visto na Tabela 20.

Tabela 20-Resultados no descoramento de óleo mineral (ensaios de laboratório/empresas).

Argila	Óleo Mineral (REFIBRÁS)	Óleo Mineral (PETRONOR)
	Cor (ASTM)	Cor (ASTM)
Boa Vista	3,3	2,8
Taubaté	4,4	3,7

#### 4.4.2-Descoramento de Óleo Vegetal

As refinadoras do país processam diferentes tipos de óleos, tais como soja, milho, algodão, babaçu, girassol, etc., obtendo como produtos óleos comestíveis, manteiga vegetal, gordura, sabão, etc. (Figura 20). No descoramento da maioria

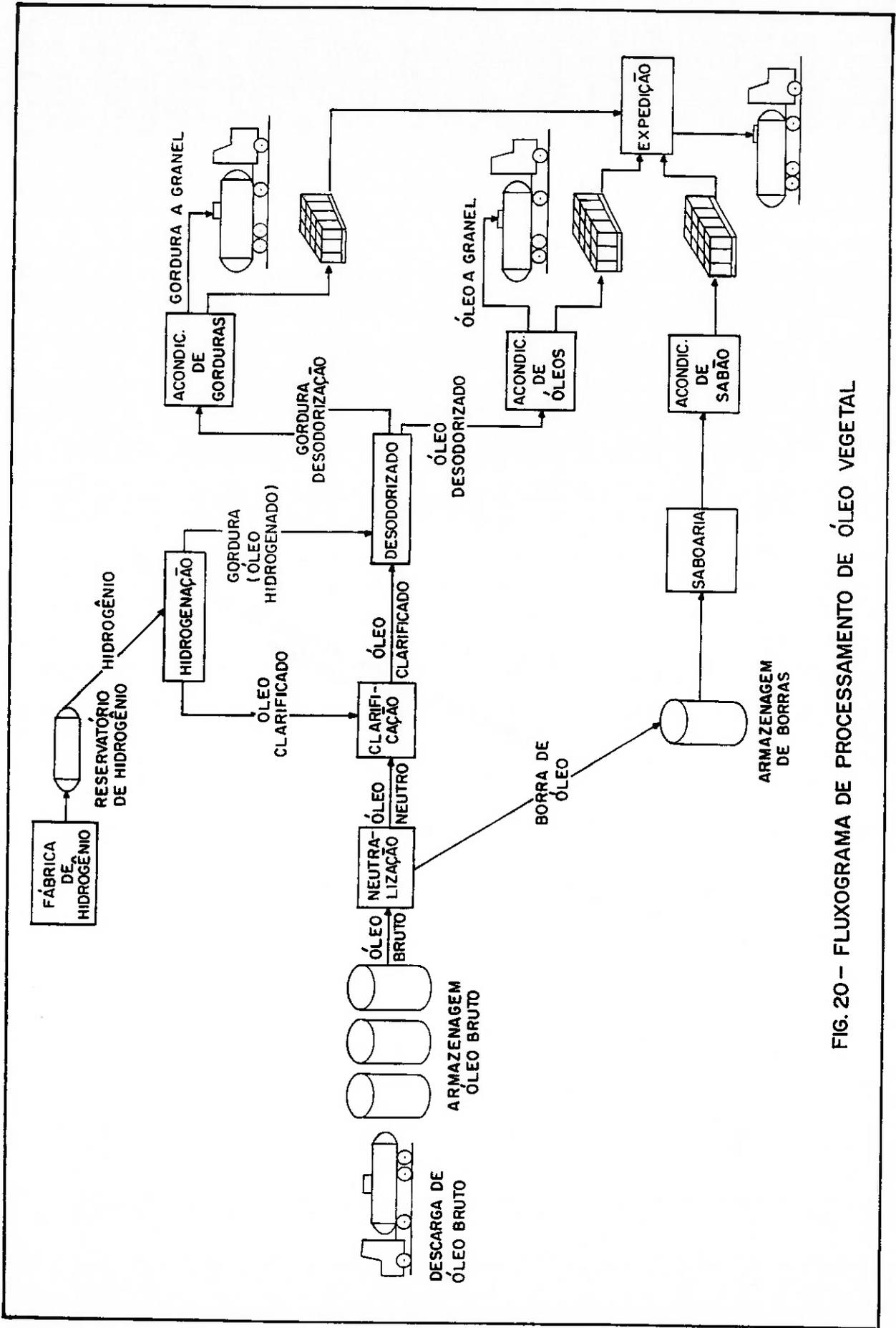


FIG. 20 - FLUXOGRAMA DE PROCESSAMENTO DE ÓLEO VEGETAL

dos óleos vegetais é utilizada a argila Taubaté e, para certos óleos, tais como de milho e algodão, são utilizadas argilas importadas do tipo Tonsil e Fulmont.

Nesta etapa do trabalho propôs-se estudar a viabilidade técnica de utilização de atapulgita no descoramento de óleos vegetais.

#### a) Materiais e Métodos

Foram utilizadas as seguintes amostras de óleos vegetais fornecidas por diferentes empresas: algodão, soja e milho (Refinadora de Óleo Brasil-SP), babaçu (União Fabril Exportadora - RJ), soja (Alimonda Irmãos S/A - PE) e algodão (Siqueira Gurgel S/A Comércio e Indústria - CE e Cooperativa Central dos Produtores de Algodão -COCENTRAL-CE). Nessas duas últimas empresas os ensaios foram realizados, além de bancada, em escala industrial (30).

As leituras do descoramento dos óleos foram realizadas com o Tintômetro com escala Lovibond (três escalas de cores), usando célula de 86 cm<sup>3</sup> de volume.

Os ensaios de descoramento dos óleos vegetais, com o uso de atapulgitas, foram direcionados no sentido de se chegar aos limites de descoramento recomendados pelas refinadoras de óleos (Tabela 21).

Tabela 21- Limites de cores de óleos vegetais descorados (para a maioria das empresas).

Óleo Descorado	Cor (Limite Máximo)	
	Vermelha	Amarela
Milho	3,5	35
Soja	3,5	35
Algodão	6,0	35
Babaçu	2,0	10

Após uma série de ensaios exploratórios, foram estabelecidas as suas condições básicas:

- Processo - contato;
- Granulometria - atapulgita natural (seca) moída abaixo de 0,074mm (200 malhas);
- Adição de argila ao óleo - a frio;
- Quantidade de argila em relação ao óleo - 6% (peso);
- Rotação agitador - 100 rpm (constante);
- Temperatura processo - 110° C;
- Tempo contato - 10 min;
- Filtragem - vácuo (papel Whatman nº 40).

