



**AVALIAÇÃO DO DEPÓSITO E DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DAS  
BENTONITAS DE MELO, URUGUAI**

LUIZ GUSTAVO RASERA

Porto Alegre, 2011

**LUIZ GUSTAVO RASERA**

**AVALIAÇÃO DO DEPÓSITO E DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DAS  
BENTONITAS DE MELO, URUGUAI**

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

**Orientadores:**

Prof. Dr. Norberto Dani

Prof. Dr. Milton Luiz Laquintinie Formoso

**Supervisor:**

MSc. Ronaldo Torma Bernardo

Porto Alegre, 2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso “**AVALIAÇÃO DO DEPÓSITO E DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DAS BENTONITAS DE MELO, URUGUAI**”, elaborado por “**LUIZ GUSTAVO RASERA**”, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

**Comissão Examinadora:**

---

Prof. Dr. André Sampaio Mexias

---

Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Norberto Dani pela orientação neste trabalho e por todos os mais de quatro anos de ensinamentos e aprendizado através da realização de projetos de pesquisa na bolsa de iniciação científica, e pela oportunidade de crescimento profissional e intelectual.

Ao Prof. Dr. Milton Luiz Laquintinie Formoso pela co-orientação neste trabalho e exemplo de dedicação à atividade acadêmica, assim como, por todas as suas sugestões e contribuições científicas ao projeto.

Ao MSc. Ronaldo Torma Bernardo pela enorme ajuda nos ensaios de descoramento de óleo e na aquisição das medidas de absorbância por espectroscopia. Assim como, por todos os ensinamentos laboratoriais, conselhos e amizade durante todos esses anos de trabalho no Laboratório de Geoquímica.

Ao Prof. Dr. Celso Camilo Moro, do Departamento de Química Inorgânica, pela atenção e auxílio na metodologia dos ensaios de descoramento de óleo de soja.

Ao Prof. Dr. João Felipe Coimbra Leite Costa, do Departamento de Engenharia de Minas, pelo apoio e sugestões nos assuntos pertinentes às técnicas utilizadas na avaliação de depósitos minerais.

Ao Prof. MSc. Luiz Delfino Teixeira Albarnaz, da Universidade Federal do Pampa, por ceder o banco de dados do depósito de Bañado de Medina.

A todos os colegas de bolsa de iniciação científica e funcionários do Laboratório de Geoquímica pelo companheirismo e amizade, e por terem proporcionado um ambiente de trabalho agradável durante esses anos.

A empresa Solae, por ceder a amostra de óleo de soja degomado utilizada nos ensaios de descoramento.

Finalmente, ao Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, que proporcionou todos os recursos necessários para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Devido às suas propriedades catalíticas e adsorptivas, as argilas bentoníticas ativadas são empregadas industrialmente como catalisadores, suportes catalíticos e adsorventes em indústrias de papel, óleo mineral e alimentos. Entretanto, em termos de consumo, o uso mais importante desse material é na purificação, descoramento e estabilização de óleos vegetais. O presente trabalho tem como objetivo principal a avaliação das propriedades tecnológicas das argilas bentoníticas provenientes de Melo, no Uruguai, através de sua ativação ácida e posterior uso em ensaios de descoramento de óleo vegetal. Dentre os objetivos específicos do projeto destacam-se a caracterização mineralógica e química do argilomineral que compõe a rocha, seu controle químico e estrutural durante o processo de ativação ácida, e a correlação do desempenho do material no descoramento de óleo de soja com suas modificações composicionais após o tratamento ácido. No contexto da avaliação do depósito, etapas preliminares como a análise estatística do banco de dados referente aos testemunhos de sondagem e a modelagem geológica serão de extrema importância para a aplicação dos métodos de cubagem e avaliação dos recursos, essenciais para os estudos de viabilidade técnica e econômica de empreendimentos mineiros. Os resultados referentes à caracterização mineralógica e química do material indicam que o argilomineral presente na bentonita trata-se de uma Ca-montmorilonita. O controle químico e estrutural do material durante o tratamento ácido evidenciou fortes modificações nos sítios octaédricos da esmectita, provocando intensa lixiviação dos cátions estruturais e interfoliares. Os trabalhos referentes à modelagem geológica revelaram um corpo de geometria tabular, com relativa variabilidade na espessura da camada de bentonita em determinados setores do depósito. A avaliação dos recursos através da aplicação de técnicas de interpolação e integração numérica estimou uma reserva com aproximadamente 281.925,00 m<sup>3</sup>, coberta por cerca de 633.789,00 m<sup>3</sup> de capeamento. Os resultados dos ensaios de descoramento de óleo de soja revelaram que o processo de ativação ácida foi responsável por um aumento de cerca de 60-65% da eficiência do material na remoção de impurezas contidas no óleo. Os dados indicam que a capacidade de descoramento parece estar diretamente relacionada com a lixiviação dos cátions presentes nos sítios octaédricos da esmectita.

**Palavras-chave:** Bentonita. Ativação ácida. Descoramento de óleo de soja. Avaliação de depósitos minerais. Melo.

## ABSTRACT

Due to their adsorptive and catalytic properties, activated bentonite clays are used industrially as catalysts, catalytic supports and adsorbents in paper industries, mineral oil and foods. However, in terms of consumption, the most important use of this material is in purification, bleaching and stabilization of vegetable oils. The present work has as main objective the evaluation of technological properties of bentonite clays from Melo, Uruguay, through its acidic activation and subsequent use in tests of vegetable oil bleaching. Among the specific objectives of the project are the chemical and mineralogical characterization of the clay mineral that makes up the rock, its chemical and structural control during the acid activation process, and the correlation of the material performance in soybean oil bleaching with its compositional changes after acid treatment. For the evaluation of the deposit, preliminary stages like the borehole database statistical analysis and geological modeling will be of utmost importance for the application of interpolation methods and evaluation of resources, essential to the technical and economic feasibility of mining projects. The results regarding the chemical and mineralogical characterization of the material indicate that the clay mineral present in bentonite is a Ca-montmorillonite. The chemical and structural control of the material during the acid treatment showed strong changes in the smectite octahedral sites, causing severe leaching of structural and interlayer cations. The geological modeling revealed a stratiform geometry body with relative variability in the thickness of bentonite layer in certain sectors of the deposit. The evaluation of resources through the application of interpolation methods and numerical integration techniques estimated a reserve of approximately 281,925.00 m<sup>3</sup>, covered with 633,789.00 m<sup>3</sup> of overburden. The soybean oil bleaching tests results revealed that the acid activation process was responsible for an increase of about 60-65% of the material efficiency in removing oil impurities. The results indicate that the bleaching efficiency seems to be directly related to the leaching of cations from smectite octahedral sites.

**Keywords:** Bentonite. Acid activation. Soybean oil bleaching. Mineral deposit evaluation. Melo.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: mapa geológico com a localização do depósito de Bañado de Medina.....	17
Figura 2: mapa geológico com a localização dos campos A e B na região de Bañado de Medina, localizada a 18 km a sudoeste do município de Melo, capital do Departamento de Cerro Largo, no Uruguai .....	24
Figura 3: sistema de separação da fração granulométrica < 2µm por sedimentação .....	38
Figura 4: fenômeno da difração de raios X nos planos cristalinos.....	41
Figura 5: interação do feixe de raios X com os átomos dos elementos químicos .....	45
Figura 6: montagem fotográfica do testemunho de sondagem do poço C2 .....	52
Figura 7: histograma e função de distribuição cumulativa das cotas capa da camada de cobertura.....	56
Figura 8: histograma e função de distribuição cumulativa das cotas capa da camada de bentonita .....	56
Figura 9: histograma e função de distribuição cumulativa das cotas lapa da camada de bentonita .....	56
Figura 10: curvas acumulativas das frequências das cotas capa da camada de cobertura (a), capa da camada de bentonita (b) e lapa da camada de bentonita (c) em gráficos de probabilidade aritmética .....	57
Figura 11: diagrama de dispersão entre as cotas capa das camadas de bentonita e cobertura .	59
Figura 12: diagrama de dispersão entre as cotas lapa e capa da camada de bentonita.....	60
Figura 13: diagrama de dispersão entre as cotas lapa da camada de bentonita e capa da camada de cobertura .....	60
Figura 14: modelo tridimensional do depósito em <i>wireframe</i> .....	61
Figura 15: vista em perfil da superfície topográfica do terreno gerada a partir das cotas no nível de cobertura .....	62
Figura 16: vista superior do modelo tridimensional do depósito .....	62
Figura 17: vista em perfil do modelo tridimensional do depósito.....	63
Figura 18: mapas com a locação dos 31 furos de sondagem (esquerda) e da área de interesse delimitada pela rede triangular de Delaunay (direita) .....	64
Figura 19: mapas de contorno gerados para as cotas capa da camada de capeamento pelas simulações 3 (esquerda) e 5 (direita).....	67
Figura 20: mapas de contorno gerados para as cotas capa da camada de bentonita pelas simulações 4 (esquerda) e 6 (direita).....	67
Figura 21: mapas de contorno gerados para as cotas capa da camada de bentonita pelas simulações 7 (esquerda) e 9 (direita).....	68
Figura 22: mapas de contorno gerados para as cotas lapa da camada de bentonita pelas simulações 7 (esquerda) e 9 (direita).....	69

Figura 23: modelo tridimensional das superfícies numéricas geradas pela simulação 9 para as cotas capa e lapa das camadas de capeamento e bentonita (exagero vertical: 3x) .....	69
Figura 24: difratogramas das amostras 930, 670, 660 e 650 em condições naturais obtidos pelo método pó em rocha total .....	73
Figura 25: difratogramas da amostra 930 em condições naturais (METOP930 N), ativada com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M durante 1h (METOP930 4M 1h) e 3h (METOP930 4M 3h) obtidos pelo método pó para análise do pico {001} da esmectita.....	75
Figura 26: difratogramas da amostra 930 em condições naturais (METOP930 N), ativada com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M durante 1h (METOP930 4M 1h) e 3h (METOP930 4M 3h) obtidos pelo método pó para análise do parâmetro B {060} da esmectita.....	76
Figura 27: espectros obtidos por FTIR para a região de baixas frequências da amostra 930 em condições naturais (930 N), ativada com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M durante 1h e 3h (930 2M 1h e 3h) e com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M durante 1h e 3h (930 4M 1h e 3h) .....	78
Figura 28: espectros obtidos por FTIR para a região de altas frequências da amostra 930 em condições naturais (930 N), ativada com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M durante 1h e 3h (930 2M 1h e 3h) e com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M durante 1h e 3h (930 4M 1h e 3h) .....	79
Figura 29: imagem obtida por MEV incluindo os dez pontos submetidos à análise por EDS da amostra 930 ativada com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M durante 1h.....	83
Figura 30: razões Si/(Al+Mg) em função do tempo de tratamento (t) para os processos de ativação ácida com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M (a) e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M (b) .....	85
Figura 31: ajustes de curvas pelo método dos mínimos quadrados para as razões Si/(Al+Mg) em função do tempo de tratamento (t) para os processos de ativação ácida com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M (a) e 4M (b) .....	85
Figura 32: capacidade de descoloramento (%) em função do tempo de tratamento (t) calculada com base nas medidas de absorvância do β-caroteno no comprimento de onda de 421nm para os processos de ativação ácida com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M (a) e 4M (b) .....	89
Figura 33: capacidade de descoloramento (%) em função do tempo de tratamento (t) calculada com base nas medidas de absorvância do β-caroteno no comprimento de onda de 445nm para os processos de ativação ácida com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M (a) e 4M (b) .....	89
Figura 34: capacidade de descoloramento (%) em função do tempo de tratamento (t) calculada com base nas medidas de absorvância do β-caroteno no comprimento de onda de 473nm para os processos de ativação ácida com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M (a) e 4M (b) .....	90
Figura 35: ajustes de curvas pelo método dos mínimos quadrados para a capacidade de descoloramento (%) em função do tempo de tratamento (t) calculada com base nas medidas de absorvância do β-caroteno no comprimento de onda de 421nm para os processos de ativação ácida com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M (a) e 4M (b) .....	90
Figura 36: ajustes de curvas pelo método dos mínimos quadrados para a capacidade de descoloramento (%) em função do tempo de tratamento (t) calculada com base nas medidas de absorvância do β-caroteno no comprimento de onda de 445nm para os processos de ativação ácida com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M (a) e 4M (b) .....	91
Figura 37: ajustes de curvas pelo método dos mínimos quadrados para a capacidade de descoloramento (%) em função do tempo de tratamento (t) calculada com base nas medidas de absorvância do β-caroteno no comprimento de onda de 473nm para os processos de ativação ácida com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M (a) e 4M (b) .....	91



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: principais argilominerais presentes no grupo das esmectitas .....	20
Tabela 2: influência da temperatura na densidade e viscosidade da água e do ar a 1 atm de pressão .....	36
Tabela 3: principais cristais analisadores utilizados pela FRX .....	47
Tabela 4: níveis, profundidades e espessuras das litologias descritas com base no testemunho de sondagem do poço C2.....	53
Tabela 5: distribuição de frequências das cotas capa da camada de cobertura .....	55
Tabela 6: distribuição de frequências das cotas capa da camada de bentonita.....	55
Tabela 7: distribuição de frequências das cotas lapa da camada de bentonita .....	55
Tabela 8: parâmetros estatísticos calculados com base no modelo de distribuição normal para as cotas capa da camada de cobertura e cotas capa e lapa da camada de bentonita.....	58
Tabela 9: coeficientes das retas de mínimos quadrados (a e b da equação $y = ax + b$ ) e de correlação linear ( $\rho$ ) calculados para os diagramas A, B e C listados acima .....	60
Tabela 10: configurações utilizadas pelo método IDW para construção dos mapas de contorno das superfícies referentes às cotas capa e lapa das camadas de cobertura e bentonita .....	63
Tabela 11: configurações utilizadas pelo método de mínima curvatura para construção dos mapas de contorno das superfícies referentes às cotas capa e lapa das camadas de cobertura e bentonita .....	65
Tabela 12: erros padrão, RMS e SQR obtidos por validação cruzada das malhas referentes às cotas Z, Z capa e Z lapa geradas por diferentes métodos de interpolação .....	66
Tabela 13: volumes de capeamento e bentonita obtidos por meio da integração numérica das malhas geradas por diferentes métodos de interpolação .....	70
Tabela 14: número de contagens, área e largura a meia altura dos picos {001} da esmectita para as quatro amostras analisadas por DRX pelo método pó .....	73
Tabela 15: número de contagens, área e largura a meia altura dos picos {001} do quartzo para as quatro amostras analisadas por DRX pelo método pó .....	73
Tabela 16: razões entre números de contagens, áreas e larguras a meia altura dos picos {001} da esmectita e do quartzo para as quatro amostras analisadas por DRX pelo método pó.....	75
Tabela 17: percentuais em peso de óxidos de elementos maiores obtidos por FRX em amostra na fração granulométrica $< 2\mu\text{m}$ da bentonita de Melo.....	80
Tabela 18: cálculo da fórmula estrutural teórica da montmorilonita de Melo, baseada em $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , ignorando-se $\text{H}_2\text{O}^+$ .....	81
Tabela 19: fórmula estrutural teórica da montmorilonita de Melo, baseada em $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , ignorando-se $\text{H}_2\text{O}^+$ .....	82
Tabela 20: médias aritméticas dos valores obtidos nas análises por EDS realizadas sobre a amostra 930 submetida a diferentes condições de tratamento ácido .....	83
Tabela 21: medidas de absorvância das amostras de óleo de soja tratadas com bentonita natural e ativada .....	87

Tabela 22: capacidade de descoloramento (%) das amostras de óleo de soja tratadas com bentonita natural e ativada, baseada na adsorção do $\beta$ -caroteno .....	88
Tabela 23: ajustes de curvas pelo método dos mínimos quadrados para a capacidade de descoloramento (%) em função do tempo de tratamento ácido (t) calculada com base nas medidas de absorvância dos três comprimentos de onda referentes ao $\beta$ -caroteno para o processo de ativação com $H_2SO_4$ 2M.....	92
Tabela 24: ajustes de curvas pelo método dos mínimos quadrados para a capacidade de descoloramento (%) em função do tempo de tratamento ácido (t) calculada com base nas medidas de absorvância dos três comprimentos de onda referentes ao $\beta$ -caroteno para o processo de ativação com $H_2SO_4$ 4M.....	92

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATD – análise térmica diferencial

BE – capacidade de descoramento

*cdf* – função de distribuição cumulativa

CTC – capacidade de troca catiônica

CK – coeficiente de curtose

CS – coeficiente de assimetria

CV – coeficiente de variação

DRX – difratometria de raios X

EDS – espectroscopia de energia dispersiva de raios X

FRX – espectrometria de fluorescência de raios X

FTIR – espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

LOI – perda ao fogo

IDW – inverso da potência da distância

IQR – distância interquartil

IR – infravermelho

MEV – microscopia eletrônica de varredura

*PDF – Powder Diffraction File*

SQR – soma do quadrado dos resíduos

UTM – Sistema Universal Transverso de Mercator

UV – ultravioleta

WDS – *Wavelength Dispersive Spectrometer*

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$  – absorvância

$b$  – caminho óptico da luz pela amostra

$c$  – concentração da substância

$d_{hkl}$  – distância interplanar

$d_{ij}(x,y)$  – distância entre os pares de observação  $n(x,y)$

$d_s$  – diâmetro da partícula

$\varepsilon$  – absorvidade molar da substância

$\varepsilon_P$  – erro padrão

$\varepsilon_{RMS}$  – erro RMS

$g$  – aceleração gravitacional

$g_1(x,y)$  – malha regular da cota lapa

$g_2(x,y)$  – malha regular da cota capa

$h$  – altura de queda

$K$  – número de intervalos de classe

$\lambda$  – comprimento de onda dos raios X

$\mu$  – coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido

$n$  – ordem de difração

$n_b$  – normal de fronteira

$N$  – número de amostras

$p$  – potência

$P_0$  – potência da radiação após sua passagem através de uma célula contendo o solvente

$P$  – potência da radiação após sua passagem através de uma célula contendo as soluções de solvente e do analito

$\rho_f$  – densidade do fluido

$\rho_m$  – densidade média da bentonita

$\rho_s$  – densidade da partícula

$\theta$  – ângulo de incidência dos raios X

$t$  – tempo de tratamento ácido

$t_s$  – tempo de sedimentação

$T$  – transmitância

$T_b$  – tensão de fronteira

$T_D$  – tonelagem do depósito

$T_i$  – tensão interna

$V_D$  – volume do depósito

$V_s$  – volume da partícula

$v_\infty$  – velocidade terminal da partícula em uma polpa

$z(x,y)$  – valor verdadeiro

$z^*(x,y)$  – valor estimado

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
1.1 OBJETIVO GERAL .....	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
1.3 LOCALIZAÇÃO E CONTEXTO GEOLÓGICO DA ÁREA DE ESTUDO .....	17
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
2.1 ARGILOMINERAIS .....	18
2.2 ESMECTITAS .....	19
2.3 PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DAS ESMECTITAS .....	21
2.4 ATIVAÇÃO ÁCIDA .....	22
2.5 ESTADO DA ARTE .....	23
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>25</b>
3.1 AVALIAÇÃO DO DEPÓSITO .....	25
<b>3.1.1 Descrição dos testemunhos de sondagem</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1.2 Análise estatística</b> .....	<b>26</b>
<b>3.1.3 Modelagem geológica</b> .....	<b>27</b>
<b>3.1.4 Avaliação dos recursos</b> .....	<b>28</b>
3.2 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DO MATERIAL .....	34
<b>3.2.1 Cominuição e separação granulométrica</b> .....	<b>34</b>
<b>3.2.2 Ativação ácida</b> .....	<b>39</b>
<b>3.2.3 Difratomia de raios X</b> .....	<b>39</b>
<b>3.2.4 Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier</b> .....	<b>43</b>
<b>3.2.5 Espectrometria de fluorescência de raios X</b> .....	<b>45</b>
<b>3.2.6 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X</b> .....	<b>48</b>
<b>3.2.7 Ensaios de decoloramento</b> .....	<b>49</b>
<b>3.2.8 Espectroscopia de absorção molecular UV-visível</b> .....	<b>49</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>52</b>
4.1 AVALIAÇÃO DO DEPÓSITO .....	52
<b>4.1.1 Descrição dos testemunhos de sondagem</b> .....	<b>52</b>
<b>4.1.2 Análise estatística</b> .....	<b>54</b>
<b>4.1.3 Modelagem geológica</b> .....	<b>61</b>
<b>4.1.4 Avaliação dos recursos</b> .....	<b>63</b>
4.2 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DO MATERIAL .....	72
<b>4.2.1 Difratomia de raios X</b> .....	<b>72</b>
<b>4.2.2 Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier</b> .....	<b>77</b>
<b>4.2.3 Espectrometria de fluorescência de raios X</b> .....	<b>80</b>
<b>4.2.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X</b> .....	<b>83</b>
<b>4.2.5 Espectroscopia de absorção molecular UV-visível</b> .....	<b>87</b>

<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>93</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>95</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A propriedade mais conhecida das argilas bentoníticas é a sua alta capacidade de adsorção, a qual pode ser melhorada através de um processo de ativação ácida. Devido às suas propriedades catalíticas e adsorptivas, as argilas bentoníticas ativadas são empregadas industrialmente como catalisadores, suportes catalíticos e adsorventes em indústrias de papel, óleo mineral e alimentos (Prakash, Jasra & Bhat, 1995, Clarke, 1985). Entretanto, em termos de consumo, o uso mais importante desse material é na purificação, descoloramento e estabilização de óleos vegetais (Christidis, Scott & Dunham, 1997).

Uma das modificações químicas mais comuns das argilas, utilizadas tanto para fins industriais como científicos, é a sua ativação ácida. O processo de ativação ácida consiste no tratamento da argila com uma solução de ácido mineral, geralmente HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O objetivo principal é a obtenção de materiais parcialmente dissolvidos com uma maior área superficial específica, porosidade e acidez de superfície (Komadel, 2003). O aumento da área superficial específica e o volume de poros otimiza a capacidade de adsorção de impurezas metálicas, fosfatídeos e substâncias que dão coloração indesejada ao produto final. Contudo, os mecanismos de remoção de impurezas nem sempre são simples e outras propriedades, como a capacidade de troca catiônica (CTC), assim como as propriedades ácidas e catalíticas do material devem ser consideradas (Díaz & Santos, 2001).

Anualmente, centenas de milhares de toneladas de argila ativada são utilizadas na filtragem e descoloramento de óleos vegetais e gorduras animais (Díaz & Santos, 2001). A maioria dos óleos vegetais e animais requerem refino para a remoção de impurezas tais como fosfatídeos, gomas, metais traço e ácidos graxos livres que podem produzir produtos de oxidação levando à degradação e redução da vida útil do produto final. As argilas absorvem muitos destes produtos e também reduzem as colorações vermelha, amarela e verde produzidas por compostos tais como caroteno, carotenóides, xantofila e clorofila a níveis mais aceitáveis.

As argilas bentoníticas da região de Melo são descritas desde 1940 (Goñi, 1952). Nesta época, as argilas eram empregadas industrialmente como carga na fabricação de sabão doméstico. Em 1966, Melissari avaliou a utilização desta argila para moldes de fundição mediante a ativação com sais de sódio. Nesse mesmo período, o material também foi empregado na clarificação de óleos e vinhos pela empresa “Química San Fernando”, estabelecida em Montevideu, após ser submetido a um processo de ativação ácida e alcalina.



Contudo, até o momento, não foi realizado um estudo detalhado sobre o uso deste material ativado no descoramento de óleo de soja, assim como, a análise das modificações químicas e estruturais do material submetido ao tratamento ácido e suas relações com o seu desempenho no descoramento do óleo vegetal.

### 1.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo principal a avaliação do depósito e das propriedades tecnológicas das argilas bentoníticas provenientes de Melo, no Uruguai, através da sua ativação ácida e posterior uso em ensaios de descoramento de óleo vegetal. Desta forma, estudos referentes à caracterização mineralógica e química do argilomineral que compõe a bentonita e seu controle químico e estrutural durante o processo de ativação ácida, são de fundamental importância para a compreensão e correlação do desempenho do material no descoramento de óleo de soja com suas modificações composicionais após o tratamento ácido. No contexto da avaliação do depósito, etapas preliminares como a análise estatística dos testemunhos de sondagem e a construção do modelo geológico, serão de extrema importância para a aplicação dos métodos de cubagem, essenciais para os estudos de viabilidade técnica e econômica de empreendimentos mineiros.

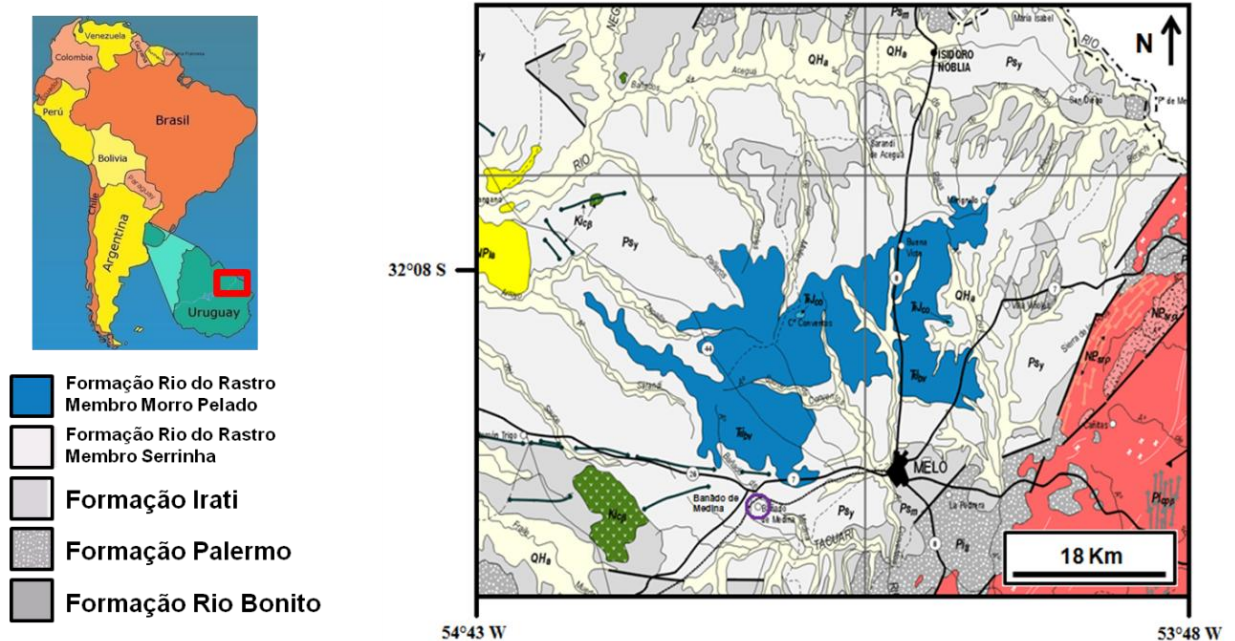
### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização mineralógica e química do argilomineral que compõe a bentonita;
- Construção da fórmula estrutural teórica do argilomineral;
- Determinação das condições ótimas de beneficiamento, com base nos dados referentes ao desempenho do material no descoramento de óleo de soja;
- Análise e correlação entre as modificações químicas e estruturais da bentonita após tratamento ácido e o seu desempenho no descoramento de óleo de soja;
- Construção do modelo tridimensional do depósito;
- Determinação dos volumes das camadas de capeamento e bentonita com o emprego de métodos interpolação e integração numérica de malhas.

### 1.3 LOCALIZAÇÃO E CONTEXTO GEOLÓGICO DA ÁREA DE ESTUDO

O depósito de bentonita de Banãdo de Medina está localizado a, aproximadamente, 18 km a sudoeste do município de Melo, capital do Departamento de Cerro Largo, no noroeste do Uruguai, tendo como coordenadas centrais 32°24'39'' de latitude sul e 54°22'04'' de longitude oeste (Fig. 1). As camadas de bentonita podem ser observadas em cortes de estradas da região, e encontram-se inseridas na sequência de estratos que compõem a Formação Rio do Rastro.

O depósito de Bañado de Medina encontra-se na unidade geomorfológica Depressão Rio Ibicuí - Rio Negro, associado a uma seqüência de rochas denominada Formação Yaguari, que compõe a bacia intracratônica do Paraná. A evolução estratigráfica e estrutural da Bacia do Paraná evidencia um controle a partir das direções herdadas do embasamento, estabelecendo um arcabouço formado por lineamentos orientados preferencialmente na direção NE-SW, resultantes de suturas tectônicas ligadas a faixas móveis neoproterozóicas-eopaleozóicas que circundam a região central da bacia (Milani, 1997). São evidenciadas perturbações na continuidade lateral das camadas de bentonita, observadas na forma de sucessões de blocos soerguidos e rebaixados, produtos de movimentos verticais vinculados ao tectonismo, que limitam a extensão lateral dos estratos, em escala regional e local.



**Figura 1** - mapa geológico com a localização do depósito de Bañado de Medina.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta determinados conceitos básicos considerados importantes para a compressão e o entendimento do presente trabalho. Dentre os temas abordados, destacam-se: a definição de argilominerais e esmectitas, suas propriedades tecnológicas, seu processo de ativação ácida e o estado da arte.

### 2.1 ARGILOMINERAIS

Os principais constituintes das argilas podem ser subdivididos em dois grupos: os argilominerais, propriamente ditos, que por sua natureza, dão à argila suas propriedades plásticas; e outros tipos de minerais, denominados minerais acessórios. A estrutura dos argilominerais, com raras exceções, é baseada essencialmente na composição de camadas construídas a partir de conjuntos de cátions coordenados na forma de tetraedros e octaedros. A maioria destes minerais apresenta-se como partículas com a forma de placas, em agregados de granulometria muito fina, que quando misturados com a água, dão origem a materiais com diferentes graus de plasticidade (Deer, Howie & Zussman, 1992).

Quimicamente, consistem em silicatos hidratados, principalmente de alumínio, ou magnésio, que ao serem aquecidos, perdem água adsorvida e constitucional, e ao serem submetidos a altas temperaturas, dão origem a materiais refratários. No entanto, importantes diferenças entre os argilominerais trouxeram a necessidade de subdividi-los em determinados grupos principais.

Os quatro grupos principais de argilominerais em camadas são: as caulinitas, ilitas, esmectitas e vermiculitas, as quais possuem espaçamentos basais característicos, de aproximadamente, 7Å, 10Å, 15Å e 14,5Å, respectivamente. Contudo, para alguns destes grupos, a separação entre camadas é variável, uma vez que o seu inchamento pode ocorrer através da intercalação de água, ou líquidos orgânicos, e a retração, resultado da desidratação do material.

Os argilominerais dos grupos da atapulgita e sapiolita apresentam cristais com estrutura em cadeia, e são menos comuns que os argilominerais em camadas. As partículas dos argilominerais podem ser cristalinas ou amorfas, com geometria placóide ou fibrosa, e, embora quase sempre pequenas, podem variar de dimensões coloidais a aquelas acima do limite de resolução de um microscópio petrográfico.

Sua composição química pode variar de acordo com o grau de substituição do Si, Al e Mg por outros cátions, com a natureza e quantidade dos cátions interfoliares, e o conteúdo de água. Os argilominerais variam em suas características de desidratação, colapso, e em seus produtos de decomposição, assim como diferem em relação as suas propriedades de troca catiônica, de acordo com a natureza dos seus cátions interfoliares e de suas cargas superficiais residuais.

As aplicações tecnológicas dos argilominerais são muitas, alguns deles, por exemplo, são especialmente utilizados como componentes de lamas de perfuração, outros como agentes catalisadores no processamento do petróleo, alguns no fabrico de papel, e outros utilizados na indústria cerâmica e de materiais refratários.

Os argilominerais são os principais constituintes de uma classe de sedimentos, chamada conseqüentemente de sedimentos argilosos, que ao serem submetidos a processos de acumulação e compactação, dão origem a rochas como folhelhos e argilitos. Seja em depósitos sedimentares ou não, as argilas são geralmente produtos de processos intempéricos, ou de alteração hidrotermal, os quais dão origem a diferentes tipos de argilominerais, de acordo com as condições físico-químicas e da natureza do protólito, como, por exemplo: feldspatos, micas, vidro vulcânico ou minerais ferro-magnesianos (Deer, Howie & Zussman, 1992).

## 2.2 ESMECTITAS

Bentonitas consistem em rochas compostas predominantemente por argilominerais do grupo das esmectitas. As esmectitas são um grupo de argilominerais caracterizados pela sua alta capacidade de expansão, através da absorção de água, ou moléculas orgânicas, entre suas camadas estruturais, e pelas suas propriedades de troca de cátions. As principais espécies de esmectitas são: a montmorilonita, beidelita e nontronita, todas as quais consistem em filosilicatos di-octaédricos com estrutura 2:1; e a saponita, hectorita e sauconita, as quais são tri-octaédricas. Estruturalmente, e quimicamente, os dois grupos podem ser relacionados com a pirofilita e o talco, respectivamente (Deer, Howie & Zussman, 1992).

As esmectitas são constituintes comuns de rochas sedimentares, e desempenham também um papel importante com relação à estrutura e absorção de nutrientes nos solos. Assim como a maioria dos argilominerais, as esmectitas apresentam diversas aplicações tecnológicas, dentre elas, a fabricação de tijolos, cerâmica, lamas de perfuração, papel, borracha, tintas e areias de moldagem para fundição. Além disso, são utilizadas como agentes

de descoloração, clarificação e filtragem, e como catalisadores para hidrogenação e outras reações químicas. Suas propriedades de troca iônica levaram também à sua eventual utilização no tratamento de resíduos radioativos.

Esmectitas		Z (tetraedros)	Y (octaedros)	X (cátions trocáveis)
<b>Di-octaédricas</b>	<b>Pirofilita</b>	Si <sub>8</sub>	Al <sub>4</sub>	-
	<b>Montmorilonita</b>	Si <sub>8</sub>	Al <sub>3,3</sub> Mg <sub>0,7</sub>	(0.5 Ca, Na) <sub>0,7</sub>
	<b>Beidelita</b>	Si <sub>7,3</sub> Al <sub>0,7</sub>	Al <sub>4</sub>	(0.5 Ca, Na) <sub>0,7</sub>
	<b>Nontronita</b>	Si <sub>7,3</sub> Al <sub>0,7</sub>	Fe <sup>3+</sup> <sub>4</sub>	(0.5 Ca, Na) <sub>0,7</sub>
<b>Tri-octaédricas</b>	<b>Talco</b>	Si <sub>8</sub>	Mg <sub>6</sub>	-
	<b>Saponita</b>	Si <sub>7,3</sub> Al <sub>0,8</sub>	Mg <sub>6</sub>	(0.5 Ca, Na) <sub>0,8</sub>
	<b>Hectorita</b>	Si <sub>8</sub>	Mg <sub>5,3</sub> Li <sub>0,7</sub>	(0.5 Ca, Na) <sub>0,7</sub>
	<b>Sauconita</b>	Si <sub>6,7</sub> Al <sub>1,3</sub>	Zn <sub>4-6</sub> (Mg, Al, Fe <sup>3+</sup> ) <sub>2-0</sub>	(0.5 Ca, Na) <sub>0,7</sub>

**Tabela 1** – principais argilominerais presentes no grupo da esmectita, modificado de Deer, Howie & Zussman, 1992.

Esmectitas formadas em depósitos sedimentares por processos diagenéticos, ou hidrotermais, podem ser produtos da transformação de um determinado tipo de argilomineral precursor, ou de outro mineral, ou são apenas resultado de processos de neoformação a partir de soluções ou colóides. Em geral, as esmectitas são encontradas em reservatórios de petróleo apenas em profundidades relativamente rasas. Na diagênese de argilitos por soterramento, o aumento da profundidade e temperatura facilita a transformação das esmectitas di-octaédricas em illitas/esmectitas e illitas, e esmectitas tri-octaédricas em cloritas. Essas mudanças são acompanhadas pela liberação de água, e conseqüentemente, pelo aumento da pressão dos fluidos nos poros, o que pode acabar influenciando os processos de migração de óleo e gás nos reservatórios. Sugere-se também que a transformação da esmectita para illita, envolvendo a incorporação do K, e a substituição do Al por Si, pode ser um processo de dissolução seguido de precipitação. Quando as condições do ambiente geológico são mais ácidas, a esmectita reage para converter via esmectita/caulinita a caulinita (Deer, Howie & Zussman, 1992).

As montmorilonitas e beidelitas são os principais constituintes dos depósitos de bentonita. Estes têm sido formados pela alteração de rochas ígneas extrusivas, normalmente tufos e cinzas vulcânicas, e contêm quantidades variadas de cristobalita, zeolitas, biotita,

quartzo, feldspato e zircão. Com a exceção das bentonitas do Wyoming, o cálcio, ao invés do sódio, é o cátion trocável mais encontrado naturalmente.

### 2.3 PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DAS ESMECTITAS

As esmectitas mais comumente utilizadas para fins tecnológicos são a Na-montmorilonita e a Ca-montmorilonita. Outros tipos menos comuns de esmectitas utilizadas para determinadas aplicações industriais são a saponita, uma Mg-montmorilonita, e a hectorita, uma Li-montmorilonita. A espessura da camada de água entre as camadas estruturais da montmorilonita varia de acordo com o conjunto de cátions trocáveis existentes. A espessura da camada de água em uma Na-montmorilonita é de cerca de 2,5 Å, e em Ca-montmorilonitas e saponitas é de cerca de 4,2 a 4,5 Å.

As Na-montmorilonitas são conhecidos pela sua alta viscosidade, capacidade de inchamento, tixotropia, impermeabilidade e dispersabilidade. Ca-montmorilonitas apresentam uma alta capacidade de absorção e ao serem submetidas a processos de ativação ácida dão origem a *bleaching earths* de alta qualidade (Murray, 2006). As saponitas são relativamente raras e têm propriedades semelhantes às Ca-montmorilonitas. A hectorita é uma variedade de montmorilonita extremamente rara, e possui propriedades semelhantes a Na-montmorilonita, entretanto, apresenta uma viscosidade mais elevada.

Os maiores depósitos de Na-montmorilonita estão localizados no Wyoming e em Montana, nos Estados Unidos. Outros depósitos de ocorrência natural de Na-bentonitas são pequenos e relativamente raros. As aplicações industriais mais importantes das Na-bentonitas são seu uso como principal componente em lamas de perfuração, moldes de fundição, na peletização do minério de ferro, construção de barreiras de argila e na fabricação de argilas organofílicas e nanoargilas (Murray, 2006).

Atualmente, as principais aplicações industriais das Ca-bentonitas são na confecção de moldes de fundição, absorção de água e óleo, transporte de herbicidas, inseticidas e pesticidas, e na fabricação de *bleaching earths*, após ter sido submetida a um processo de ativação ácida (Murray, 2006). Ca-bentonitas ativadas são amplamente utilizadas no refino de óleos minerais, vegetais e animais, tendo como funções principais desodorizar, desidratar, neutralizar e descolorir. A ativação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é a mais comumente utilizada, mas em alguns casos, a ativação com HCl também é utilizada.

No refino de óleos vegetais, o principal objetivo do uso de argilas ativadas com ácidos é a eliminação de uma série de contaminantes provenientes principalmente de organismos

vegetais que dão cor, odor ao óleo, muitas vezes indesejáveis (Díaz & Santos, 2001). O processo de ativação ácida da montmorilonita é responsável pelo aumento da sua superfície específica e porosidade, otimizando desta maneira, a capacidade de adsorção de impurezas. Estima-se que mais de 800.000 toneladas de argila ativada são produzidas anualmente (Murray, 2006).

## 2.4 ATIVAÇÃO ÁCIDA

Uma das modificações químicas mais comuns das argilas, utilizadas tanto para fins industriais como científicos, é a sua ativação ácida. O processo de ativação ácida consiste no tratamento da argila com uma solução de ácido mineral, geralmente HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O objetivo principal é a obtenção de materiais parcialmente dissolvidos com maior área superficial específica, porosidade e acidez de superfície (Komadel, 2003). Além disso, o processo promove a eliminação de impurezas cimentantes adsorvidas naturalmente nos cristais, a substituição dos cátions trocáveis por H<sup>+</sup>, a abertura das bordas dos cristais e a lixiviação dos cátions octaédricos (Morales-Carrera, Varajão, Gonçalves & Stachissini, 2009). Os materiais obtidos após o tratamento são amplamente disponíveis, e importantes fontes sólidas relativamente baratas de prótons, eficazes em uma série de reações e processos industriais. O ataque ácido de argilas também ocorre naturalmente, como por exemplo, na interação entre a drenagem ácida de minas com os argilominerais.