#### b) Descoramento com Argila Natural

A partir das condições básicas estabelecidas nos ensaios exploratórios, foram realizados ensaios de descoramento com as quatro atapulgitas estudadas, sendo os seus resultados comparados com as argilas Tonsil e Taubaté. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 22 e 23.

Analisando os resultados obtidos, constatou-se que:

- i) as atapulgitas relacionadas a seguir descoram os óleos dentro dos limites aceitáveis (ensaios realizados no CETEM): Boa Vista (babaçu, soja e milho); São Pedro (babaçu); Grotão do Angico (babaçu) e Terra Branca (milho);
- ii) três das atapulgitas estudadas apresentaram eficiência de descoramento inferior à Tonsil e Taubaté; no entanto, a Boa Vista apresentou desempenho próximo dessas argilas padrão;
- iii) o óleo de algodão não foi descorado, nos ensaios realizados no CETEM, dentro dos limites aceitáveis, por nenhuma das argilas estudadas, apenas pelo Tonsil.

Foi estudada a influência do aumento da percentagem de atapulgita no descoramento dos óleos vegetais, porém os resultados não foram significativos.

Tabela 22 - Resultados obtidos nos ensaios de descoramento dos óleos de milho e soja.

Tipo de Argila	Cor do Óleo de Milho		Cor do Óleo de Soja	
	Vermelha	Amarela	Vermelha	Amarela
Tonsil	3	20	1	20
Taubaté	3	20	2	25
Boa Vista	3	30	3	30
São Pedro	5	30	7	30
Grotão do Angico	6	35	7	30
Terra Branca	3,5	30	6	30
Cor Original	10	40	7	30
Cor Requerida	≤ 3,5	≤ 35	≤ 3,5	≤ 35

Tabela 23 - Resultados obtidos nos ensaios de descoramento dos óleos de algodão e babaçu.

Tipo de Argila	Cor do Óleo de Algodão		Cor do Óleo de Babaçu	
	Vermelha	Amarela	Vermelha	Amarela
Tonsil	6	30	0,5	5
Taubaté	8	30	0,5	10
Boa Vista	8	30	1	10
São Pedro	10	30	1	10
Grotão do Angico	10	30	2	10
Terra Branca	20	30	3	20
Cor Original	20	30	3	30
Cor Requerida	≤ 6	≤ 35	≤ 2	≤ 10

### c) Descoramento com Argila Ativada

Similarmente ao que foi feito para óleo mineral, estudou-se também o efeito da ativação térmica no descoramento de óleos vegetais. Dessa forma, utilizando-se as condições básicas, já definidas anteriormente (item a), foram realizados ensaios de descoramento de óleos vegetais, utilizando-se quatro atapulgitas

ativadas a 200°C, comparando-se os seus resultados com aquelas sem aquecimento (Tabelas 24 e 25).

Tabela 24 - Influência da ativação térmica (200°C) da atapulgita no descoramento dos óleos de algodão e babaçu.

Tipo de Argila	Cor do Óleo de Algodão		Cor do Óleo de Babaçu	
	Vermelha	Amarela	Vermelha	Amarela
São Pedro natural	10	30	1	10
São Pedro ativada a 200°C	10	30	1,2	7
Grotão do Angico natural	10	30	2	10
Grotão do Angico ativada a 200°C	10	30	1	10
Boa Vista natural	8	30	1	10
Boa Vista ativada a 200°C	8	30	1	10
Terra Branca natural	20	30	3	20
Terra Branca ativada a 200°C	10	30	1,3	15
Cor Requerida	≤ 6	≤ 35	≤ 2	≤ 10

Tabela 25 - Influência da ativação térmica (200°C) da atapulgita no descoramento de óleos de milho e soja.

Tipo de Argila	Cor do Óleo de Milho		Cor do Óleo de Soja	
	Vermelha	Amarela	Vermelha	Amarela
São Pedro natural	5	30	7	30
São Pedro ativada a 200°C	5	30	2,5	30
Grotão do Angico natural	6	35	7	30
Grotão do Angico ativada a 200°C	4	30	3	30
Boa Vista natural	3	30	3	30
Boa Vista ativada a 200°C	4	30	1,4	20
Terra Branca natural	3,5	30	6	30
Terra Branca ativada a 200°C	4	30	3	30
Cor Requerida	≤ 3,5	≤ 35	≤ 3,5	≤ 35

Pelos resultados obtidos, observou-se que a ativação térmica só apresentou resultados significativos no descoramento do óleo de soja. Dessa forma, para os demais óleos estudados, é preferível utilizar a atapulgita natural (seca), apenas moída abaixo de 0,074mm (200 malhas).

Com a atapulgita Boa Vista, que apresentou melhor desempenho no descoloramento de óleos vegetais, foram realizados ensaios nas seguintes empresas: Refinadora de Óleos Brasil (SP) e Alimonda Irmãos S/A (PE) (escala de bancada) e Siqueira Gurgel (CE) e COCENTRAL (CE) (escala industrial). Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 26, 27 e 28.

Tabela 26 - Resultados obtidos no descoloramento de óleo de algodão usando 2% de argila (Refinadora de Óleos Brasil-SP).

Parâmetros	Cor	Acidez (% F.F.A.)*	Sabões (ppm)**
Tipo de Óleo			
Óleo apenas neutralizado	Amarela = 40,0 Vermelha = 12,0 Azul = 2,0	0,15	26,0
Óleo neutralizado e descolorado com atapulgita	Amarela = 40,0 Vermelha = 9,0 Azul = 0,0	0,054	3,5
Óleo neutralizado e descolorado com argila (Taubaté) usada na fábrica	Amarela = 40,0 Vermelha = 8,9 Azul = 0,0	0,047	5,0

Tabela 27 - Resultados obtidos no descoloramento de óleo de algodão usando 0,3% de argila (Alimonda Irmãos S/A-PE).

Parâmetros	Cor	Acidez (% F.F.A.)*	Sabões (ppm)**	Clorofila (ppm)***
Tipo de Óleo				
Óleo apenas neutralizado	Amarela = 35,0 Vermelha = 7,1 Azul = 0,0	0,141	10,3	0,70
Óleo neutralizado e descolorado com atapulgita	Amarela = 35,0 Vermelha = 7,0 Azul = 0,0	0,130	0,0	0,29
Óleo neutralizado e descolorado com argila (Tonsil) usada na fábrica	Amarela = 35,0 Vermelha = 6,0 Azul = 0,0	0,133	0,0	0,16

\* % F.F.A. - % Free Fatty Acids

\*\* o teor limite de sabões (óleo clarificado) é 6 ppm.