Em esmectitas, o grau de cristalinidade do material reduz com a ativação ácida, ocorrendo inicialmente um aumento da área superficial e, depois, uma diminuição com a continuação do tratamento. O aumento da capacidade de adsorção das esmectitas com o tratamento ácido é principalmente devido ao aumento da acidez de Brønsted. Os grãos de argila tornam-se doadores de prótons H<sup>+</sup> (Falaras, Lezou, Seiragakis & Petrakjs, 2000).

Do ponto de vista industrial, o termo “argilas ativadas” era reservado principalmente para bentonitas tratadas com ácido. As bentonitas sempre possuíram um grande número de mercados, e a bentonita ativada foi um produto tradicional durante muitas décadas. O material geralmente consiste em uma Ca-bentonita tratada com ácidos inorgânicos para substituir os íons de cálcio divalente por íons de hidrogênio monovalente, e lixiviar os íons férricos, ferrosos, de alumínio e magnésio, alterando assim as camadas da esmectita, e aumentando a superfície específica e a porosidade do material. Isso resulta na produção de *bleaching earths*, argilas especialmente adequadas para um conjunto de aplicações de branqueamento e descoloramento.

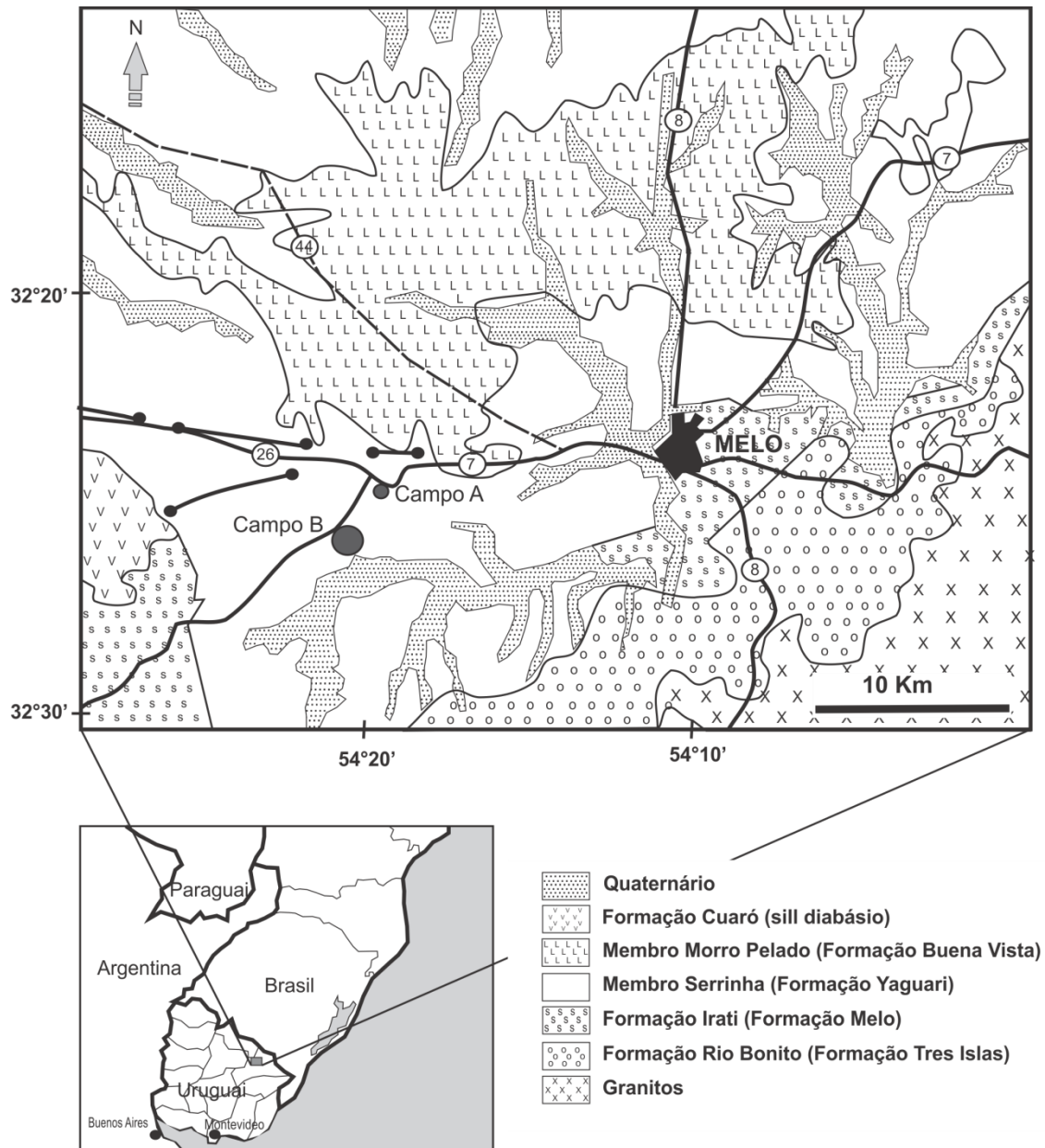
## 2.5 ESTADO DA ARTE

As argilas bentoníticas da região de Melo, no Uruguai, são descritas desde 1940 (Goñi, 1952). Neste período, as argilas eram empregada industrialmente como carga na fabricação de sabão doméstico. Em 1966, Melissari avaliou o emprego desta argila para moldes de fundição mediante a ativação com sais de sódio. Nesta época, foi apresentada uma estimativa de reserva na ordem de 20.000 toneladas. Gómez *et al.*, (1980), realizando trabalhos de pesquisa na área de Bañado de Medina, determinaram duas áreas com interesse especial, denominando-as de campo A e B (Fig. 2).

Com base em dados obtidos pela técnica de análise térmica diferencial (ATD), foi possível classificar estas argilas como sendo montmorilonitas. Nesta época, estudos ampliaram as reservas da região, estimadas na ordem de 100.000 a 1.000.000 toneladas para o campo B. Nesse mesmo período, o material coletado próximo ao campo B, foi parcialmente empregado na clarificação de óleos e vinhos pela empresa “Química San Fernando”, estabelecida em Montevideu, após ser submetido a um processo de ativação ácida e alcalina. A produção da empresa era de, aproximadamente, 300 toneladas/mês de bentonita ativada. Recentemente, com base nas informações destes relatórios, pesquisas reavaliaram o campo B através de uma malha de sondagem.

A exposição parcial das argilas do campo A permitiu Calarge (2001) amostrar e descrever aspectos estruturais e geoquímicos da esmectita, e realizar a comparação com argilas de características semelhantes encontradas na localidade de Aceguá (Brasil). Os dados geoquímicos publicados neste trabalho, envolvendo principalmente estudos de padrões de elementos traços e terras raras, permitiram inferir que a bentonita trata-se do produto de alteração do material vulcânico de composição riolítica a dacítica gerado em ambiente geológico do tipo colisão/subducção (Calarge *et al.*, 2003, Calarge *et al.*, 2006).





**Figura 2** – mapa geológico com a localização dos campos A e B na região de Bañado de Medina, localizada a 18 km a sudoeste do município de Melo, capital do Departamento de Cerro Largo, no Uruguai. Adaptado de Gomez *et al.* (1980) e Bossi *et al.* (1998).

### 3 METODOLOGIA

Este capítulo consiste na apresentação da metodologia proposta pelo trabalho. Serão abordadas, detalhadamente, as principais etapas técnicas adotadas para a resolução dos problemas propostos e o desenvolvimento do projeto.

A metodologia do presente trabalho foi constituída, essencialmente, por quatro etapas principais: a revisão bibliográfica, o trabalho de campo, a avaliação do depósito e a caracterização e avaliação das propriedades tecnológicas do material. Entretanto, pelo fato da natureza técnica do projeto, neste trabalho serão abordadas somente as duas últimas etapas, referentes aos métodos aplicados na avaliação do depósito, e as técnicas instrumentais utilizadas na caracterização química e mineralógica, assim como, na avaliação das propriedades tecnológicas do material estudado.

#### 3.1 AVALIAÇÃO DO DEPÓSITO

As técnicas aplicadas à avaliação do depósito de Melo tratam-se basicamente da descrição dos testemunhos de sondagem, a análise estatística dos dados, a etapa de modelagem geológica e a utilização de métodos de interpolação e integração numérica na estimativa e cubagem da reserva mineral. Este capítulo tem como objetivo apresentar a descrição detalhada das técnicas empregadas na avaliação do depósito, assim como, os seus fundamentos teóricos.

##### 3.1.1 Descrição dos testemunhos de sondagem

O presente projeto limitou-se à descrição de apenas um testemunho de sondagem (poço C2) proveniente do depósito de Bañado de Medina. O objetivo principal desta etapa foi a obtenção de uma secção tipo que compreendesse todas as mudanças litológicas do perfil do depósito, e que permitisse a coleta de amostras para serem analisadas e submetidas ao processo de ativação ácida. A aplicação desta metodologia justifica-se pelo fato de depósitos sedimentares, não afetados por tectonismo, geralmente apresentarem comportamento isotrópico horizontalmente, e alta anisotropia vertical, devido ao seu processo de formação e natureza genética.

### 3.1.2 Análise estatística

Dentre os objetivos principais desta etapa, destacam-se a obtenção das cotas e espessuras médias das camadas de bentonita e cobertura, assim como, o estudo da variabilidade das espessuras destas camadas. A presença de valores anômalos, ou com um alto grau de variabilidade, deve ser adequadamente analisada, pois se existente, é necessário que seja levada em consideração nas etapas conseguintes de modelagem geológica, e na análise da confiabilidade das estimativas na avaliação de recursos.

A análise estatística consiste essencialmente nas etapas de análise exploratória por técnicas descritivas e inferenciais, e pela validação do banco de dados com as coordenadas, cotas e espessuras dos níveis de bentonita e cobertura dos testemunhos de sondagem coletados durante a campanha de campo.

A estatística descritiva tem por objetivo a descrição da realidade observada, através do uso de ferramentas gráficas e numéricas, realizando comentários simples da maneira mais informativa possível. Ocupa-se do tratamento de dados quantitativos (ordenação, exposição e sumarização de registros de dados) do fenômeno em estudo. A estatística inferencial, ou indutiva, ocupa-se em formular inferências sobre uma população, com base em informações contidas em amostras.

Uma vez coletados, os dados devem ser reunidos de tal forma para que sejam utilizados. Esse gerenciamento é feito por meio de tabelas e gráficos, constituindo a chamada apresentação estatística. Dentre as ferramentas utilizadas na apresentação e análise do comportamento dos dados estudados, destacam-se:

- **Estatística descritiva univariada:** a qual engloba o cálculo de medidas descritivas de tendência central (média, mediana, moda), de localização (quartis, máximos, mínimos, quantis), de espalhamento (variância, desvio-padrão, distância interquartil), de forma (coeficientes de assimetria e variação) e a construção de histogramas para o estudo de distribuições de frequências e modelos de distribuição das variáveis em estudo.
- **Estatística bivariada:** utilizada na comparação entre duas distribuições, através da construção de *q-q plots* e diagramas de dispersão, assim como, por meio do cálculo de coeficientes de correlação e análise de regressão linear.

### 3.1.3 Modelagem geológica

A etapa de modelagem geológica tem como objetivo principal a construção do modelo tridimensional do depósito. A construção do modelo permite a visualização tridimensional da geometria do corpo de minério, fornecendo dados fundamentais para a aplicação das técnicas de estimativa de recursos, e o desenvolvimento do projeto e plano de lavra.

Um modelo geológico nada mais é que uma representação e interpretação de um depósito mineral em um espaço amostral. Essa ferramenta auxilia inicialmente na estimativa de recursos/reservas e, em seguida, no planejamento de lavra até a exaustão da jazida. Desde os primórdios do planejamento de lavra, a modelagem da jazida começa por seções verticais e horizontais suportadas por furos de sondagem, perfis verticais e amostras de solo. Tais métodos tinham como objetivo principal quantificar o volume da jazida e a massa movimentada (Ferreira, 2006).

Atualmente, o uso de ferramentas computacionais tem possibilitado a otimização e manipulação de dados de entrada e a geração de diferentes cenários que possibilitem diversas alternativas de estudo. A modelagem tridimensional de depósitos minerais geralmente é realizada por meio de um processo computacional chamado triangulação. Este processo consiste em uma representação matemática altamente precisa de dados em três dimensões. Além disso, essa metodologia tem um amplo alcance na modelagem de formas naturais, tais como: topografia, escavações mineiras, arcabouço hidrológico subterrâneo, entre outros.

Os dados de entrada necessários para a construção do modelo geológico são obtidos por meio do gerenciamento de tabelas que possuam a listagem completa dos testemunhos de sondagem. Informações como as coordenadas dos furos de sondagem, suas respectivas cotas, profundidades, espessuras das camadas de capeamento e bentonita, assim como, a disposição da malha de amostragem, presença de falhas, dobras e outras estruturas permitem a delimitação do corpo geológico.

A modelagem do sólido é realizada através da entrada dos dados referentes à localização espacial dos testemunhos de sondagem em um sistema de coordenadas tridimensional. Desta maneira, os furos de sondagem são representados por linhas verticais compostas por nós que marcam as cotas referenciais das camadas de topo e base de cobertura e bentonita. Posteriormente, os nós são conectados através de um conjunto de linhas horizontais por triangulação, gerando-se assim um modelo em *wireframe*. Depois de terminada a construção do modelo em *wireframe*, inicia-se a modelagem do sólido. Nesta

etapa, o modelo anterior é aprimorado por meio da geração de faces e superfícies sobre o conjunto de estruturas de nós e linhas, dando por fim, forma e volume ao corpo geológico.

### **3.1.4 Avaliação dos recursos**

O conjunto de técnicas e métodos computacionais aplicados à estimativa de teores e toneladas em depósitos minerais trata-se da etapa de avaliação de recursos. A avaliação de recursos permite a obtenção de estimativas da quantidade e dos teores médios de determinado mineral, ou metal, em um depósito. É através dela que são realizados os estudos de viabilidade técnica e econômica de um empreendimento mineiro. Tais estudos visam à determinação dos seguintes parâmetros: produção anual, vida útil provável da mina, método de lavra, método de beneficiamento e investimentos (equipamentos, mão de obra, instalações, energia, materiais, entre outros).

Atualmente, os métodos de avaliação de recursos podem ser divididos em dois grupos principais: os métodos clássicos, e os geoestatísticos. O presente estudo abordará somente os métodos clássicos de cubagem, em especial, as técnicas de superfícies numéricas geradas a partir de *grids*, visto sua excelente aplicabilidade em depósitos com geometria tabular e relativa homogeneidade mineralógica. Os métodos caracterizam-se por apresentar fácil implementação e bons resultados nas estimativas de volume e tonelagem de depósitos minerais.

### **Geração de mapas de contorno a partir de malhas**

Os métodos aplicados à avaliação de recursos, no presente trabalho, baseiam-se essencialmente em técnicas de interpolação a partir de malhas. O termo malha refere-se aos processos utilizados para determinação de valores em uma superfície distribuídos em um arranjo regular, e cobrindo toda área do mapa a ser gerado (Davis, 1986). Inicialmente, defini-se uma malha regular 2D  $(x,y)$  de pontos onde os métodos de interpolação serão aplicados para calcular os valores da variável dependente de interesse  $z(x,y)$  nos nós da malha não amostrados. Abaixo, é listada a seqüência das etapas necessárias para a construção de mapas de contorno a partir de malhas:

1. Definição da malha regular;
2. Definição da área de interesse;
3. Definição do método de interpolação;
4. Geração de curvas de contorno automaticamente.

O processo de interpolação é a fase mais importante na obtenção de mapas de isovalores gerados por computador. Para isso, faz-se necessário a regularização de uma malha de amostragem para se aumentar a densidade de pontos que serão utilizados durante o traçado de curvas, visando à obtenção de mapas com maior detalhe e contornos mais suaves (Costa, 1992). Células consistem nos conjuntos de áreas definidas entre quatro nós de malha, o que torna a escolha do seu tamanho extremamente importante para a forma e detalhe das isolinhas geradas. Malhas com células de grande tamanho acabam gerando mapas de baixa resolução, porém em pouco tempo de processamento. Células pequenas, por sua vez, são responsáveis pela construção de mapas de alta resolução, contudo, com maior consumo de recursos.

A interpolação consiste em um procedimento matemático de ajuste de uma função a locais não amostrados, baseando-se em valores obtidos em pontos amostrados. Os dados a serem interpolados tratam-se das cotas capa e lapa das camadas de cobertura e bentonita, ou seja, observações discretas dispostas em uma rede de amostragem, na qual devem ser definidos o reticulado, o espaçamento e a origem. Os métodos de interpolação podem ser classificados em dois tipos:

- **Funções globais:** as quais consideram todos os pontos da área estudada, permitindo a interpolação do valor da função em qualquer ponto dentro do domínio dos dados originais. A adição ou remoção de um valor terá conseqüências no domínio de definição da função. Ex: polinômios e equações multiquadráticas.
- **Funções locais:** definidas para porções do mapa, ou seja, a modificação de um valor afetará somente os pontos próximos ao mesmo. Ex: triangulação, inverso da potência da distância, base radial (krigagem, splines).

Os métodos de interpolação utilizados no presente trabalho serão a triangulação linear, o inverso da potência da distância e a mínima curvatura, os quais são apresentados em detalhe a seguir:

## Triangulação linear

Este método de interpolação baseia-se na união de pares de dados por linhas retas para a formação de uma rede triangular (*triangular network*), onde um algoritmo é utilizado para ajustar uma superfície através dos pontos de dados. Desta maneira, os isovalores entre os dados medidos e os posicionados nos vértices dos triângulos são conectados para os intervalos especificados.

Visto que a união dos vértices dos triângulos pode ser realizada de diversas maneiras, este procedimento foi contornado por meio da aplicação do método de triangulação de Delaunay, desenvolvido no final dos anos 1970. Por meio deste algoritmo, o método para a obtenção dos triângulos é único, e procura formar triângulos equiláteros, ou o mais próximo disto, fazendo com que os lados dos triângulos sejam os menores possíveis. Com isto, as distâncias onde as interpolações são realizadas para a geração das curvas, são feitas na menor rede triangular possível de ser obtida para um dado conjunto de pontos de amostragem. Outra característica do método é que ele não permite a extrapolação, ou seja, as estimativas limitam-se estritamente à área amostrada.

## Inverso da potência da distância

O inverso da potência da distância (IDW) trata-se de um interpolador de médias ponderadas não exato. Quando o ponto de uma malha é calculado, os pesos atribuídos aos pontos são fracionários, porém sua soma é um. Se qualquer observação é coincidente em um ponto da malha, a distância entre essa observação e o ponto é zero com peso um, enquanto para as demais observações o peso é zero. É muito usado em diversas situações por ser um método rápido de interpolação (Isaaks & Srivastava, 1989). Sua equação é dada por:

$$z^*(x_j, y_j) = \left[ \sum_{i=1}^{n(x,y)} z(x_i, y_i) / d_{ij}^p(x, y) \right] / \left[ \sum_{i=1}^{n(x,y)} 1 / d_{ij}^p(x, y) \right] \quad (3.1)$$

onde  $d_{ij}$  é a distância entre os pares de observação  $n(x,y)$ , e  $p$  a potência utilizada.

$$d_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2} \quad (3.2)$$

## Mínima Curvatura

O interpolador de mínima curvatura é amplamente utilizado nas ciências da terra. A superfície gerada pelo método é semelhante a um disco que passa por meio dos valores observados com pequena curvatura, gerando mapas que apresentam contornos muito suaves. São efetuados cálculos de derivação repetidamente até que seja alcançada uma diferença (convergência ou tolerância) entre os valores amostrados e os estimados, especificada pelo usuário, ou até que um número máximo de interações seja alcançado. Não é um interpolador exato, e são necessários quatro passos para que a malha final seja gerada:

1. Uma regressão de mínimos quadrados é ajustada às observações;
2. Os resíduos são calculados;
3. O modelo de mínima curvatura é usado para interpolar os resíduos nos nós da malha de observação;
4. Os valores do modelo de regressão nos nós da malha são adicionados nos resíduos interpolados, resultando na superfície final.

O algoritmo de mínima curvatura cria uma superfície que interpola o conjunto de dados e que resolve a equação diferencial biarmônica com tensão (3.3):

$$(1 - T_i)\nabla^2[\nabla^2 z(x, y)] - (T_i)\nabla^2 z(x, y) = 0 \quad (3.3)$$

onde existem três condições de fronteira associadas, representadas pelas equações (3.4), (3.5) e (3.6):

$$(1 - T_b)\frac{\partial^2 z(x, y)}{\partial n_b^2} + (T_b)\frac{\partial z(x, y)}{\partial n_b} = 0 \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial[\nabla^2 z(x, y)]}{\partial n_b} = 0 \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial^2 z(x, y)}{\partial x \partial y} = 0 \quad (3.6)$$



## Comparação entre os métodos de interpolação

Com o objetivo de se determinar a qualidade dos mapas de contorno gerados pelos diferentes métodos de interpolação utilizados, foram calculados os erros padrão ( $\varepsilon_P$ ), RMS ( $\varepsilon_{RMS}$ ) e a soma do quadrado dos resíduos ( $SQR$ ) que medem a dispersão dos pontos através da aplicação do método de validação cruzada entre os valores originais e os interpolados.

A validação cruzada consiste em uma técnica que permite, através da comparação entre valores reais e estimados para os pontos amostrados, escolher entre diferentes métodos de interpolação e diferentes estratégias de busca. Nessa técnica, opções de estimativa são testadas nas localizações de amostras existentes. Um valor de uma amostra para uma dada localização é temporariamente descartado do banco de dados, sendo então estimado um valor para essa localização a partir das amostras remanescentes. Uma vez que o valor interpolado for obtido, podemos compará-lo com o valor verdadeiro que havia sido inicialmente removido, até aplicarmos esse procedimento a todos os dados disponíveis.

Abaixo, são apresentadas as equações (3.7), (3.8) e (3.9) utilizadas na avaliação da qualidade dos mapas de contorno gerados referentes às cotas capa e lapa das camadas de cobertura e bentonita.

$$\varepsilon_P = \sqrt{\sum_{i=1}^{n(x,y)} \frac{[z^*(x_i, y_i) - z(x_i, y_i)]^2}{n(x, y)}} \quad (3.7)$$

$$\varepsilon_{RMS} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n(x,y)} \left\{ \frac{[z^*(x_i, y_i) - z(x_i, y_i)]}{z(x_i, y_i)} \right\}^2 \frac{100}{n(x, y)}} \quad (3.8)$$

$$SQR = \sum_{i=1}^{n(x,y)} [z^*(x_i, y_i) - z(x_i, y_i)]^2 \quad (3.9)$$

Estas equações foram aplicadas sob os resíduos obtidos pelo processo de validação cruzada entre os dados originais e os valores das malhas geradas por interpolação. Com isso, foi avaliada a qualidade das malhas referentes às cotas Z (cota capa do nível de cobertura), Z capa (cota capa da camada de bentonita) e Z lapa (cota lapa da camada de bentonita). Desta forma, os modelos numéricos com os valores mais baixos de erro padrão, erro RMS e SQR, teoricamente, fornecem os mapas de contorno mais próximos à realidade e,

conseqüentemente, estimativas mais precisas para os volumes de capeamento e bentonita do depósito.

### Estimativa dos recursos

Após terem sido gerados os *grids* das cotas capa e lapa da camada de bentonita pelos métodos de interpolação apresentados acima, pretende-se calcular o volume do depósito  $V_D$  por meio de técnicas de integração numérica das superfícies de topo  $g_2$  e base  $g_1$  da camada. O volume do depósito  $V_D$ , pode ser calculado a partir da integral tripla (3.7) apresentada abaixo:

$$V_D = \iiint_D f(x, y, z) dV = \iint_R \left[ \int_{g_1(x,y)}^{g_2(x,y)} f(x, y, z) dz \right] dA \quad (3.10)$$

Os métodos de integração numérica utilizados para o cálculo de volumes com base em operações em *grids* tratam-se dos métodos de Newton-Côtes, os quais empregam valores de  $f(x,y)$ , onde os valores de  $x$  e  $y$  são igualmente espaçados. As fórmulas de Newton-Côtes utilizadas para a aproximação numérica das integrais tratam-se da Regra dos Trapézios, e a 1ª e 2ª Regras de Simpson (Regra do 1/3 e Regra dos 3/8, respectivamente). Aplicando a mesma metodologia descrita acima ao conjunto de dados referente às cotas capa e lapa da camada de capeamento, será possível estimar o volume de estéril.

Com base nesses dados, a reserva  $T_D$  pode ser estimada através da multiplicação dos volumes  $V_D$  obtidos por integração numérica, pela densidade média da bentonita  $\rho_m$ , determinada previamente em laboratório. Logo, temos que a tonelagem  $T_D$  é dada por:

$$T_D = V_D \rho_m \quad (3.11)$$

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DO MATERIAL

Este capítulo tem por objetivo descrever e detalhar a metodologia e as técnicas analíticas aplicadas à identificação e caracterização mineralógica e química do material em estudo, assim como, os procedimentos tecnológicos de ativação ácida e descoramento do óleo de vegetal.

Dentre as técnicas de processamento mineral apresentadas no trabalho, destacam-se as etapas de cominuição e separação granulométrica, e o processo de ativação ácida, responsáveis pela concentração e tratamento industrial do material, respectivamente. As técnicas de análise utilizadas para a caracterização e monitoramento químico e estrutural do material em condições naturais, e ativado, consistem nas técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) e espectroscopia de absorção molecular UV-visível.

### 3.2.1 Cominuição e separação granulométrica

As etapas de cominuição e separação granulométrica têm por objetivo principal a concentração do material estudado visando à preparação de amostras para análise, ativação ácida e aos ensaios tecnológicos. Essencialmente, serão utilizadas duas frações granulométricas durante o projeto: as frações  $< 2\mu\text{m}$  e  $< 74\mu\text{m}$ .

A separação da fração  $< 2\mu\text{m}$  tem por objetivo a concentração dos argilominerais, possibilitando assim, sua caracterização química e mineralógica detalhada por meio do uso de técnicas analíticas. A separação da fração  $< 74\mu\text{m}$ , por sua vez, tem como função básica aumentar a área superficial do material, otimizando desta maneira os processos de ativação ácida e os ensaios de descoramento, assim como, concentrar ao máximo a fração argila, dentro de um procedimento de separação granulométrica economicamente viável em escala industrial.

### **Separação granulométrica da fração < 74 $\mu$ m**

O processo de separação granulométrica da fração < 74 $\mu$ m é relativamente simples, podendo ser subdividido em três etapas: secagem, moagem e peneiramento. Inicialmente, a amostra é submetida a um processo de secagem em estufa durante 24h a uma temperatura entre 40 a 50°C, para ser posteriormente cominuída em gral de ágata com o auxílio de um pistilo. Por fim, o material é peneirado com o auxílio de uma peneira (200 mesh), obtendo-se assim a fração granulométrica desejada.

### **Separação granulométrica da fração < 2 $\mu$ m**

A separação de partículas por processos de classificação e concentração gravimétrica é inteiramente resultado do comportamento cinemático destas partículas em fluidos, o qual é influenciado pela granulometria, forma e densidade das partículas, bem como da densidade e reologia do fluido. Uma vez que as mesmas leis da física se aplicam em ambos os casos, uma separação gravimétrica eficaz somente pode ser realizada pela aplicação adequada de mecanismos e forças que favoreçam o efeito da densidade (Sampaio & Tavares, 2005).

Fluidos são substâncias que sofrem deformações contínuas à medida que são sujeitos a esforços de cisalhamento. A reologia permite classificar fluidos de acordo com o seu comportamento, quando sujeitos a esforços de cisalhamento, em newtonianos e não-newtonianos. Fluidos newtonianos são caracterizados por um valor constante da viscosidade, independente da variação da taxa de cisalhamento. Estes são os casos dos gases e de diversos líquidos, inclusive a água. Assim, a viscosidade é somente influenciada pela temperatura (Tabela 2) e pela pressão. No caso de gases, como o ar, a viscosidade aumenta com a temperatura, enquanto que em líquidos, ela normalmente diminui com o aumento da temperatura. As unidades da viscosidade são o Pa.s (SI) e o Poise (P, g/cm.s) (CGS).

Temperatura (°C)	Água		Ar	
	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade (x10 <sup>-3</sup> kg/m.s)*	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade (x10 <sup>-3</sup> kg/m.s)*
0	1000	1,79	1,29	0,0172
20	998	1,00	1,20	0,0181
40	992	0,653	1,12	0,0191
60	983	0,467	1,06	0,0200
80	972	0,355	0,99	0,0209

\*10<sup>-3</sup>kg/m.s = 1cP = 1mPa.s

**Tabela 2** - Influência da temperatura na densidade e viscosidade da água e do ar a 1 atm de pressão (Bird *et alii*, 1960; Perry e Green, 1984).

Argilominerais podem ser concentrados através do uso de técnicas de sedimentação. O princípio deste processo consiste, inicialmente, na remoção de óxidos de ferro e materiais orgânicos. Estes materiais não afetam somente as propriedades de dispersões colóides, mas também impedem a precipitação da fração argila e um fracionamento eficiente por técnicas de sedimentação.

Dispersões estáveis de argilominerais podem ser fracionadas por sedimentação gravitacional, ou por centrifugação, para a obtenção de partículas < 2µm. Para a redução das interações entre partículas durante o processo de sedimentação, a fração volumétrica das partículas deve estar na faixa de  $1-2 \times 10^{-3}$ , ou seja, cerca de 5g de argila/1000mL.

Considere o caso de uma partícula isolada em movimento uniforme em uma dimensão no interior de um fluido infinito, que se encontra em repouso ou se desloca com velocidade uniforme. Este regime de sedimentação da partícula é conhecido como *sedimentação livre*.

Uma partícula rígida, que sedimenta em um fluido viscoso, newtoniano e incompressível, com velocidade constante e uniforme  $u$ , acelera por um curto intervalo de tempo. À medida que esta partícula se move mais rapidamente, a força de arraste que o fluido exerce aumenta até entrar em equilíbrio com a força externa menos a força de empuxo resultante da imersão da partícula no fluido. Quando esta condição é atingida, a aceleração da partícula se torna nula. A velocidade relativa entre a partícula e o fluido que corresponde à condição de aceleração nula é denominada *velocidade terminal*. A partir deste ponto, considera-se que o movimento da partícula seja em somente uma direção, o que permite que a representação vetorial seja suprimida.

O tamanho das partícula da fração desejada é expresso em diâmetros esféricos de Stokes. As partículas em uma dispersão sedimentam a uma velocidade contante  $v$ , que é determinada pela força gravitacional  $mg = \rho_s Vg$  menos a flutuabilidade  $\rho_f Vg$  e a força de atrito de Stokes  $3\pi\mu vd$ :

$$V_s(\rho_s - \rho_f)g = 3\pi\mu vd \quad (3.12)$$

onde,

$V_s = \pi d^3/6 =$  volume da partícula;

$\rho_s =$  densidade da partícula;

$\rho_f =$  densidade do fluido;

$g =$  aceleração gravitacional;

$\mu =$  coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido a determinada temperatura;

$d_s =$  diâmetro da partícula.

Desta forma, a velocidade terminal de sedimentação no regime de Stokes é dada por:

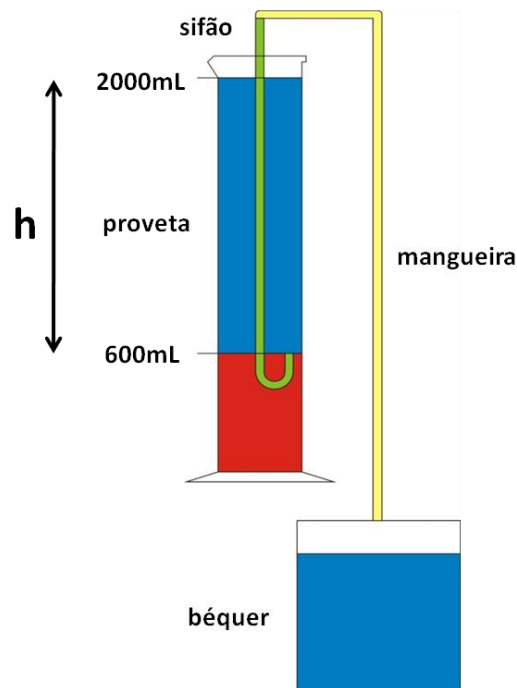
$$v_\infty = \frac{h}{t} = \frac{(\rho_s - \rho_f)g}{18\mu} d^2 \quad (3.13)$$

Logo, o tempo de sedimentação em função da altura de queda  $h$  pode ser obtido através da equação (3.14):

$$t = \frac{18\mu}{(\rho_s - \rho_f)g} \frac{h}{d^2} \quad (3.14)$$

Desta maneira, a separação da fração granulométrica  $< 2\mu\text{m}$  é realizada com base no princípio da lei de Stokes, onde os grãos de argila são modelados matematicamente como se fossem pequenas esferas com  $2\mu\text{m}$  de diâmetro ( $d_p$ ), e densidade aproximada de  $2,65 \text{ g/cm}^3$  ( $\rho_s$ ), submetidos a um processo de sedimentação livre em uma proveta de 2000 mL, completada com água ( $\rho_f = 1 \text{ g/cm}^3$ ), calculando-se a viscosidade dinâmica do fluido ( $\mu$ ) em função da sua temperatura. Assim, ao obter-se a velocidade terminal da partícula ( $v_\infty$ ), o tempo de sedimentação ( $t_s$ ) pode ser facilmente calculado em função da altura de queda ( $h$ ).

Inicialmente, o material na fração total é desagregado por agitação mecânica em meio líquido, com o auxílio de um orbitador durante 24h. Posteriormente, ele é encaminhado a outro processo de desagregação com auxílio de um ultrassom de ponteira, para só depois ser submetido a um processo de decantação em proveta (Fig. 3). Ao ter sido atingido o tempo de sedimentação necessário para a decantação da fração  $< 2\mu\text{m}$  em função da altura de queda  $h$ , o material em suspensão é retirado com o auxílio de um sifão e depositado em um copo de b quer, para ser posteriormente submetido a um processo de concentra o por centrifuga o.



**Figura 3** - sistema de separa o da fra o granulom trica  $< 2\mu\text{m}$  por sedimenta o.

### 3.2.2 Ativação ácida

O processo de ativação ácida tem por objetivo aumentar as propriedades adsorptivas e catalíticas da esmectita presente na bentonita. A ativação ácida promove a dissolução parcial da argila, e é caracterizada pela substituição inicial de cátions interfoliares por  $H^+$ , pela posterior dissolução das folhas octaédricas e tetraédricas e lixiviação dos cátions estruturais, reduzindo, conseqüentemente, o grau de cristalinidade do material.

Após a moagem e a separação da fração  $< 74\mu m$  da bentonita por peneiramento, o material é encaminhado para pesagem, para ser posteriormente submetido ao processo de ativação ácida. O ataque é realizado com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 2M e 4M, a temperatura de  $90^\circ C$ , sob agitação mecânica, numa proporção de 12 g de bentonita para 120 mL de solução ácida, sob diferentes tempos de tratamento: 30min, 1h, 2h e 3h. Terminado o processo de ativação, o material é imediatamente filtrado a vácuo, sendo posteriormente submetido a lavagem com água deionizada e remoção de sulfatos com cloreto de bário ( $BaCl_2$ ). Após isto, as amostras são postas para secar em uma estufa a  $55^\circ C$  durante 24h, sendo posteriormente encaminhadas para análise e aos ensaios de descoloramento.

### 3.2.3 Difractometria de raios X

A aplicação da técnica de difratometria de raios X tem como objetivo identificar as fases minerais presentes na bentonita de Melo, em especial, o tipo de esmectita que compõe o material. Trata-se da técnica analítica mais importante na caracterização mineralógica de argilominerais, fornecendo os dados base para a aplicação e interpretação dos resultados oriundos de outras técnicas de análise.

Dentre as radiações que constituem o espectro eletromagnético, os raios X encontram-se na sua porção mais energética, com comprimentos de onda entre 0,2 a  $200 \text{ \AA}$ , e energia entre 0,6 e 60 keV. Os raios X provêm de transições eletrônicas na eletrosfera de átomos, fenômeno conhecido como radiação característica, ou através da frenagem brusca de cargas com alta velocidade, processo conhecido como radiação contínua ou radiação de frenagem.

As ondas, em geral, interferem umas com as outras. Em especial ondas com o mesmo comprimento de onda podem interferir de forma construtiva ou destrutiva, dependendo da diferença de fase que há entre elas. Quando as ondas estão em fase, ou seja, quando o máximo de uma está alinhado com o máximo de outra, elas interferem construtivamente, resultando em uma onda com maior amplitude. Quando as ondas não estão perfeitamente em fase, a onda



resultante tem amplitude menor. Quando uma onda de raios X incide sobre um conjunto de átomos, distanciados uns dos outros por distâncias da mesma ordem do comprimento de onda, é gerado um conjunto de ondas esféricas, que interferem uma com a outra (espalhamento elástico).

Os obstáculos adequados para o fenômeno de difração de raios X são os planos atômicos, cujas distâncias são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda de raios X com energia ~10 keV. Os planos atômicos são definidos pela localização dos átomos existentes dentro da rede cristalina do material. Entretanto, podem cruzar o cristal em outras direções que as definidas pelas faces da célula unitária, nesse caso, os índices de Miller ( $hkl$ ), passam a ter valores mais altos (diferentes de zero).

A formação de interferência construtiva de raios X em átomos localizados em planos cristalinos ocorre somente se as ondas circulares geradas nos planos atômicos em diferentes profundidades do material se encontram em determinados ângulos. Esse fenômeno é denominado de difração de raios X, e é descrito pela seguinte equação, conhecida por lei de Bragg:

$$2d_{hkl} \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad (3.15)$$

onde,

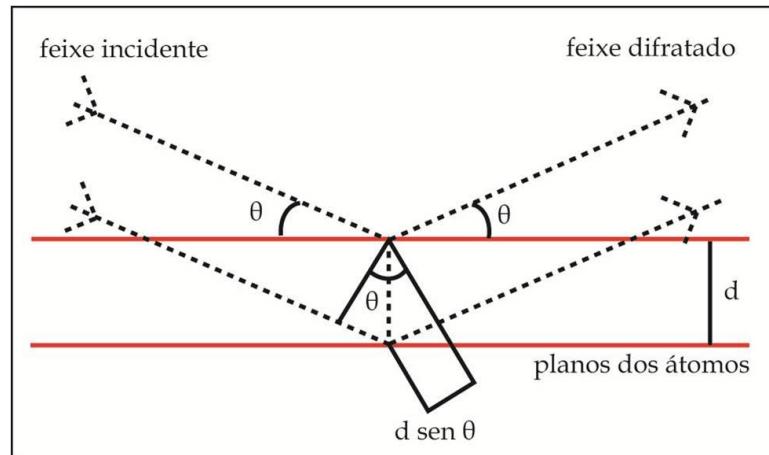
$d_{hkl}$  = distância interplanar (Å);

$\theta$  = ângulo de incidência dos raios X (°);

$n$  = ordem de difração (usualmente igual a 1);

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios X (monocromático) (μm).

A difração de raios X pelos planos cristalinos resulta de um processo em que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda. Um feixe difratado é produzido quando algumas condições geométricas, expressas pela Lei de Bragg, forem satisfeitas (Gomes, 1984). Quando os raios atingem uma substância cristalina, as ondas geradas se propagam em fase, que geram frentes de onda e amplificam o sinal por interferência construtiva. Desta maneira, podem ser traçadas retas tangentes a estas frentes de onda, o que é chamado de ordem de difração ( $n$ ). Ao posicionarmos a fonte e o receptor de modo que  $n$  seja sempre de primeira ordem ( $n = 1$ ), é possível calcular a distância interplanar ( $d$ ), característica de cada mineral. Como cada substância cristalina possui um conjunto de distâncias interplanares características, é possível diferenciar e identificá-las por este método.



**Figura 4** - fenômeno da difração de raios X nos planos cristalinos.

## Instrumentação

O raio X monocromático utilizado pela técnica é gerado no interior de um tubo de raios X, junto com radiação contínua de frenagem. O tubo selado de raios X consiste em um tubo de quartzo ou cerâmica, evacuado, em cujo interior se encontra um filamento de tungstênio, aquecido por uma corrente elétrica. Entre o filamento e o anodo de cobre, ou molibdênio, se aplica uma tensão de 40 a 100 kV, responsável pela aceleração dos elétrons contra o alvo.