\*\*\* o teor limite de clorofila do produto (óleo clarificado) é 0,5ppm.

Tabela 28 - Resultados obtidos em escala industrial no descoramento de óleo de algodão, usando 0,3% e 0,5% de argila na Siqueira Gurgel e COCENTRAL, respectivamente.

Cor	Siqueira Gurgel		COCENTRAL	
	Descoramento c/ atapulgita	Descoramento c/ filtrex	Descoramento c/atapulgita	Descoramento c/bentonita caulinex
Amarela	30,0	30,0	35,0	35,0
Vermelha	7,5	9,0	6,5	8,0
Vermelha *	7,5		10,0	
Amarela*	35,0		35,0	

\* Cor máxima permitida

Obs.: Na Siqueira Gurgel, ao contrário do que ocorreu na COCENTRAL, os óleos neutralizados usados nos ensaios comparativos não foram idênticos. As cores iniciais dos óleos eram: amarela = 30,0 e vermelha = 8,5; amarela = 30,0 e vermelha = 10,0 nos testes com atapulgita e Filtrex, respectivamente.

## 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os estudos de laboratório desenvolvidos com as amostras de São Pedro, Grotão do Angico, Boa Vista e Terra Branca, permitiram os seguintes comentários gerais:

### a) Caracterização Tecnológica

- As quatro amostras estudadas são bastante friáveis e com apenas duas britagens 6,35mm (1/4") e 1,651mm (10 malhas), seguidas de escrubagem, apresentaram 80% (peso) abaixo de 0,074mm (200 malhas);
- Os estudos de caracterização mineralógica mostraram que, de uma maneira geral, todas as amostras apresentaram uma certa homogeneidade e são constituídas, essencialmente, por atapulgita, quartzo e caulinita. Porém, na amostra de Terra Branca constatou-se uma percentagem significativa de 20% de carbonato (calcita);
- Através de uma escrubagem da amostra britada a 1,651mm (10 malhas), seguida de classificação, ficou evidenciado que o teor de quartzo diminuiu com a granulometria. Assim, partindo-se de uma amostra com cerca de 20% de quartzo, foi obtido produto com menos de 5% deste mineral, na fração abaixo de 0,074mm (200 malhas).

### b) Fluido de Perfuração

- Nenhuma das amostras poderá ser usada, no seu estado natural e moída abaixo de 0,074mm (200 malhas), como fluido de perfuração. As baixas viscosidades aparentes obtidas (< 6 cP) podem ser atribuídas ao alto teor de quartzo (> 20%) na amostra global;

- Somente as atapulgitas São Pedro e Grotão do Angico apresentaram resultados promissores para fluidos de perfuração. A São Pedro atingiu a viscosidade aparente mínima (15cP) apenas com uma classificação a 0,074mm (200 malhas). No entanto, a Grotão do Angico só atingiu esse limite mínimo com a ativação da fração abaixo de 0,074mm (200 malhas), através da adição de MgO;
- Os estudos desenvolvidos para aumento da viscosidade aparente mostraram que a ativação a úmido com magnésia cáustica calcinada (M<sub>30</sub>AR), na proporção de 1,5% em peso, foi a mais efetiva;
- As atapulgitas São Pedro e Grotão do Angico foram enquadradas como argilas de alto rendimento (> 12,5m<sup>3</sup>/t).

#### c) Descoramento de Óleo Mineral

- Todas as quatro atapulgitas estudadas, apenas moídas abaixo de 0,074mm (200 malhas), descoraram o óleo mineral no nível requerido (cor ASTM  $\leq$  4,5). A eficiência de descoramento dessas foi comparada com a argila Taubaté, e os resultados foram muito próximos;
- A ativação térmica das atapulgitas não apresentou resultados significativos no descoramento de óleo mineral. Dessa forma, é preferível utilizar a atapulgita natural (seca), apenas moída abaixo de 0,074mm (200 malhas).

#### d) Descoramento de Óleo Vegetal

- Nos ensaios de bancada realizados no CETEM, descoraram os óleos vegetais estudados, dentro dos limites aceitáveis, as atapulgitas a seguir relacionadas: Boa Vista (milho, soja e babaçu); São Pedro (babaçu), Terra Branca (milho) e Grotão do Angico (babaçu);

- Nos ensaios industriais realizados junto às refinadoras COCENTRAL e Siqueira Gurgel, confrontando a atapulgita Boa Vista com a bentonita Caulinex e o produto denominado Filtrex, para o descoramento de óleo de algodão, os resultados foram satisfatórios e a Boa Vista apresentou desempenho superior a esses produtos. Ressalte-se, no entanto, que o nível de exigência dessas empresas, quanto à cor final dos óleos, é menos rigoroso do que o mencionado nos estudos de bancada realizados no CETEM;
- Dentre as atapulgitas estudadas, a Boa Vista apresentou desempenho igual e por vezes superior à Taubaté, no descoramento de todos os óleos estudados. Quanto à Tonsil, a Boa Vista apresentou resultados muito próximos, ficando apenas ligeiramente inferior no descoramento de óleo de algodão;
- Nos ensaios realizados junto às indústrias Refinadora de Óleos Brasil e Alimonda Irmãos, para descoramento de óleo de algodão, são realizados controle tais como níveis de sabões, ácidos graxos e clorofila, não considerados nos estudos do CETEM. No rebaixamento do nível dessas impurezas, a atapulgita Boa Vista apresentou o mesmo desempenho da Tonsil e Taubaté;
- A ativação térmica só apresentou resultados significativos no descoramento de óleo de soja.

Nas figuras 21 e 22 são apresentados os fluxogramas preliminares para o processamento das atapulgitas para fluido de perfuração e descoramento de óleo minerais e vegetais.