A obtenção de um feixe de raios X monocromático a partir do espectro gerado no tubo é dada através da utilização de um filtro de determinado material, que tenha a borda de absorção entre os picos  $K\alpha$  e  $K\beta$  do tubo. Normalmente, o material do filtro possui número atômico uma unidade inferior em relação ao alvo do tubo, isto é, para um tubo de cobre se utiliza filtro de níquel, e para um tubo de cobalto, um filtro de ferro.

O detector que recebe os raios X difratados pela amostra é composto por um cristal cintilador, composto por NaI dopado com telúrio, acoplado a uma fotomultiplicadora e uma eletrônica de contagem, que detectam e contam os pulsos de luz provocados pela passagem de raios X no cintilador. Este conjunto é denominado contador de cintilações, sendo capaz de contar a até, aproximadamente, 1.000.000 de contagens por segundo (1000 kcps).

O equipamento utilizado para as análises do material trata-se do difratômetro do laboratório de difratometria de raios X, do Instituto de Geociências, modelo Siemens D5000, o qual apresenta um espectrômetro do tipo Bragg-Brentano. Este tipo de aparelho desloca simultaneamente o feixe incidente (tubo) e o detector por um ângulo  $\theta$ . Dessa maneira, o tubo e o detector são movimentados sobre um goniômetro de grande precisão angular com passos

de alguns centésimos de grau. Em cada passo é determinada a intensidade do feixe difratado nesse ângulo, fazendo-se uma contagem por um determinado tempo.

### **Preparação da amostra e condições analíticas**

Antes de se realizar a caracterização detalhada do argilomineral presente na amostra, normalmente, é realizada uma análise de varredura de todos os minerais que compõem o material. Desta maneira, são identificadas outras fases minerais presentes na rocha, garantindo-se assim um maior grau de conhecimento sobre o material com que está se trabalhando. Nesse tipo de análise, usa-se o método do pó, onde o material é exposto aos raios X na forma pulverizada. As amostras são moídas em gral de ágata e peneiradas na fração < 74 $\mu$ m, sendo posteriormente depositadas em uma lâmina, de tal maneira que estatisticamente existam grãos em número suficientemente orientados em todas as direções, de modo que todas as orientações cristalinas fiquem disponíveis para a difração.

Entretanto, quando o objetivo da análise é a caracterização detalhada do argilomineral presente na amostra, os procedimentos são outros. Por meio da separação da fração < 2 $\mu$ m, os argilominerais são concentrados em uma solução. Esta solução contendo uma mistura de água e argila é depositada em uma lâmina de vidro, obtendo-se assim uma lâmina orientada. Após a amostra ter secado em condições ambientes, ela deve ser analisada sob três condições analíticas: natural, glicolada e calcinada.

O primeiro método analítico identifica o argilomineral em condições naturais, ou seja, sem ter sido submetido a nenhum tipo de tratamento térmico ou químico. Através do método de glicolação, a amostra é submetida a um tratamento com etileno glicol, com o objetivo de verificar se o argilomineral apresenta capacidade de expansão da camada interfoliar, ou seja, o aumento da distância interplanar ( $d$ ), para ser posteriormente submetido à análise. Por fim, o processo de calcinação analisa a resistência térmica do material, visto que alguns tipos de argilominerais ao perderem voláteis têm o colapso da sua camada interfoliar, em outras palavras, redução da distância  $d$ .

Desta maneira, os resultados obtidos sob estas três condições analíticas são avaliados conjuntamente, a partir da comparação dos picos de difração observados nos difratogramas com um banco de dados chamado *PDF (Powder Diffraction File)*, possibilitando assim a identificação do argilomineral presente na amostra.

### 3.2.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

No presente projeto, a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier tem como objetivo principal a caracterização da estrutura e da composição química por meio da identificação dos conjuntos moleculares que compõem o material estudado, em especial o argilomineral presente na bentonita. Essencialmente, o método funciona como uma técnica de suporte aos dados obtidos por difratometria de raios X e espectrometria de fluorescência de raios X.

A espectroscopia de infravermelho (IR) é um tipo de espectroscopia de absorção molecular que utiliza os comprimentos de onda da região do infravermelho do espectro eletromagnético. Da mesma maneira que as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser utilizada na identificação de compostos, ou na investigação da composição de determinada amostra.

A técnica conhecida por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) trata-se de um aprimoramento do método, pelo fato de possibilitar a coleta do espectro mais rapidamente. Em vez de coletar os dados por meio da variação da frequência da luz infravermelha monocromática, a luz infravermelha (incluindo todos os comprimentos da faixa de onda usada) é guiada através de um interferômetro. Desta maneira, após passar pela amostra, o sinal medido é submetido a uma transformada de Fourier, resultando em um espectro idêntico ao da espectroscopia de infravermelho dispersiva. Além de serem mais baratos que os espectrofotômetros IR convencionais, os espectrofotômetros FTIR realizam a medida de um único espectro mais rapidamente pelo fato de possibilitarem que as informações de todas as frequências sejam colhidas simultaneamente. Isso permite que se façam múltiplas leituras de uma mesma amostra, aumentando a sensibilidade da análise.

A técnica se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula, conhecidos como “níveis vibracionais”. Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da sua geometria molecular, das massas atômicas e, eventualmente, do acoplamento vibracional. Se a molécula receber radiação eletromagnética com a mesma energia de uma dessas vibrações, a luz será absorvida desde que sejam atendidas determinadas condições: para que um tipo de vibração apareça no espectro, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante esta vibração. As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, rotação, *wag* e *twist*.

Para se realizar medidas em um determinado material, um raio monocromático de luz infravermelha que é incidido na amostra, sendo a quantidade de energia transmitida registrada. Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse, normalmente entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , um gráfico pode ser construído, apresentando no eixo horizontal o “número de onda” em  $\text{cm}^{-1}$ , e os níveis de absorbância ou transmitância em %, no eixo vertical.

### **Preparação da amostra**

A fim de serem analisadas, as amostras de bentonita, em condições naturais ou ativada, devem ser adequadamente moídas em gral de ágata com auxílio de um pistilo, para serem posteriormente pesadas. A pesagem é realizada com o auxílio de uma balança analítica, onde deve ser preparada uma mistura com  $1,5$  mg de amostra e  $100$  mg de brometo de potássio (KBr). Feito isto, essa mistura é moída e prensada, a fim de se formar uma pastilha pela qual a luz infravermelha possa passar. O brometo de potássio é utilizado para dar volume à pastilha, não interferindo na análise, pelo fato de não absorver a radiação infravermelha, o que garante que as linhas espectrais sejam exclusivamente do analito.

A prensagem é realizada com o auxílio de uma prensa hidráulica e uma bomba de vácuo, durante  $10$  minutos, aplicando-se as seguintes forças:

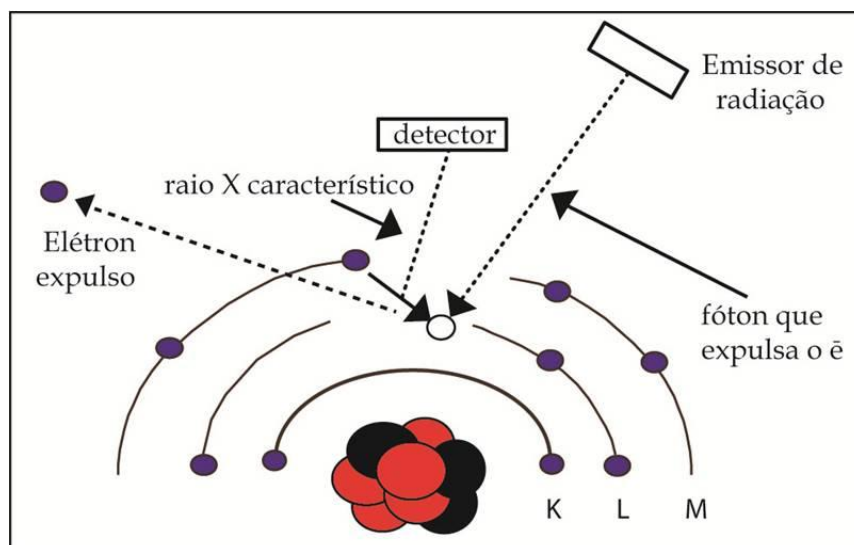
- $15\text{ kg}_f$  durante  $4$  minutos;
- $20\text{ kg}_f$  durante  $3$  minutos;
- $30\text{ kg}_f$  durante os últimos  $3$  minutos.

Após a confecção da pastilha, a mesma é submetida a um processo de secagem a  $110^\circ\text{C}$  durante  $24\text{h}$ , para ser posteriormente encaminhada à análise.

### 3.2.5 Espectrometria de fluorescência de raios X

A análise química pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X terá como objetivo a obtenção dos percentuais em peso dos óxidos de elementos maiores e menores que compõem o material em estudo. A partir dos percentuais de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  obtidos pela técnica de análise química por espectrometria de fluorescência de raios X, e dos resultados de difratometria de raios X e espectroscopia de infravermelho, pretende-se identificar e construir a fórmula estrutural teórica do argilomineral existente na bentonita.

Na técnica de fluorescência de raios X, a amostra é bombardeada com fótons de alta energia, provenientes do tubo de raios X, de maneira que interferimos em toda eletrosfera, de forma extremamente energética. O fenômeno relevante para a espectrometria de fluorescência de raios X trata-se da reorganização de toda eletrosfera depois dos fótons de raios X incidentes terem arrancado um elétron da camada mais interna (Fig. 5).



**Figura 5** - interação do feixe de raios X com os átomos dos elementos químicos.

A geração de raios X resulta da interação de um filamento aquecido (cátodo), funcionando como fonte de elétrons, com um alvo (ânodo) de natureza diversa (cobre, molibdênio, tungstênio). A aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo faz com que os elétrons emitidos pelo filamento incandescente sejam acelerados em direção ao ânodo, havendo ali transformação de energia cinética em calor e em menor extensão, raios X (Gomes, 1984). Quando os raios X com comprimento de onda de  $0,615 \text{ \AA}$  incidem sobre os

elementos existentes na amostra, ocorre a ionização dos diferentes orbitais pelo efeito fotoelétrico, ou seja, a radiação arranca elétrons de determinados níveis atômicos. Desta maneira, os elétrons dos níveis mais externos transicionam para os níveis mais internos, liberando fótons com quantidades diferentes de energia (frequências e comprimentos de ondas diferentes). Através desse fenômeno é possível identificar de qual elemento químico provém determinada radiação.

Da mesma maneira que a difração de raios X, a fluorescência de raios X baseia-se na lei de Bragg (3.15), entretanto, neste caso, as distâncias interplanares  $d$  são conhecidas, obtidas a partir do conjunto de cristais analisadores acoplado ao aparelho. Neste caso, as incógnitas na equação de Bragg tratam-se dos comprimentos de onda dos fótons liberados durante as transições eletrônicas. Como as contagens de cada elemento analisado são comparadas a padrões, a técnica proporciona dados quantitativos.

## **Instrumentação**

Um equipamento de análise consiste essencialmente de um dispositivo de excitação de amostra e de um dispositivo que analisa a resposta da amostra a esta excitação. Na FRX a excitação provém de um tubo de raios X, que fornece os fótons de alta energia que produzem o fenômeno de fluorescência dos raios X característicos dos analitos. A análise é realizada por um espectrômetro de dispersão em comprimento de onda (WDS – *Wavelength Dispersive Spectrometer*): um conjunto composto por cristais e detectores montados em um goniômetro do tipo  $\theta$ - $2\theta$ .

Os raios X fluorescentes provenientes da amostra contêm radiação de diversos comprimentos de onda, correspondentes aos fótons das diversas transições eletrônicas que ocorrem nos diferentes tipos de átomos (analitos) contidos na amostra. Para que se possa distinguir as diferentes energias e poder colocá-las as entidades correspondentes a cada energia em um gráfico (espectro), é necessário provocar uma dispersão no feixe de radiação, através da difração de raios X em um cristal analisador. Na tabela 3 são listados alguns dos principais cristais analisadores e suas respectivas distâncias interplanares:

Abreviação	Designação	Distância 2d (Å)	Elementos alcançados
LiF 200	Fluoreto de Lítio	4,028	K – U
LiF 200	Fluoreto de Lítio	2,848	V - U
Ge 111	Germânio	6,532	P, S, Cl
PE ou PET	Pentaeritritol	8,742	Cl – Al
TAP	Hidrogenoftalato de tálio	25,9	Mg - O

**Tabela 3** - Principais cristais analisadores utilizados pela FRX.

### Preparação da amostra

Para análise de elementos maiores confeccionam-se pastilhas fundidas, as quais são feitas com 1g da amostra pulverizada (moagem em gral de ágata) e 7g de tetraborato de lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). Posteriormente, as pastilhas são levadas ao forno a 1200°C durante 5 minutos, e sendo resfriadas rapidamente em contato com um cilindro de cobre. A amostra é diluída em fundente (tetraborato) para eliminar os efeitos do tamanho de grão e o efeito matriz.

No caso de análise dos elementos-traço, confeccionam-se pastilhas prensadas, na qual a amostra deve ser pulverizada em gral de ágata, e em seguida, levada à estufa por no mínimo uma hora para eliminar a umidade. Posteriormente, são pesados 5g de amostra e 1g de ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), para obter-se coesão. Esta mistura é homogeneizada em gral de ágata e levada à prensa hidráulica sob pressão de 4 toneladas durante 3 minutos, formando uma pastilha com 3,5cm de diâmetro.



### 3.2.6 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

O objetivo da técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X foi a realização de análises químicas semi-quantitativas do material ativado para o monitoramento das modificações químicas e estruturais decorrentes do tratamento ácido. Desta forma, os dados referentes às modificações da composição do material poderão ser correlacionados com o seu desempenho nos ensaios de descoramento de óleo vegetal.

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) é uma técnica analítica utilizada para a análise elementar ou a caracterização química de uma amostra. É uma das variantes da espectroscopia de fluorescência de raios X, que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre a radiação eletromagnética e a matéria, ou seja, a análise dos raios X emitidos pela matéria em resposta ao ser atingida com partículas carregadas. Seus recursos de caracterização são em grande parte devido ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma única estrutura atômica permitindo raios X que são característicos da estrutura atômica de um elemento a ser identificados individualmente uns dos outros. Essa técnica funciona por meio de um detector que capta a energia liberada pelas mudanças de níveis energéticos dos átomos excitados quando atingidos com o feixe de elétrons. Uma das limitações da técnica é o fato de não possibilitar o uso de padrões, tornando-a semi-quantitativa, porém bastante útil na identificação de mudanças químicas em escalas bastante reduzidas ou mesmo em fases hidratadas, como as argilas.

Existem quatro componentes principais da configuração EDS: a fonte de raios X, o detector de raios X, o processador de pulso e o analisador. Normalmente, os sistemas EDS são os mais encontrados em microscópios eletrônicos de varredura (MEV-EDS) e microsondas eletrônicas. Os microscópios eletrônicos de varredura são equipados com um cátodo e lentes magnéticas para criar e focar um feixe de elétrons, sendo desde os anos 1960 equipados com recursos de análise elementar. Um detector é usado para converter a energia de raios X em sinais de tensão, e esta informação é enviada para um processador de pulso, que mede os sinais e os transmite para um analisador para exibir os dados de análise.

O procedimento para análises em MEV-EDS é a metalização da amostra com C, Au ou Pd. Esse procedimento é realizado para permitir a condução de elétrons pela amostra, pois a abundância de elétrons detectados pode gerar imagens distorcidas.

### 3.2.7 Ensaios de descoramento

Os ensaios de descoramento têm por objetivo a absorção das impurezas existentes no óleo de soja por parte das amostras de bentonita ativadas sob diferentes condições de tratamento. Os ensaios devem ser realizados sob agitação mecânica, com 0,8% de bentonita em relação ao peso de óleo de soja degomado neutralizado.

Depois de ter sido pesada uma amostra na fração granulométrica  $< 74\mu\text{m}$  de bentonita natural, ou ativada, em uma balança analítica, a mesma é misturada com uma amostra de 50 mL óleo de soja em um copo de béquer. O ensaio é realizado sob agitação mecânica constante, a uma pressão de 1atm e temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , durante trinta minutos. As condições de agitação mecânica constante e de temperatura são atingidas com o auxílio de um aquecedor com agitador magnético, onde o copo de béquer é submetido a um banho-maria visando uma maior estabilidade térmica. Terminada essa etapa, a mistura de óleo e bentonita é imediatamente filtrada a vácuo, e encaminhada à análise de espectroscopia de absorção molecular UV-visível.

### 3.2.8 Espectroscopia de absorção molecular UV-visível

O objetivo desta etapa consiste essencialmente na determinação da eficiência dos ensaios de descoramento através da análise do nível de absorbância das amostras de óleo de soja. A espectroscopia de absorção molecular UV-visível envolve a espectroscopia de fótons (espectrofotometria), e é caracterizada pela utilização da luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) e infravermelho próximo. Nessas faixas de energia, as moléculas sofrem transições eletrônicas moleculares.

A espectroscopia de absorção molecular consiste em uma técnica analítica baseada na medida da transmitância  $T$ , ou da absorbância  $A$ , de soluções contidas em células transparentes com caminho óptico  $b$ . Geralmente, a concentração  $c$  de um analito que absorve radiação está relacionada linearmente com a absorbância, como mostra a lei de Beer (3.16):

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (3.16)$$

A transmitância e a absorbância, geralmente não podem ser medidas em laboratório porque a solução do analito deve estar em uma recipiente transparente, ou célula. O fenômeno de reflexão ocorre na interface ar-superfície e também na interface parede-solução. A atenuação do feixe resultante é substancial, podendo ocorrer como consequência do espalhamento de moléculas grandes e, algumas vezes, da absorção pelas paredes do recipiente. Para compensar esses efeitos, a potência do feixe transmitido pela solução do analito é geralmente comparada com a potência do feixe transmitido por uma célula idêntica contendo apenas o solvente. Desta forma, uma transmitância e uma absorbância experimentais próximas da transmitância e da absorbância verdadeiras são então obtidas com o uso das equações (3.17) e (3.18):

$$T = \frac{P_{solução}}{P_{solvente}} \sim \frac{P}{P_0} \quad (3.17)$$

$$A = \log \frac{P_{solvente}}{P_{solução}} \sim \log \frac{P_0}{P} \quad (3.18)$$

Os termos  $P_0$  e  $P$  estão associados à potência da radiação após sua passagem através de uma célula contendo as soluções de solvente e do analito, respectivamente.

O instrumento utilizado pela técnica de espectroscopia UV-visível é chamado de espectrofotômetro. Para se obter informações sobre a absorção de uma amostra, ela deve ser inserida no caminho óptico do aparelho. Desta maneira, a luz UV-visível, em um determinado comprimento de onda é passada pela amostra, fazendo com que o espectrofotômetro meça o quanto da luz foi absorvido pela substância. A transmitância da amostra é definida por  $(P/P_0)$ , a qual se refere à razão entre a intensidade da luz incidente na amostra  $P_0$ , e a intensidade de luz transmitida pela amostra  $P$ , normalmente expressa em %. A partir dessa informação, a absorbância de ambos é determinada para um dado comprimento de onda, ou como uma função de uma faixa de comprimentos de onda.

Logo após o término de cada ensaio de decoloramento, a amostra de óleo de soja deve ser imediatamente filtrada a vácuo, com o intuito de reter a argila no filtro, e separarmos apenas o óleo. Assim, as amostras de óleo devem ser colocadas em uma cubeta, que é posteriormente inserida em um espectrofotômetro para a realização da análise. Desta maneira, o caminho óptico da luz pela amostra  $b$  corresponde à largura da cubeta.