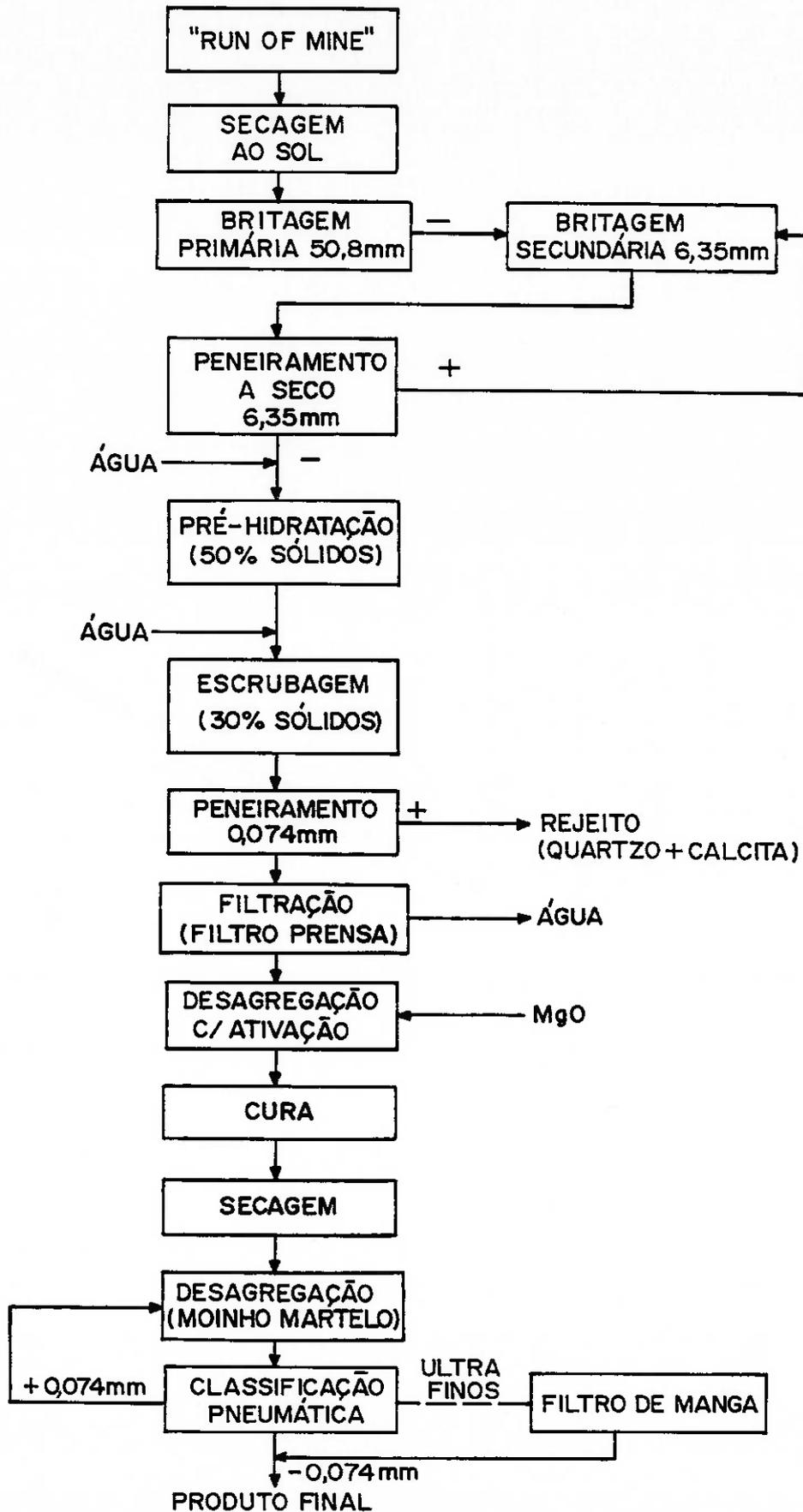


FIG. 21-FLUXOGRAMA PRELIMINAR PARA PROCESSAMENTO DA ATAPULGITA PARA FLUIDO DE PERFURAÇÃO

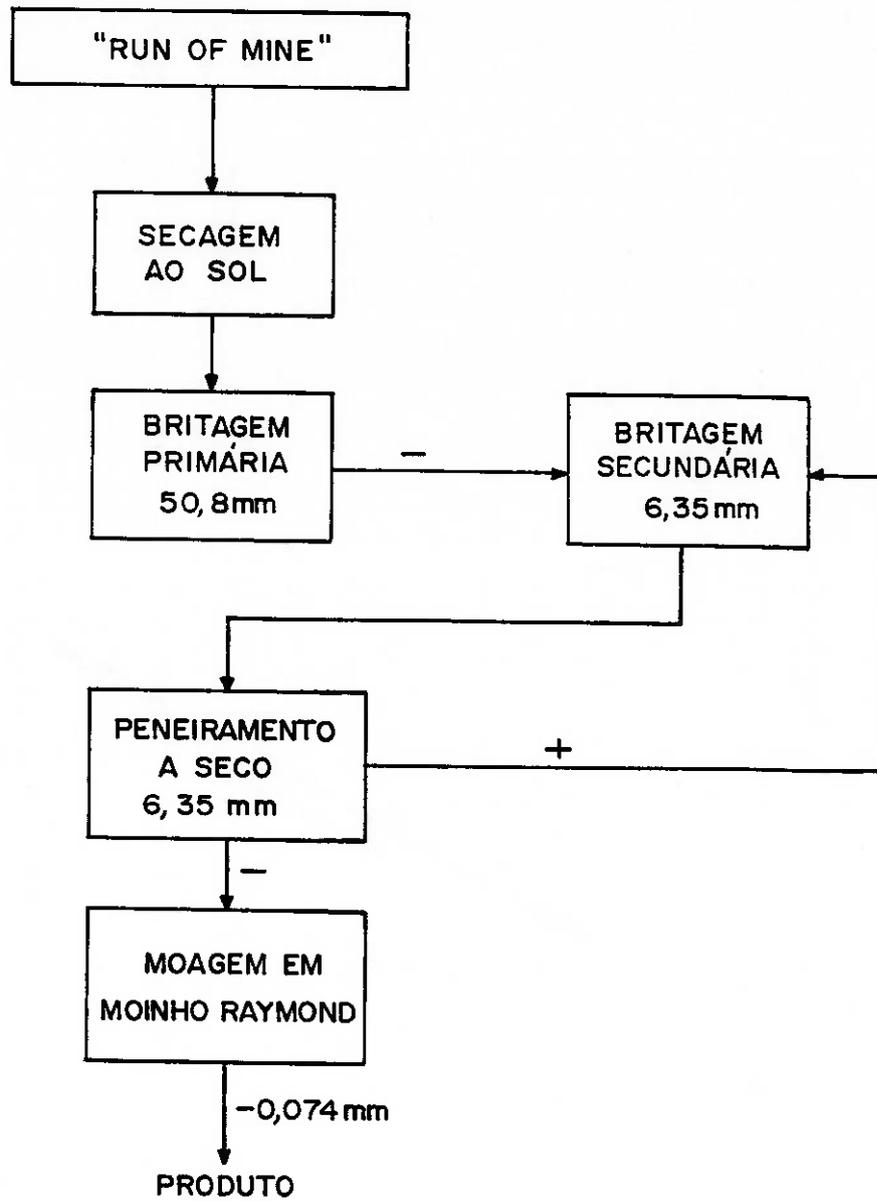


FIG.22 - FLUXOGRAMA PRELIMINAR PARA PROCESSAMENTO DA ATAPULGITA PARA DESCORAMENTO DE ÓLEO

## 6. CONCLUSÕES

Segundo os ensaios realizados concluiu-se:

- as atapulgitas Grotão do Angico e São Pedro apresentaram resultados promissores para utilização como fluido de perfuração;
- todas as quatro atapulgitas estudadas descoraram o óleo mineral no nível requerido;
- as seguintes atapulgitas descoraram os óleos vegetais estudados:

Boa Vista: milho, soja e babaçu

São Pedro: babaçu

Terra Branca: milho

Grotão do Angico: babaçu.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01) SOUZA SANTOS, P., SOUZA SANTOS H. Ocorrências brasileiras de argilas contendo argilo-minerais do grupo das hormitas (palygorskita-atapulgita-sepiolita). Cerâmica, São Paulo, v. 30. n. 179, p. 319-36, nov. 1984.
- 02) HUGGINS, C. W., DENNY, M.V., SHELL, H.R. Properties of palygorskite an asbestiform mineral. Washington, Bureau of Mines, 1962. (Report of Investigations, 6071).
- 03) FRÓES DE ABREU, S. Recursos Minerais do Brasil. São Paulo: Edgard Blucher, 1973. v. 1, p. 104-195.
- 04) BEZERRA, A.A. & CAVALCANTI, V.M.M. Depósito de Atapulgita de Nova Guadalupe-Pi. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 34, Goiânia, Out. 1986. Anais - v.5, p. 2270-82.
- 05) MURRAY, H. H. Clay. In: Industrial Minerals and Rocks. 4ed. New York: AIME, 1975. p. 519-585.
- 06) ALMEIDA, S.L.M., NETO, J.P. Atapulgita do Piauí para a Indústria Farmacêutica. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 15., São Lourenço, Set. 1992.
- 07) HADEN JUNIOR, W.L., SHWINT, I.A. Attapulgite its properties and applications. Industrial and Engineering Chemistry, Washington; Easton, Pa., v. 59, n. 9, p. 59-69. Sept. 1967.
- 08) AMPIAN, S.G. Clays. Washington, D.C. United States, Bureau of Mines, Jul. 1979. p. 1-16 (Mineral Commodity Profiles).
- 09) RAY, G.R., DARLEY, H.C. H., ROGERS, W.F. Composition and properties of oil well drilling fluids. 4 ed. Gulf Publishing Company, Houston, Texas, p. 542-544, 1980.
- 10) PETROBRÁS. Ensaio de atapulgita (método), N-1967, agosto/84; atapulgita para fluido de perfuração (especificação), N-1969, agosto/84.
- 11) UNITED STATES, Patent Office n. 3220947, nov. 1965.
- 12) STOURDZÉ, Y.E. As argilas descorantes e sua ativação. Rio de Janeiro. Instituto Nacional de Tecnologia - INT, 1941.
- 13) SOUZA SANTOS, P., SCOTT, W., LUTZ, B.E., SOUZA SANTOS, H., MELLO, J.L.A. Características físico-químicas e tecnológicas de argilas descorantes nacionais e estrangeiras. Anais da Assoc. Bras. de Quim., v. 18, 1959.
- 14) SARTÓRIO, L. Argilas brasileiras para descoramento de óleos. Cerâmica, São Paulo, v. 15, n. 60, p. 282-91, out. 1969.

- 15) SOUZA SANTOS, P. Tecnologia de argilas. São Paulo. Edgard Blucher Ltda, 1975. v.2, aplicação, p. 608-30 e 650-86.
- 16) ZANDONADI, A.R., FERREIRA, H.C., SOUZA SANTOS, P. Argilas montmoriloníticas brasileiras como agentes descorantes de óleos vegetais e minerais. São Paulo, 1975. (Publicação n. 1045/IPT).
- 17) CHAHI, A., DUPLAY, J., LUCAS J. Analyses of Palygorkites and Associated Clays from the JBEL RHASSOUL (MOROCCO): Chemical Characteristics and Origin of Formation - Clay and clay minerals. v. 41, n. 4, p. 401-411, 1993.
- 18) ALMEIDA, S.L.M., LUZ, A.B. Estudos tecnológicos para aproveitamento de atapulgita de Guadalupe-PI: (1ª Fase). Relatório de Projeto. Rio de Janeiro. CETEM, 1986. (RP-01/86).
- 19) HAAS, C.Y. Attapulgite clays for industrial minerals markets. Industrial Minerals, Dec., 1972.
- 20) MINERALS YEARBOOK, Washington: Bureau of Mines 1989. v.1, v.2 e v.3.
- 21) CLARKE, G.M. Special clays. Industrial Minerals, Sept. 1985.
- 22) RUSSEL A. Speciality clays. Market niches taken by unique properties. Industrial Minerals, Jun. 1991.
- 23) O'DRISCOLL, M. European cat litter - absorbing market growth. Industrial Minerals, Aug. 1992.
- 24) SANTARÉN, J. European market developments for absorbent clays. Industrial Minerals, Jan. 1993.
- 25) BENTONITE, Sepiolite, Attapulgite, etc. - Swelling markets for active clays. Industrial Minerals, Mar. 1978.
- 26) MINERAL COMMODITY SUMMARIES. Bureau of Mines, 1992.
- 27) ATAPULGITE: Prices. Industrial Minerals, Mar. 1994.
- 28) ALMEIDA, S.L.M., LUZ, A.B. Processamento de atapulgita do Piauí como fluido de perfuração: In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 3, Rio de Janeiro, Out. 1986.
- 29) ALMEIDA, S.L.M., LUZ, A.B., RAMOS, L.T. Atapulgita do Piauí no Descoramento de Óleos Vegetais e Minerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 32, Natal, Abr. 1988.
- 30) ALMEIDA, S.L.M., LUZ, A.B., RAMOS, L.T.S. Estudos tecnológicos para aproveitamento da atapulgita de Guadalupe-PI:(2ª Fase). Relatório de Projeto. Rio de Janeiro. CETEM, 1988. (RP-07/88).