Por fim, a eficiência dos ensaios de descoloramento ( $BE$ ) será determinada pela medida de absorbâncias relativa entre a amostra de óleo submetida ao ensaio sem a argila ( $A_0$ ), e as amostras tratadas com argila em condições naturais, e ativadas por ácidos de diferentes concentrações e tempos de tratamento ( $A_b$ ), por meio de um espectrofotômetro digital com comprimento de onda na faixa ( $\lambda = 421$  a  $670\text{nm}$ ). A equação de eficiência dos ensaios de descoloramento ( $BE$ ) é apresentada abaixo:

$$BE(\%) = \frac{(A_0 - A_b)}{A_b} 100 \quad (3.19)$$

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

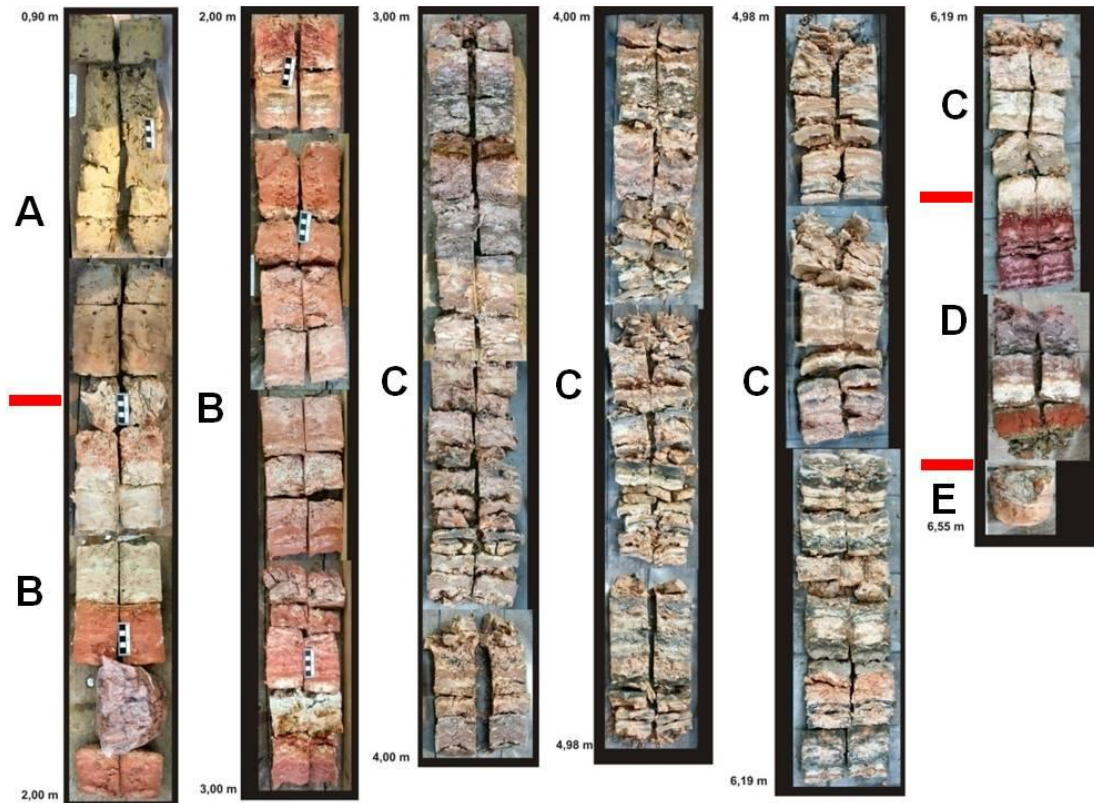
Neste capítulo são apresentados os resultados das técnicas adotadas na metodologia proposta pelo trabalho. Inicialmente, serão apresentados os resultados referentes à etapa de avaliação do depósito, seguidos pelos dados obtidos nas etapas de caracterização mineralógica e química do argilomineral, assim como, nos estudos da avaliação das propriedades tecnológicas do material. Além de serem fornecidos os resultados, em cada etapa será realizada uma discussão sobre os dados, com o intuito de compreendê-los e justificá-los.

### **4.1 AVALIAÇÃO DO DEPÓSITO**

Este capítulo tem por objetivo apresentar os resultados obtidos pelas técnicas aplicadas na avaliação do depósito de Melo. Em primeiro lugar, serão apresentados os dados obtidos durante a etapa de descrição dos testemunhos de sondagem. Posteriormente, serão apresentadas a análise estatística do banco de dados e o modelo geológico tridimensional do depósito. Por fim, serão apresentados os dados referentes às técnicas de estimativa e cubagem da reserva mineral.

#### **4.1.1 Descrição dos testemunhos de sondagem**

A descrição do testemunho de sondagem do poço C2 (Fig. 6) possibilitou a identificação de cinco tipos de litologias (tabela 4). A porção superior do poço é constituída por uma camada de solo com aproximadamente 0,53 m de espessura (nível A) sobreposta a uma camada de siltito com uma espessura aproximada de 1,57 m (nível B). A cerca de 3 m de profundidade, encontram-se dois níveis de bentonita: o primeiro, com 3,31 m de espessura e cor creme, denominado bentonita C (nível C); e o segundo, com 20 cm, o qual consiste em uma bentonita de cor vermelha, denominada bentonita V (nível D). Na base do poço, a cerca de 6,51 m de profundidade, é encontrada uma camada de arenito.



**Figura 6** – montagem fotográfica do testemunho de sondagem do poço C2.

As amostras selecionadas para as etapas de caracterização mineralógica e química, assim como, para os testes tecnológicos foram coletadas do nível C. Para fins de cubagem do depósito, os níveis A, B, C e D foram agregados para a formação de duas camadas denominadas: “capeamento” e “bentonita”. O capeamento incluiu os níveis de solo e siltito, assim como os primeiros 90 cm de solo friável que não foram recuperados pelo testemunho. A camada de “bentonita” englobou os níveis C e D de bentonita, referentes às bentonitas de cor creme e vermelha, respectivamente.

Nível	Litologia	Profundidade (m)	Espessura (m)	Nível (cubagem)	Espessura (m)
A	Solo	0,90 - 1,43	0,53	Capeamento (estéril)	3,00
B	Siltito	1,43 - 3,00	1,57		
C	Bentonita C	3,00 - 6,31	3,31	Bentonita	3,51
D	Bentonita V	6,31 - 6,51	0,20		
E	Arenito	6,51 - 6,55	0,04	Estéril	-

**Tabela 4** – níveis, profundidades e espessuras das litologias descritas com base no testemunho de sondagem do poço C2.

#### 4.1.2 Análise estatística

A análise estatística do banco de dados foi realizada com o objetivo de se conhecer as distribuições de frequências das cotas capa e lapa das camadas de cobertura e bentonita, assim como, as suas espessuras médias. Neste contexto, destacam-se a obtenção de medidas descritivas de tendência central, de localização, espalhamento e forma do conjunto de dados, assim como a construção de histogramas e funções de distribuição cumulativa (*cdf*), visando à identificação de modelos de distribuição que auxiliem na descrição destas populações.

Para a realização desta etapa, o banco de dados, constituído de 31 testemunhos de sondagem, previamente formatado em planilhas do *Microsoft Office Excel*, foi adequadamente organizado em um arquivo .txt para dar entrada no software *S-GeMS v2.1 (Stanford Geostatistical Modeling Software)*, utilizado para a realização da análise estatística, construção dos histogramas, gráficos de funções de distribuição cumulativa e diagramas de dispersão. As distribuições de frequências das cotas e espessuras das camadas foram analisadas estatisticamente, inicialmente, com base na teoria de distribuição normal.

Para se representar graficamente o conjunto de dados em tabelas de distribuição de frequência e histogramas, deve-se agrupar os dados em classes, atribuindo a cada classe um valor máximo e mínimo. As classes devem ter o mesmo tamanho e não devem se superpor. Desta forma, para a determinação de um número adequado de classes, foi utilizada a fórmula de Sturges (4.1), que estabelece:

$$K = 1 + 3,3 \log_{10} N \quad (4.1)$$

onde  $K$  é o número de intervalos de classe, e  $N$  representa o número de dados. Assim, com base em 31 testemunhos de sondagem obteve-se  $K=5,921494$  o qual foi aproximado para  $K=6$ , para fins práticos.

Abaixo, são apresentadas as tabelas de distribuição de frequências (tabelas 5, 6 e 7) referentes às cotas capa da camada de cobertura e as cotas capa e lapa da camada de bentonita.

Classes (m)	Frequências		
	Observada	Relativa	Acumulada
126,850 - 130,567	2	6,45	6,45
130,567 - 134,283	4	12,90	19,35
134,283 - 138,000	7	22,58	41,94
138,000 - 141,717	11	35,48	77,42
141,717 - 145,433	5	16,13	93,55
145,433 - 149,150	2	6,45	100,00
Total	31	100,00	

**Tabela 5** – distribuição de frequências das cotas capa da camada de cobertura.

Classes (m)	Frequências		
	Observada	Relativa	Acumulada
122,630 - 126,483	2	6,45	6,45
126,483 - 130,337	4	12,90	19,35
130,337 - 134,190	14	45,16	64,52
134,190 - 138,043	8	25,81	90,32
138,043 - 141,897	2	6,45	96,77
141,897 - 145,750	1	3,23	100,00
Total	31	100,00	

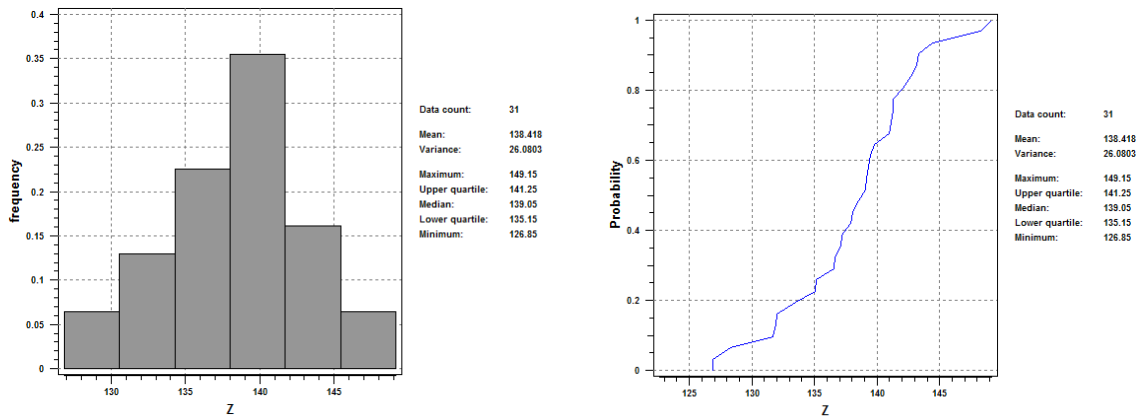
**Tabela 6** – distribuição de frequências das cotas capa da camada de bentonita.

Classes (m)	Frequências		
	Observada	Relativa	Acumulada
122,630 - 126,483	5	16,13	16,13
126,483 - 130,337	10	32,26	48,39
130,337 - 134,190	11	35,48	83,87
134,190 - 138,043	3	9,68	93,55
138,043 - 141,897	1	3,23	96,77
141,897 - 145,750	1	3,23	100,00
Total	31	100,00	

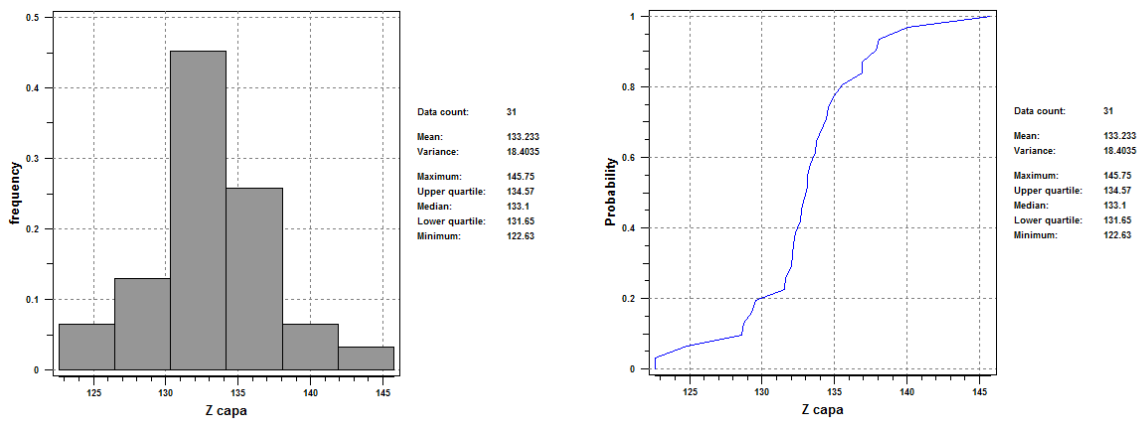
**Tabela 7** – distribuição de frequências das cotas lapa da camada de bentonita.

A seguir, são apresentados os histogramas e os gráficos de funções de distribuição cumulativa (*cdf*) (figuras 7, 8 e 9) gerados com auxílio do software *S-GeMS*:

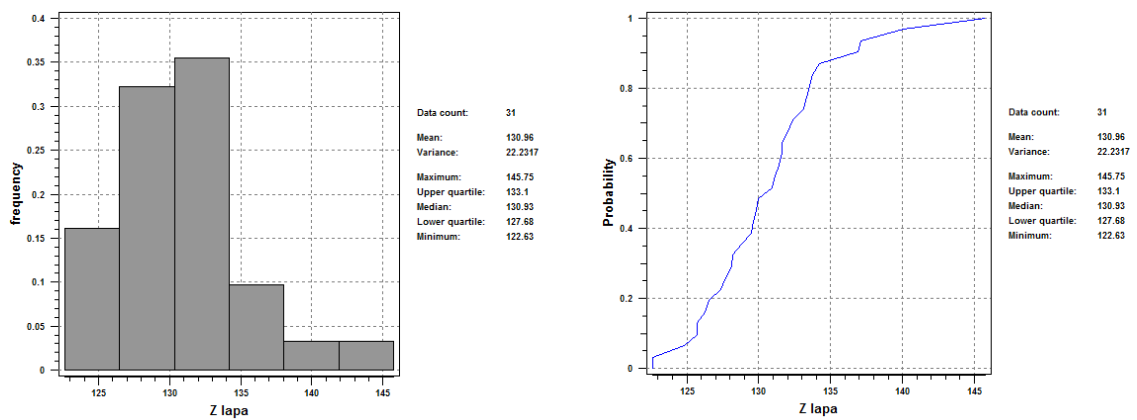




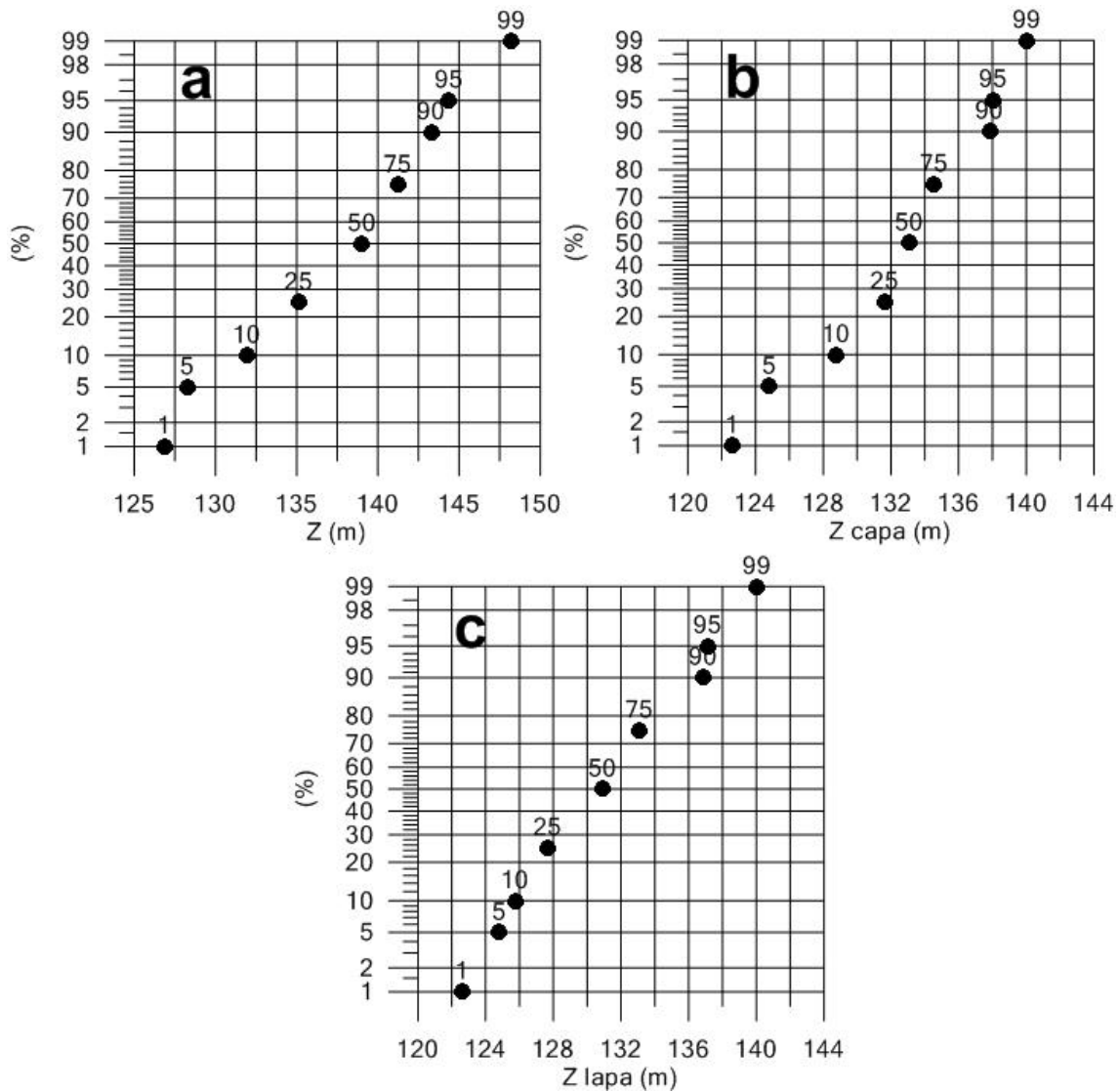
**Figura 7** – histograma e função de distribuição cumulativa das cotas capa da camada de cobertura.



**Figura 8** – histograma e função de distribuição cumulativa das cotas capa da camada de bentonita.



**Figura 9** – histograma e função de distribuição cumulativa das cotas lapa da camada de bentonita.



**Figura 10** – curvas acumulativas das freqüências das cotas capa da camada de cobertura (a), capa da camada de bentonita (b) e lapa da camada de bentonita (c) em gráficos de probabilidade aritmética.

A verificação da normalidade das variáveis em estudo foi realizada por meio da construção de curvas acumulativas das freqüências das cotas capa e lapa das camadas de cobertura e bentonita em gráficos de probabilidade aritmética (Fig. 10). Os gráficos atestaram a normalidade das distribuições estudadas pelo fato das curvas acumulativas se aproximarem de retas, o que seria a representação de distribuições normais de freqüência.

A seguir é apresentada uma tabela resumindo os parâmetros estatísticos calculados com base no modelo de distribuição normal referentes as cotas capa da camada de cobertura e as cotas capa e lapa da camada de bentonita (tabela 8).

Parâmetro estatístico	Cota capa cobertura (m)	Cota capa bentonita (m)	Cota lapa bentonita (m)
Média (m)	138,42	133,23	130,96
Erro padrão ( $s_x$ )	0,92	0,77	0,85
Variância ( $\sigma^2$ )	26,08	18,40	22,23
Desvio padrão ( $\sigma$ )	5,11	4,29	4,72
Máximo - $q(1)$	149,15	145,75	145,75
Quartil superior - $q(0.75)$	141,25	134,57	133,10
Mediana (M) - $q(0.5)$	139,05	133,10	130,93
Quartil inferior - $q(0.25)$	135,15	131,65	127,68
Mínimo - $q(0)$	126,85	122,63	122,63
Distância interquartil (IQR)	6,10	2,92	5,42
Assimetria (CS)	-0,19	0,21	0,96
Curtose (CK)	2,87	4,48	4,35
Coefficiente de variação (CV)	0,037	0,032	0,036
Número de amostras (n)	31	31	31

**Tabela 8** - parâmetros estatísticos calculados com base no modelo de distribuição normal para as cotas capa da camada de cobertura e cotas capa e lapa da camada de bentonita.