**ANEXOS**

**ANEXO A**  
**RESULTADOS DE ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**



1  
1

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X  
RESULTADOS DE ANÁLISE

Nº de Campo	Nº de Lab.	Minerais Identificados
São Pedro	ZBQ - 610	Attapulgita, quartzo, mineral do grupo da caulinita, illita.
Grotão - Angico	ZBQ - 611	Attapulgita, quartzo, mineral do grupo da caulinita. (traços).
Boa Vista	ZBQ - 612	Attapulgita, quartzo (traços), mineral do grupo da caulinita (muito pouco), illita (muito pouco), esmectita (traços).
Terra Branca	ZBQ - 613	Calcita, attapulgita, quartzo, illita (muito pouco), mineral do grupo da caulinita (traços), esmectita (traços).

Observações :

Para uma identificação mineralógica mais detalhada, foi analisada tanto a amostra global como a fração fina. Esta foi obtida por separação em meio aquoso, após deixar a suspensão em repouso durante duas horas e meia.

**ANEXO B**  
**DETERMINAÇÃO DE ÍONS INTERCAMBIÁVEIS**

## DETERMINAÇÃO DE ÍONS INTERCAMBIÁVEIS

(Capacidade de Troca de Cátions - CTC)

Referência: CENPES

- 01) Pesar aproximadamente 40g de amostra de argila.
- 02) Colocar a amostra em um becher de 1000 ml.
- 03) Adicionar 300 ml de água deionizada.
- 04) Agitar com o auxílio de um agitador magnético durante 5 min.
- 05) Adicionar ácido clorídrico concentrado até  $\text{pH} = 4,0$ .
  - a) adicionar lentamente o ácido clorídrico para evitar efervescência no becher, caso esta ocorra, adicionar álcool etílico lentamente até redução da efervescência.
  - b) evitar  $\text{pH} < 4,0$ , caso isto ocorra elevar o  $\text{pH} = 4,0$  com  $\text{NH}_4\text{OH}$
  - c) quando houver argila sobrenadante de aparência escura retirá-la para outro recipiente.
- 06) Colocar o becher em banho-maria por 30 min para acelerar o ataque.
- 07) Filtrar após total eliminação dos carbonatos (término da efervescência).
- 08) Lavar bem a amostra com água deionizada.
- 09) Colocar a amostra em vidro de relógio espalhando-a bem.
- 10) Secar de 50 à 60°C.
- 11) Preparar uma solução de acetato de amônio 77,0800g — 1 l com água deionizada em balão volumétrico.
- 12) Pesar 0,5g (em duplicata) da argila seca. Anotar a massa (m).
- 13) Transferir para um tubo de centrífuga.
- 14) Adicionar ao tubo de centrífuga com amostra 20ml da solução de acetato de amônio com auxílio de bureta.
- 15) Agitar cuidadosamente.
- 16) Centrifugar com velocidade  $> 4662 \text{ rpm}/20 \text{ min}$ .

- 17) Recolher o sobrenadante com auxílio de uma pipeta, transferindo-se para balão de polietileno de 100ml.
- 18) Adicionar nova alíquota de 20ml de solução de acetato de amônio ao tubo de centrifuga.
- 19) Agitar cuidadosamente.
- 20) Centrifugar com a velocidade > 4662rpm/20 min.
- 21) Repetir o item 17.
- 22) Repetir o item 14 adicionado 10ml de solução de acetato de amônio.
- 23) repetir os itens 16 e 17.
- 24) Completar o balão com solução de acetato de amônio e homogeneizar.
- 25) Dosar por espectrofotometria de absorção atômica: Na, K, Ca e Mg na solução do item 24.

**ANEXO C**  
**ATAPULGITA PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO**  
**(NORMAS PETROBRÁS 1967 E 1969)**

## ENSAIO DE ATAPULGITA (método)

N-1967

Ago/84

### 1. OBJETIVO

Esta norma fixa o modo pelo qual devem ser verificados os requisitos a que deve obedecer a Atapulgita, objeto da norma N-1969.

### 2. NORMAS A CONSULTAR

#### 2.1. Da PETROBRÁS

N-1969 - Atapulgita para Fluidos de Perfuração.

#### 2.2. Da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas)

EB-22 - Peneiras para Ensaio.

#### 2.3. Do API (American Petroleum Institute)

RP-13 - Recommended Practice for Standard procedure for Testing Drilling Fluids.

### 3. APARELHAGEM E REAGENTES

3.1. Balança com sensibilidade de 0,01 g.

3.2. Misturador Hamilton Beach, modelo 936, com respectivo copo, ou similar. A velocidade do eixo do misturador deve ser situar na faixa de 16.000 a 18.000 rpm, sem carga.

3.3. Regulardor de voltagem para manter a tensão no misturador dentro de  $\pm 5\%$  do valor nominal.

3.4. Viscosímetro Fann V-G meter, modelo 35-A, devidamente calibrado.

3.5. Estufa que forneça a temperatura de  $105 \pm 5^\circ \text{C}$ .

3.6. Peneira ABNT de abertura nominal 0,075 mm (U.S. Standard n° 200), com diâmetro de 7,62cm e distância do topo à tela de 6,35 cm.

3.7. Cloreto de sódio p.a. ou de comportamento idêntico ao p.a., nas condições do ensaio.

#### 4. PROCEDIMENTO

##### 4.1. Preparo das Suspensões e Determinações da Viscosidade Aparente

4.1.1. - Preparo da suspensão para o tipo I.

Dissolver 200g de NaCl em 500 ml de água destilada ou desmineralizada, obtendo assim uma solução saturada. Filtrar através de papel Whatman n° 4, ou equivalente. Medir 420 ml e transferi-los para o copo do agitador. Adicionar 34,6g de atapulgita do tipo I, mantendo o misturador em velocidade baixa durante esta operação. Agitar a suspensão durante 20 minutos em velocidade alta. Após 2 minutos de agitação, interrompê-la uma única vez, durante 30 segundos, no máximo, para remover qualquer material que haja aderido às paredes do copo. Deixar em repouso durante 24 horas, à temperatura ambiente.

4.1.1.1. - Viscosidade aparente para o tipo I

Agitar a suspensão durante 5 minutos em velocidade alta. Transferi-la para o recipiente do viscosímetro e acioná-lo a 600 rpm, durante 1 minuto. Efetuar a leitura. Anotar a viscosidade aparente, em cP, como valor obtido a 600 rpm, dividido por 2.

4.1.2. - Preparo da Suspensão para o Tipo II

Dissolver 200g de NaCl em 500ml de água destilada ou desmineralizada, obtendo assim uma solução saturada. Filtrar através de papel Whatman n° 4, ou equivalente. Medir 420ml e transferi-los para o copo do agitador. Adicionar 24,0g de atapulgita do tipo II, mantendo o misturador em velocidade baixa durante esta operação. Agitar a suspensão durante 20 minutos em velocidade alta. Após 2 minutos de agitação, interrompê-la uma única vez, durante 30 segundo, no máximo, para remover qualquer material que haja aderido às paredes do copo.

4.1.2.1. - Viscosidade Aparente para o Tipo II

Imediatamente após a agitação referida em 4.1.2, transferir a suspensão para o recipiente do viscosímetro. Acioná-lo a 600 rpm durante 1 minuto. Efetuar a leitura. Anotar a viscosidade aparente em cP como o valor obtido dividido por 2.

## 4.2. Granulometria por Via Úmida

- 4.2.1. - Pesar aproximadamente 10g de atapulgita, com precisão de 0,01g.
- 4.2.2. - Agitar em velocidade baixa, no misturador, 350cm<sup>3</sup> de água destilada contendo, 0,2g de tetrafosfato ou metafosfato de sódio. Adicionar, durante a agitação, os 10g de atapulgita. Mudar para velocidade alta e agitar durante 20 minutos.
- 4.2.3. - Deixar a amostra em repouso por duas horas.
- 4.2.4. - Agitar novamente, por 5 minutos, em velocidade alta, e passar a amostra através da peneira 0,075 da ABNT (USS n° 200).
- 4.2.5. - Lavar o material na tela com água à pressão de 68,95 kPa manométrica (10 psig) utilizando um aspergidor, durante dois minutos. Durante a lavagem manter o aspergidor apoiado no aro da peneira, de modo que o jato tenha uma altura constante de 6,35cm.
- 4.2.6. - Transferir o resíduo para uma cápsula de evaporação previamente tarada. Evaporar em banho-maria e secar o resíduo em estufa a 105 ± 5° C por uma hora.
- 4.2.7. - Esfriar, em seguida, em dessecador e pesá-lo com aproximação de 0,01g. A percentagem do resíduo retido na peneira é expressa pela fórmula:

$$\text{Resíduo, \%} = \frac{\text{Peso do resíduo}}{\text{Peso da amostra}} \times 100$$

## 4.3. Umidade

Pesar aproximadamente 10g de atapulgita, com precisão de 0,01g. Secar a amostra, a peso constante, numa estufa à temperatura de 105 ± 5° C. Resfriar a amostra num dessecador, e pesar. A percentagem de umidade será expressa pela fórmula:

$$\text{Umidade, \%} = \left( 1 - \frac{\text{Peso da amostra seca}}{\text{Peso inicial da amostra}} \right) \times 100$$

## 4.4. Teor em Quartzo

O teor em quartzo deve ser determinado por difração de Raios-X.

## ATAPULGITA PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO (especificações)

### 1. OBJETIVO

1.1. Esta Norma fixa as características exigíveis para a qualificação e aceitação de Atapulgita para fluidos de perfuração de poços de petróleo.

1.2. Esta norma estabelece dois tipos de atapulgita.

### 2. NORMAS A CONSULTAR

#### 2.1. Da PETROBRÁS

N-1967 - Ensaio de Atapulgita.

#### 2.2. Da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas)

EB-22 - Peneiras para Ensaio.

### 3. CONDIÇÕES GERAIS

#### 3.1. Embalagem

A Atapulgita deve ser fornecida em sacos de papel "kraft"80 ou em "containers"de 1 tonelada.

Os sacos de papel "kraft"devem ser multifolhados de 4 folhas (3 comuns e 1 impermeabilizada), com as dimensões de 58 x 41, 5 x 9, 0cm, podendo ser valvulados ou costurados. As costuras devem ser duplas com as dobras de fechamento reforçadas. É vedada a utilização de arame em qualquer parte da embalagem. O peso líquido de cada saco deve ser de 25 kg, admitindo-se para esta unidade de embalagem a tolerância de 2% para menos, devendo, todavia, o peso líquido total da partida corresponder a um mínimo de 25 kg por saco.

Os "containers" devem conter um mínimo de 1000 kg de atapulgita e devem ser convenientemente marcados como exigido no item 3.2.1.

### **3.2. Marcação**

3.2.1.- A marcação de cada saco ou "container" deve constar de:

- Atapulgita para fluidos de perfuração;
- N-1969;
- Tipo I ou Tipo II;
- Norma do fabricante;
- Número de lote;
- Peso líquido (kg);
- Número da autorização de fornecimento de material (AFM), quando houver;
- Data de fabricação.

3.2.2. - Outras marcações de interesse do fabricante ou exigências de legislação específica, podem constar, também, da marcação.

3.2.3. - As letras da indicação da embalagem devem ter dimensões que permitam perfeita nitidez e identificação do produto.

### **3.3. Unidade de Compra**

A unidade de compra é o saco de 25kg ou a tonelada.

### **3.4. Local de Recebimento**

O local de recebimento e outras informações especiais devem constar da Autorização de Fornecimento de Material (AFM), quando a compra não for efetuada através de "Supply House" (firmas supridoras de aditivos para fluidos).

## **4. CONDIÇÕES ESPECÍFICAS**

Os requisitos da atapulgita, objeto desta Norma, são os indicados na Tabela. Não se admite a adição de matérias orgânicas na preparação da atapulgita, que deve se apresentar isenta de aglomerados e materiais estranhos.

**Tabela**  
**Requisitos**

Características	Tipo I ou Tipo II	
	mínimo	máximo
Viscosidade aparente, cP (1)	15,0	-
Teor em Quartzo, % em peso	-	8,0
Resíduo na peneira 0,075 da ABNT (2) (USS n° 200), % em peso	-	8,0
Umidade, %	-	16,0

- (1) Valores para concentração da atapulgita de:  
34,6 g/420 ml de solução saturada para o tipo I.  
24,0 g/420 ml de solução saturada para o tipo II.
- (2) A peneira usada deve satisfazer à especificação EB-22 da ABNT.