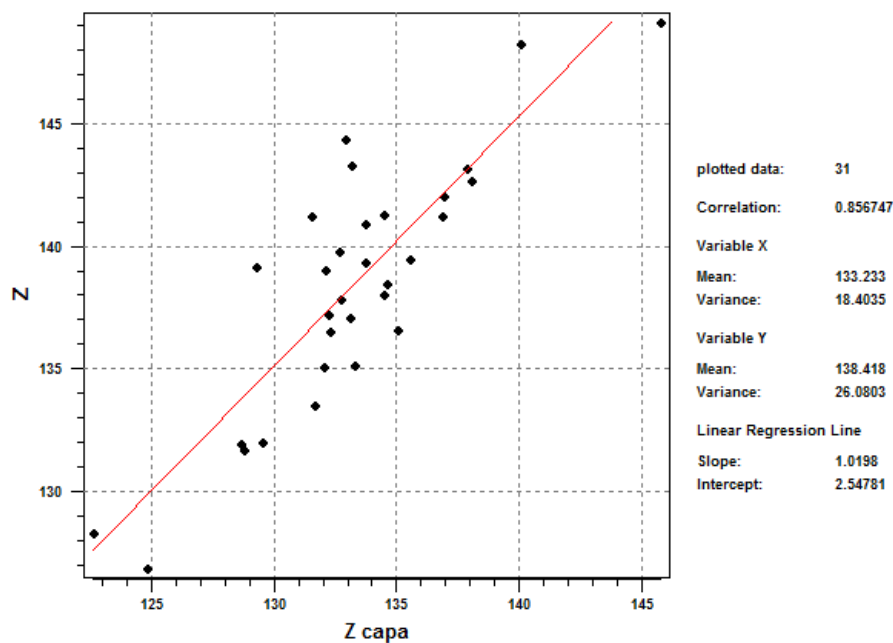
Os dados obtidos por técnicas estatísticas univariadas das cotas do depósito de Melo revelaram resultados interessantes. Inicialmente, com base na análise das médias aritméticas das cotas capa da cobertura e capa e lapa de bentonita obtiveram-se as espessuras médias das camadas de cobertura e bentonita, com 5,19 e 2,27 m de espessura, respectivamente. A análise dos valores de desvio padrão e variância das populações indicaram que a topografia do terreno apresenta maior variabilidade em relação às cotas capa e lapa da camada de bentonita, as quais caracterizam-se por possuir maior homogeneidade.

Os coeficientes de assimetria calculados para as distribuições das cotas capa das camadas de cobertura e bentonita apresentaram valores relativamente baixos, próximos de zero. A distribuição da cota lapa da camada de bentonita apresentou um  $CS=0,96$ , resultado que pode ser visto diretamente no seu histograma (Fig. 9), através de um leve prolongamento de uma cauda a direita. As variáveis referentes às cotas capa e lapa da camada de bentonita apresentaram coeficientes de curtose com valores superiores a 4 produzindo histogramas característicos de distribuições leptocúrticas (figuras 8 e 9).

Os valores relativamente baixos dos coeficientes de variação (na faixa de 3%) indicam que as distribuições podem ser adequadamente analisadas de acordo com o modelo normal de distribuição de frequências, não se fazendo necessária a transformação logarítmica dos dados, e a respectiva análise com base no modelo lognormal.

A análise estatística bivariada dos dados do depósito de Melo fundamentou-se, essencialmente, na construção de diagramas de dispersão entre as cotas capa e lapa dos níveis de cobertura e bentonita, assim como, no estudo e cálculo dos coeficientes de correlação linear e análise de regressão linear destes dados. O objetivo principal deste estudo foi inferir o grau de correlação entre essas variáveis.

A seguir, são apresentados os diagramas de dispersão entre as cotas capa e lapa dessas camadas (figuras 11, 12 e 13), assim como, uma tabela resumindo os coeficientes das retas de mínimos quadrados e de correlação linear calculados para os estes dados (tabela 9).



**Figura 11 - (A)** diagrama de dispersão entre as cotas capa das camadas de bentonita e cobertura.

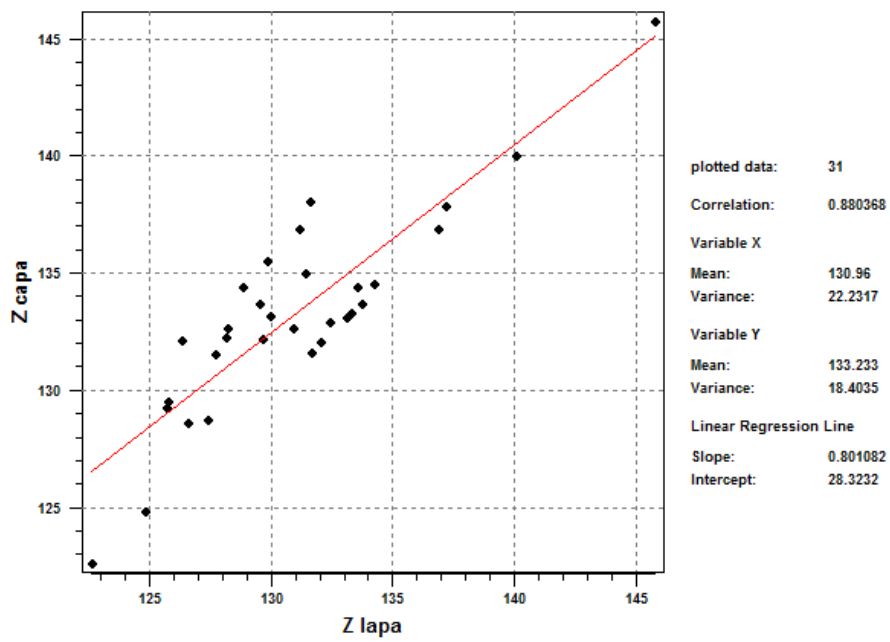


Figura 12 - (B) diagrama de dispersão entre as cotas lapa e capa da camada de bentonita.

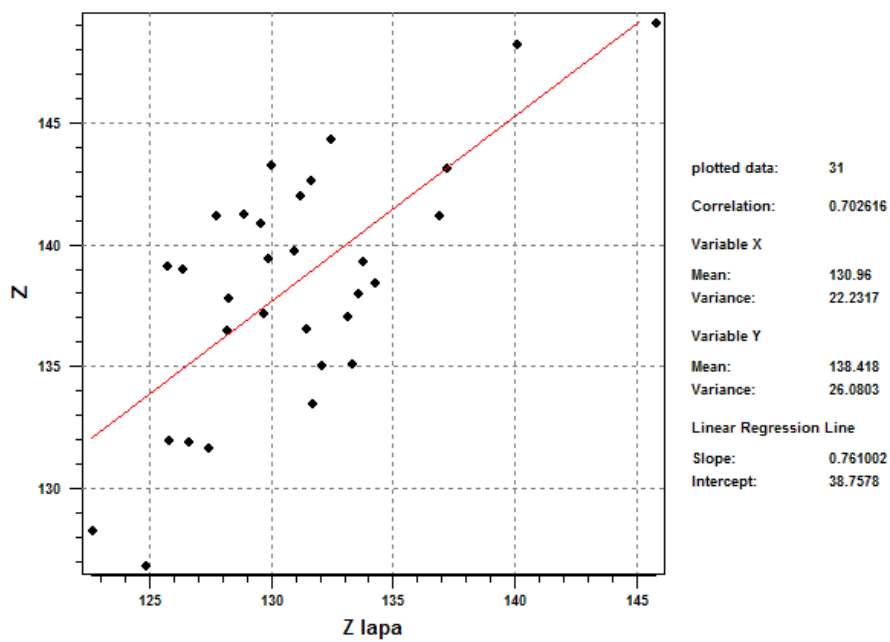


Figura 13 - (C) diagrama de dispersão entre as cotas lapa da camada de bentonita e capa da camada de cobertura.

Digrama de dispersão	a	b	$\rho$	n
A	1,019800	2,54781	0,856747	31
B	0,802081	28,3232	0,880368	31
C	0,761002	38,7578	0,702616	31

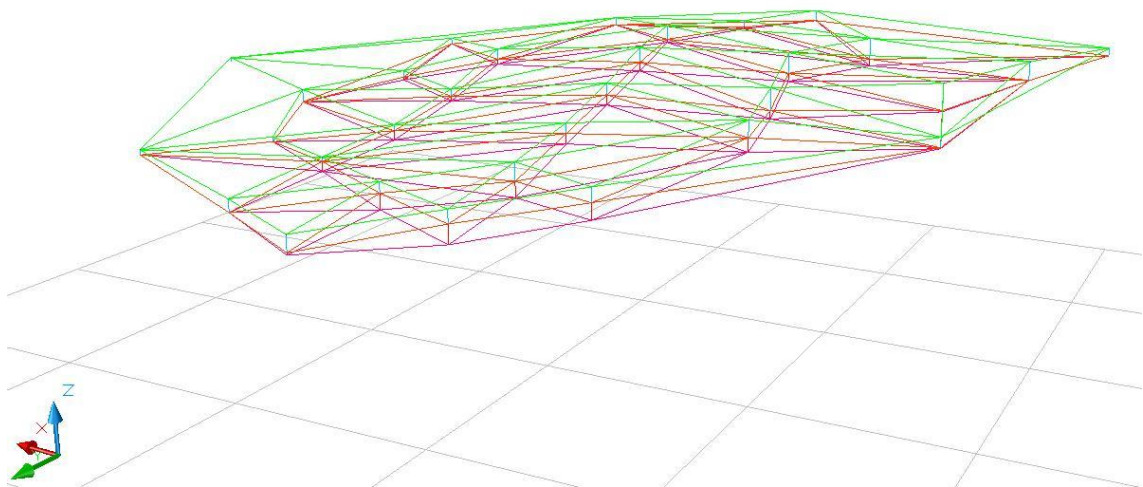
Tabela 9 - coeficientes das retas de mínimos quadrados (**a** e **b** da equação  $y = ax + b$ ) e de correlação linear ( $\rho$ ) calculados para os diagramas A, B e C listados acima.

A análise dos diagramas de dispersão e a obtenção das retas de regressão linear entre as variáveis em estudo revelaram que os dados apresentam uma boa correlação. Todas variáveis apresentaram correlação positiva e coeficientes de correlação linear com valores superiores a 0,7. O maior valor encontrado para os coeficientes de correlação linear entre as variáveis estudadas foi para o diagrama de dispersão entre as cotas lapa e capa do nível de bentonita ( $\rho=0,8804$ ), sendo seguido pelo coeficiente entre as cotas capa de bentonita e capa de cobertura ( $\rho=0,8567$ ), e por último, pelo coeficiente encontrado entre as cotas lapa de bentonita e capa de cobertura ( $\rho=0,7026$ ).

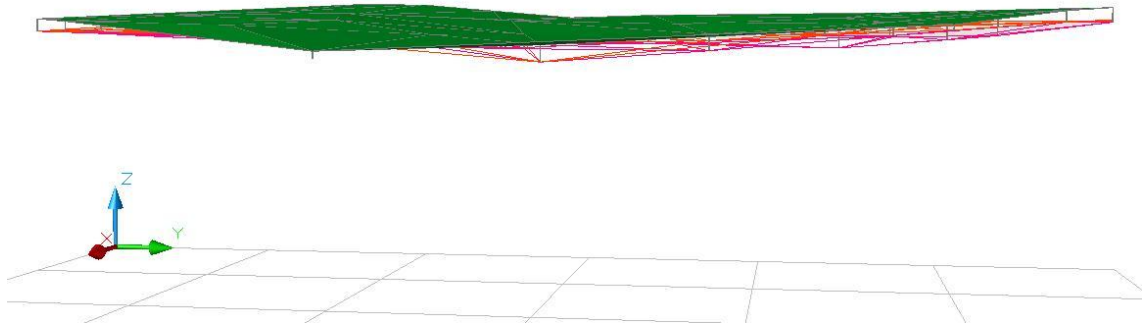
#### 4.1.3 Modelagem geológica

A construção do modelo geológico do depósito de Bañado de Medina foi realizada com auxílio do software *Autodesk AutoCAD 2009*. Inicialmente, foi dada a entrada ao conjunto de dados referente às coordenadas X, Y e Z das cotas capa e lapa das camadas de cobertura e bentonita dos 31 testemunhos de sondagem. Com base neste conjunto de pontos dispostos em um sistema de coordenadas tridimensional foram vetorizadas as linhas referentes aos furos de sondagem.

Devido à indisponibilidade de um mapa topográfico do depósito, foi criado um *layer* referente à superfície topográfica do terreno, com base nas cotas capa do nível de cobertura (Fig. 15). O mesmo procedimento foi adotado para as cotas capa e lapa da camada de bentonita.



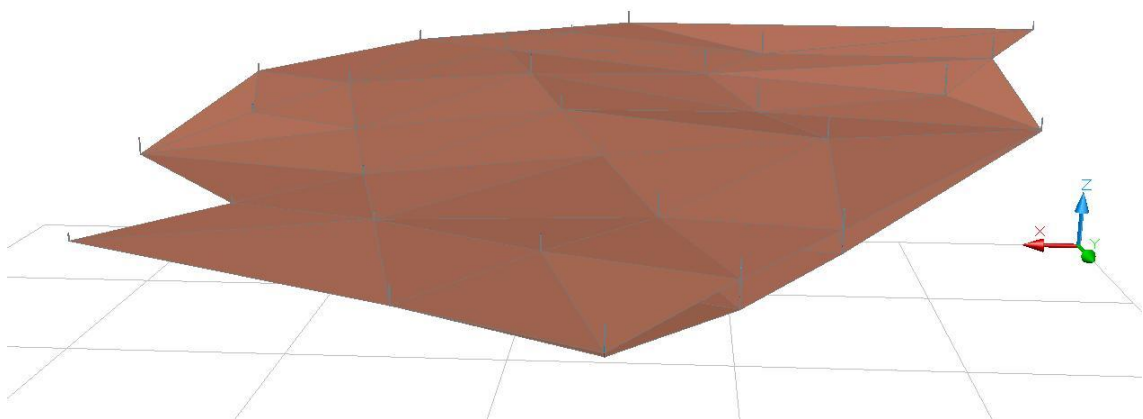
**Figura 14** – modelo tridimensional do depósito em *wireframe*.



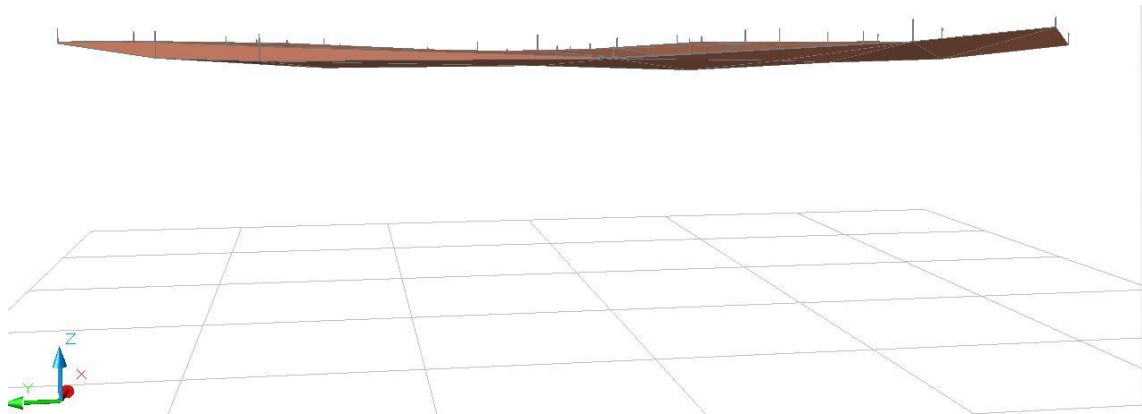
**Figura 15** – vista em perfil da superfície topográfica do terreno gerada a partir das cotas do nível de cobertura.

A modelagem dessas três superfícies foi realizada através da construção de um modelo em *wireframe*, onde a conexão dos pontos das cotas capa e lapa dos poços foi realizada por uma rede triangular gerada através do algoritmo de interpolação por triangulação de Delaunay (Fig. 14). Posteriormente, novos *layers* foram criados para a modelagem dos sólidos referentes à superfície topográfica do terreno e ao corpo geológico. Este procedimento foi feito através da construção de conjuntos de faces representando a materialização dos planos definidos por cada triângulo que compõe as redes triangulares geradas na construção do *wireframe* (Fig. 16).

O depósito encontra-se disposto em uma área com aproximadamente  $110.169,28 \text{ m}^2$ , apresentando geometria tabular e com mergulho aproximadamente paralelo à topografia do terreno (Fig. 17). As áreas superficiais aproximadas para as camadas de capeamento e bentonita geradas pelo modelo são de  $110.415,67$  e  $110.282,46 \text{ m}^2$ , respectivamente.



**Figura 16** – vista superior do modelo tridimensional do depósito.



**Figura 17** – vista em perfil do modelo tridimensional do depósito.

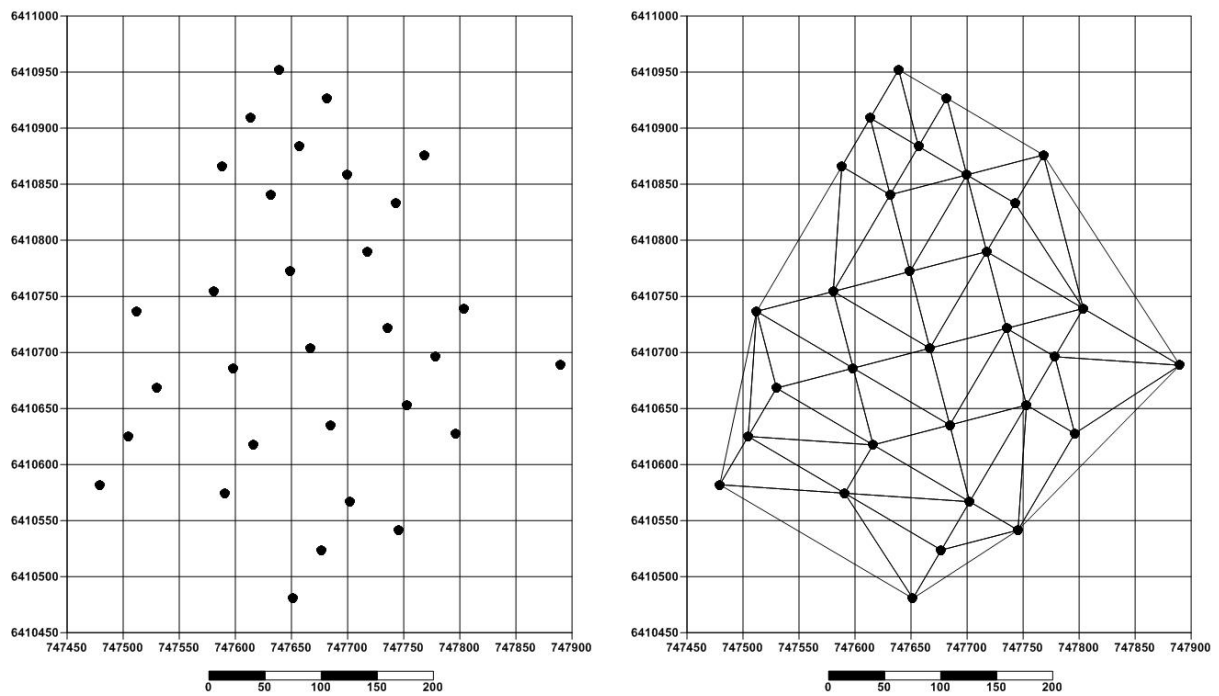
A camada de bentonita possui espessura média de 2,27 m e uma distribuição irregular, tendo no setor noroeste do depósito as maiores espessuras, podendo chegar a até 6,45 m. O corpo geológico caracteriza-se por apresentar leve anisotropia na direção N-S, tendo seu maior eixo com 472 m, e o menor com aproximadamente 292 m e direção W-E. O capeamento possui uma espessura média de 5,19 m, podendo chegar a até 10,14 m no setor sudoeste do depósito.

#### 4.1.4 Avaliação dos recursos

A etapa de avaliação dos recursos teve como objetivos principais a cubagem e a estimativa dos recursos do depósito de Bañado de Medina. A obtenção destes dados foi realizada por meio do programa *Golden Software Surfer 9*, onde foi dada entrada ao conjunto de dados referente as coordenadas UTM X, Y e Z das cotas capa e lapa dos níveis de cobertura e bentonita. Feito isso, foram gerados mapas de contorno dessas cotas através de determinados métodos de interpolação, e por meio de técnicas de integração numérica destas superfícies foram estimados os volumes de cobertura e bentonita.

O primeiro passo para a obtenção dos mapas de contorno das cotas de interesse foi a definição dos tamanhos de célula e da malha regular 2D. O tamanho das células do *grid* foi definido a partir da disposição espacial das coordenadas e do espaçamento médio entre os furos de sondagem. Desta forma, o tamanho de célula selecionado foi o de 4,78 x 4,76 m, resultando em uma malha regular 2D de 87 x 100 células. A área de interesse foi delimitada a partir da construção de uma rede triangular gerada pelo método de triangulação de Delaunay com base nas coordenadas X e Y dos 31 furos de sondagem (Fig. 18).