## 5. INSPEÇÃO E AMOSTRAGEM

### 5.1. Inspeção

O fornecedor ("Supply ou fabricante) é responsável pelo cumprimento de todas as exigências aqui definidas. Cada lote deve ser acompanhado respectivo Certificado de Análise, assinado por técnico credenciado junto ao Conselho Regional de Química - CRQ.

### 5.2. Lote

O lote é formado de atapulgita produzida sob condições idênticas e apresentado para inspeção ao mesmo tempo. O lote é constituído por 15 toneladas de atapulgita.

### 5.3. Amostragem

Para a constatação dos requisitos desta Norma, será formada uma amostra de 10kg, representativa de cada lote, retirando-se 500g de 20 sacos, tomados ao acaso.

No caso do material ser fornecido em "containers", a amostragem deve ser de 700g de material retirado de cada "container", a fim de formar uma amostra média de 10,5kg. As amostras colhidas de "containers" devem ser constituídas de porções da superfície, meio e fundo, utilizando-se amostrador especial.

#### **5.4. Ensaio**

Os ensaios devem ser executados de acordo com os procedimentos descritos na norma N-1967 - Ensaio de Atapulgita.

#### **6. ACEITAÇÃO**

A PETROBRÁS, para aceitar a partida, se reserva o direito de ensaiar o produto para verificação dos requisitos certificados, usando os procedimentos da N-1967 - Ensaio de Atapulgita.

Toda norma é dinâmica, estando sujeita a revisões. Comentários e sugestões para seu aprimoramento devem ser encaminhados à Comissão de Normas Técnicas da PETROBRÁS - CONTEC - RJ.

## LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela 1-	Demanda de atapulgita nos EUA anos 1987 e 1988 (toneladas curtas)	12
Tabela 2-	Produção Mundial de Atapulgita (1989)	13
Tabela 3-	Países Exportadores/Importadores	13
Tabela 4-	Maiores Empresas Produtoras no Mundo (1989)	14
Tabela 5-	Análise granulométrica via úmida das amostras britadas a 1,651mm	24
Tabela 6-	Teor de quartzo na amostra global ("Head Sample") e fração -0,074mm	27
Tabela 7-	Troca catiônica/pH acidez de argilas nacionais e estrangeiras	29
Tabela 8-	Análise química da amostra global ("Head Sample") em base seca	32
Tabela 9-	Viscosidade aparente de atapulgita natural moída abaixo de 0,074mm	33
Tabela 10-	Viscosidade aparente da atapulgita classificada abaixo de 0,074mm	36
Tabela 11-	Viscosidade aparente da atapulgita São Pedro ativada	38
Tabela 12-	Comparação da ativação da atapulgita São Pedro com MgO e M <sub>30</sub> AR	40
Tabela 13-	Influência da ativação (M <sub>30</sub> AR) na viscosidade aparente da atapulgita	40
Tabela 14-	Influência da extrusão na viscosidade aparente da atapulgita São Pedro	41
Tabela 15-	Viscosidade aparente e rendimento das amostras nas diferentes concentrações em peso	43
Tabela 16-	Verificação do tipo da atapulgita de acordo com sua viscosidade aparente	43

	Página
Tabela 17- Resultados do descoramento de óleo mineral com argila	46
Tabela 18- Influência da área de superfície com a temperatura de ativação térmica	47
Tabela 19- Influência da ativação térmica (a 200°C) da atapulgita no descoramento de óleo mineral	48
Tabela 20- Resultados no descoramento de óleo mineral (ensaios de laboratório/empresas)	48
Tabela 21- Limites de cores de óleos vegetais descorados (para a maioria das empresas)	50
Tabela 22- Resultados obtidos nos ensaios de descoramento dos óleos de milho e soja	52
Tabela 23- Resultados obtidos nos ensaios de descoramento dos óleos de algodão e babaçu	52
Tabela 24- Influência da ativação térmica (200°C) da atapulgita no descoramento dos óleos de algodão e babaçu	53
Tabela 25- Influência da ativação térmica (200°C) da atapulgita no descoramento de óleos de milho e soja	53
Tabela 26- Resultados obtidos no descoramento de óleo de algodão usando 2% de argila (Refinadora de Óleos Brasil-SP)	54
Tabela 27- Resultados obtidos no descoramento de óleo de algodão usando 0,3% de argila (Alimonda Irmãos S/A-PE)	54
Tabela 28- Resultados obtidos em escala industrial no descoramento de óleo de algodão, usando 0,3% e 0,5% de argila na Siqueira Gurgel e COCENTRAL, respectivamente.	55

## LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1-	Localização de depósitos e ocorrências de atapulgita no Brasil	9
Figura 2-	Distribuição geográfica dos depósitos mundiais de atapulgita	11
Figura 3-	Terra fuler vendida ou usada pelos produtores domésticos para uso específico nos EUA	16
Figura 4-	Mapa de localização	18
Figura 5-	Coleta de amostra de atapulgita no Grotão do Angico	19
Figura 6-	Ocorrência de atapulgita de Terra Branca	20
Figura 7-	Ocorrência de atapulgita de Boa Vista	21
Figura 8-	Fluxograma utilizado na preparação das quatro amostras de atapulgita	23
Figura 9-	Difratogramas de raios-X da atapulgita Guadalupe-PI: ① Terra Branca; ② Boa Vista; ③ Grotão do Angico; ④ São Pedro	25
Figura 10-	Termogramas das atapulgitas Guadalupe-PI: ① Terra Branca; ② Boa Vista; ③ Grotão do Angico; ④ São Pedro	26
Figura 11-	Atapulgita São Pedro (MET 20.000 vezes)	30
Figura 12-	Atapulgita Grotão do Angico (MET 20.000 vezes)	30
Figura 13-	Atapulgita Boa Vista (MET 20.000 vezes)	31
Figura 14-	Atapulgita Terra Branca (MET 20.000 vezes)	31
Figura 15-	Fluxograma utilizado para diminuir o teor de quartzo na atapulgita	35
Figura 16-	Fluxograma utilizado para ativação da atapulgita	37
Figura 17-	Influência do MgO/CaO na viscosidade aparente da atapulgita São Pedro	39
Figura 18-	% Peso x Viscosidade aparente	42

Figura 19-	Fluxograma de descoramento de óleo mineral	45
Figura 20-	Fluxograma de processamento de óleo vegetal	49
Figura 21-	Fluxograma preliminar para processamento da atapulgita para fluido de perfuração	59
Figura 22-	Fluxograma preliminar para processamento da atapulgita para descoramento de óleo	60