**Figura 18** – mapas com a locação dos 31 furos de sondagem (esquerda) e da área de interesse delimitada pela rede triangular de Delaunay (direita).

Os métodos de interpolação utilizados foram a triangulação linear, e diferentes configurações dos métodos IDW e de mínima curvatura. Como os dois últimos interpoladores têm como propriedade a extrapolação da área de interesse, após a geração dos mapas de contorno foi realizado o recorte da área de interesse com base nos limites da região delimitada pela rede triangular de Delaunay (Fig. 18).

Dentre as diferentes configurações testadas para o método IDW destacam-se a potência utilizada ( $p = 1, 2$  e  $3$ ), o método de busca (nenhum e quadrante), número de pontos (4 e 31) e o raio de busca de 200m (tabela 10).

Simulação	Método de interpolação	Configuração			
		Potência	Método de busca	Número de pontos	Raio de busca (m)
1	IDW	1	-	31	-
2	IDW	1	Quadrante	4	200
3	IDW	2	-	31	-
4	IDW	2	Quadrante	4	200
5	IDW	3	-	31	-
6	IDW	3	Quadrante	4	200

**Tabela 10** – configurações utilizadas pelo método de IDW para construção dos mapas de contorno das superfícies referentes às cotas capa e lapa das camadas de cobertura e bentonita.

As configurações utilizadas para o método de mínima curvatura foram combinações entre as tensões interna e de fronteira da equação diferencial, mantendo-se o fator de relaxamento igual a 1, e o número máximo de iterações em 100.000 (tabela 11).

Simulação	Método de interpolação	Configuração			
		Número máx. iterações	Fator de relaxamento	Tensão interna	Tensão de fronteira
7	Mínima curvatura	100.000	1	0	0
8	Mínima curvatura	100.000	1	1	0
9	Mínima curvatura	100.000	1	0	1
10	Mínima curvatura	100.000	1	1	1

**Tabela 11** – configurações utilizadas pelo método de mínima curvatura para construção dos mapas de contorno das superfícies referentes às cotas capa e lapa das camadas de cobertura e bentonita.

Após a realização das interpolações das malhas Z, Z capa e Z lapa (referentes às cotas capa de cobertura, capa e lapa da camada de bentonita, respectivamente) geradas por cada uma das 10 simulações, foram calculados os erros padrão, RMS e SQR. O objetivo desta metodologia foi avaliar a qualidade do mapa gerado a partir do emprego da técnica de validação cruzada entre os valores interpolados nos 31 pontos de amostragem e os seus valores originais. Cabe salientar que o presente estudo não considerou a presença de anisotropia, logo todos os métodos de busca consideraram um fator de anisotropia igual a 1.

Os testes realizados pelo método IDW apresentaram resultados interessantes. As simulações 1, 3 e 5 que utilizaram o interpolador sem método de busca, baseando-se nos 31 pontos amostrados, com as três configurações de potência ( $p=1, 2$  e  $3$ ), obtiveram os maiores valores de erro padrão, RMS e SQR (tabela 12). Dentre elas, a simulação 5 foi a que obteve os melhores resultados. Isso justifica-se pelo fato de quanto maior for a potência aplicada pelo método, maior será a contribuição de amostras mais próximas nos ponderadores, em detrimento das amostras mais distantes. Desta forma, como foram utilizados todos os 31 pontos amostrados, as simulações 1 e 3 acabaram fornecendo grandes pesos para amostras distantes, que possivelmente não ajudariam no processo de interpolação, mesmo que existisse alguma correlação geológica (Fig. 19).

Por outro lado, as simulações 2, 4 e 6 apresentaram comportamentos mais semelhantes. Nesses testes foi utilizado o método de busca por quadrante, e a utilização dos quatro pontos mais próximos para a interpolação. Com esta configuração o método acabou se comportando como um interpolador estritamente local, utilizando somente as quatro amostras mais próximas para o processo de interpolação. Por esse motivo, os mapas de contorno

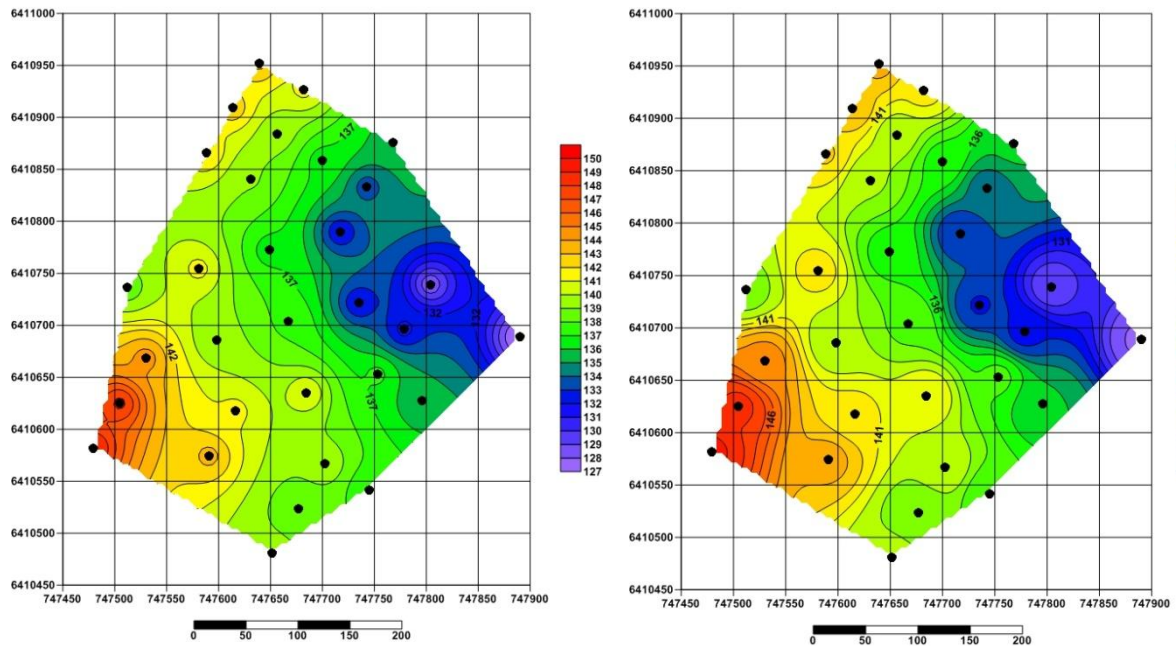
gerados por estas três simulações apresentaram-se mais semelhantes (Fig. 20). O mesmo vale para os valores dos erros padrão, RMS e SQR que foram bem mais baixos e próximos uns dos outros, se comparados as simulações 1 e 3, por exemplo (tabela 12).

Simulação	Método de interpolação	Superfície	$\epsilon_p$	$\epsilon_{RMS}$	SQR
1	IDW	Z	17,40	4,17	539,27
		Z capa	14,34	3,79	444,22
		Z lapa	18,52	4,30	571,30
2	IDW	Z	5,64	2,38	148,10
		Z capa	4,87	2,21	134,12
		Z lapa	6,55	2,56	187,25
3	IDW	Z	9,46	3,08	293,23
		Z capa	9,77	3,13	302,70
		Z lapa	12,86	3,59	396,05
4	IDW	Z	5,39	2,32	138,60
		Z capa	5,43	2,33	146,81
		Z lapa	7,04	2,65	198,26
5	IDW	Z	5,65	2,38	174,25
		Z capa	7,01	2,65	217,37
		Z lapa	8,98	3,00	277,33
6	IDW	Z	5,34	2,31	135,58
		Z capa	6,11	2,47	163,94
		Z lapa	7,81	2,79	217,70
7	Mínima curvatura	Z	0,95	0,97	29,19
		Z capa	2,29	1,51	70,92
		Z lapa	5,03	2,24	155,98
8	Mínima curvatura	Z	2,44	1,56	75,57
		Z capa	4,15	2,04	128,52
		Z lapa	6,56	2,56	202,48
9	Mínima curvatura	Z	0,55	0,74	17,13
		Z capa	2,00	1,41	61,43
		Z lapa	3,91	1,98	120,99
10	Mínima curvatura	Z	2,22	1,49	68,69
		Z capa	4,11	2,03	127,33
		Z lapa	6,91	2,63	212,21

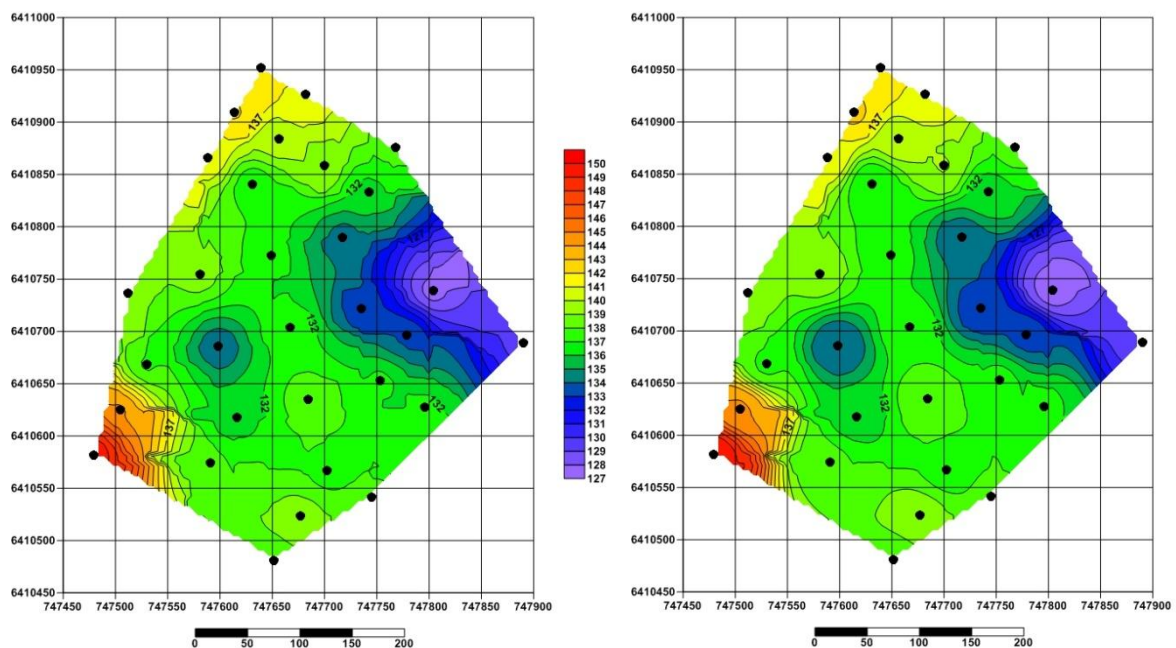
**Tabela 12** – erros padrão, RMS e SQR obtidos por validação cruzada das malhas referentes às cotas Z, Z capa e Z lapa geradas por diferentes métodos de interpolação.

A simulação 2 foi a que obteve os erros mais baixos para as superfícies Z capa e Z lapa, se comparados aos erros fornecidos pelas simulações 4 e 6. Isso se deve ao fato de que com o aumento da potência da distância, a interpolação das variáveis entre dois pontos passa do princípio das mudanças graduais ( $p=1$ ) para o princípio dos pontos mais próximos, ou seja, quando a potência apresenta altos valores ( $p>10$ ). Desta maneira, a simulação 2 teve um desempenho superior se comparada às simulações 4 e 6, na interpolação das cotas Z capa e Z lapa. O fato que se deve, provavelmente, a grande homogeneidade destas superfícies, evidenciada anteriormente pelas estatísticas univariadas, assim como, pelo diagrama de

dispersão e o coeficiente de correlação linear entre estas cotas. Por outro lado, a simulação 6 obteve erros padrão, RMS e SQR mais baixos se comparados às simulações 2 e 4 para superfície Z (cota capa da camada de cobertura). O que se trata, basicamente, do reflexo da irregularidade e heterogeneidade da superfície topográfica do terreno, evidenciada anteriormente durante a análise estatística.



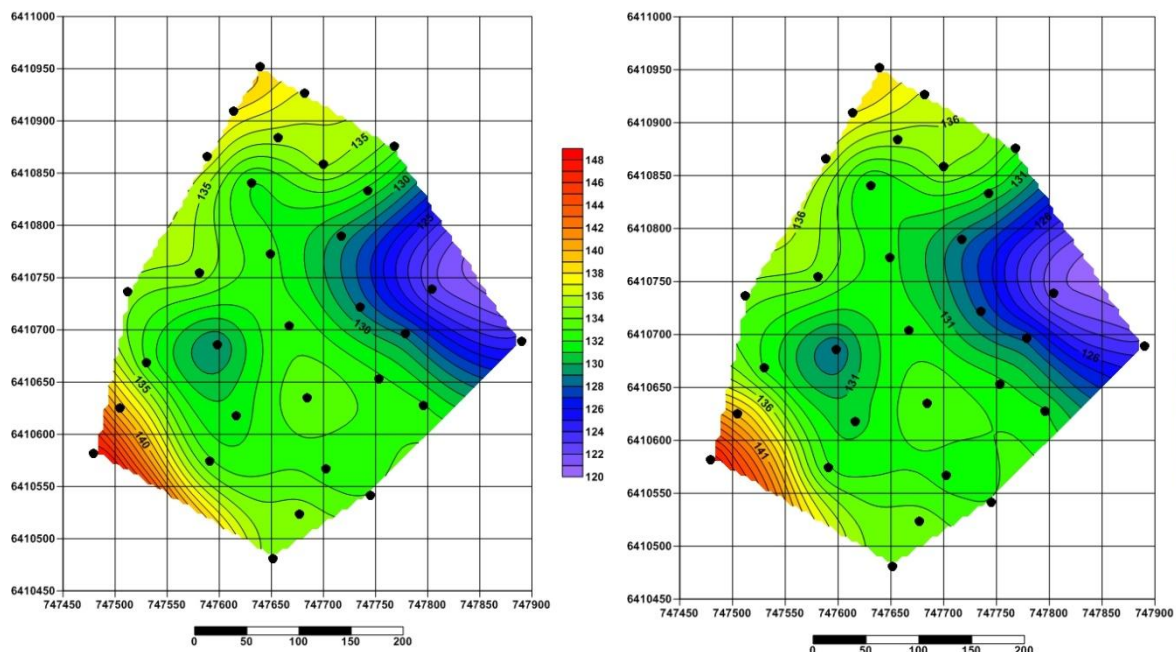
**Figura 19** – mapas de contorno gerados para as cotas capa da camada de capeamento pelas simulações 3 (esquerda) e 5 (direita).



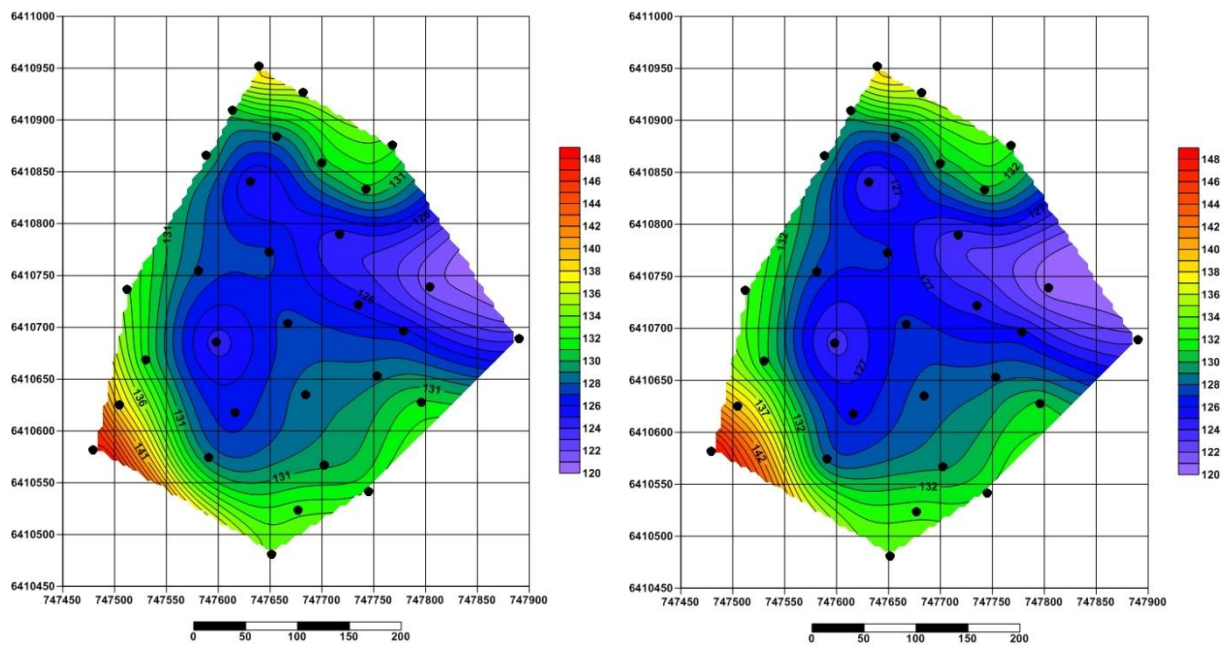
**Figura 20** – mapas de contorno gerados para as cotas capa da camada de bentonita pelas simulações 4 (esquerda) e 6 (direita).

De uma maneira geral, as interpolações pelo método de mínima curvatura obtiveram desempenhos superiores se comparados aos fornecidos pelo método IDW. Dentre as quatro simulações realizadas por este método, as simulações 7 e 9 apresentaram os menores valores de erros padrão, RMS e SQR (tabela 12). Isto está diretamente vinculado às configurações impostas por essas simulações, em especial, à tensão interna ( $T_i$ ) ajustada para ser igual a zero (figuras 21 e 22).

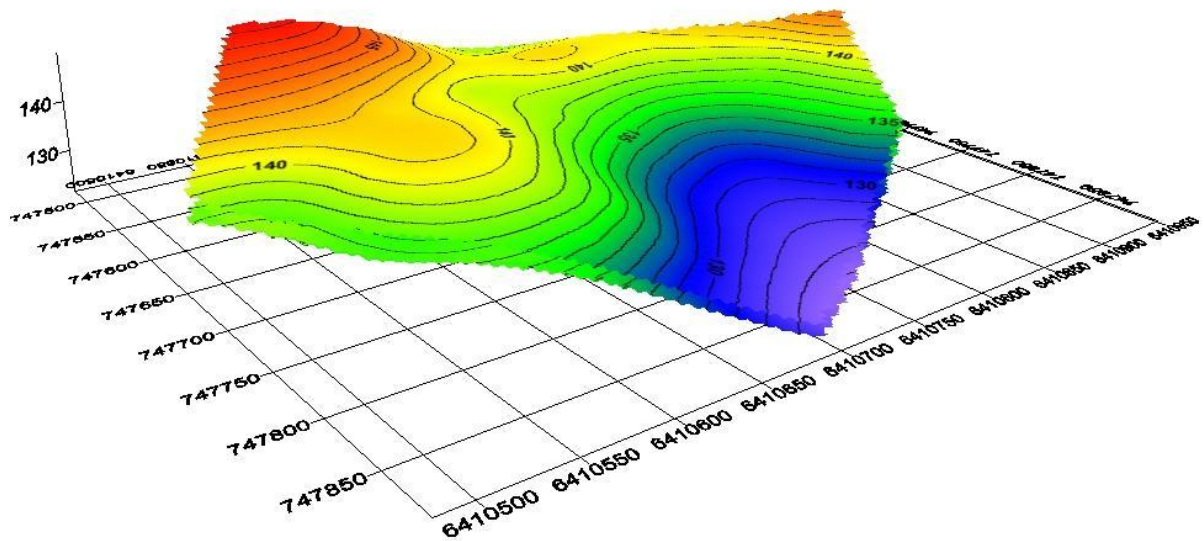
A redução da tensão interna da equação diferencial proporciona maior liberdade para a curvatura da superfície que está sendo gerada. Com isso, a superfície torna-se mais elástica e consegue melhores aproximações para a interpolação dos dados originais (Fig. 23). Por outro lado, as simulações 8 e 10 utilizaram a tensão interna com valor máximo, ou seja, igual a 1. Quando a tensão interna é alta, a superfície torna-se mais rígida, obtendo maior dificuldade para honrar os pontos amostrados e, conseqüentemente, gerando resíduos com valores mais elevados.



**Figura 21** – mapas de contorno gerados para as cotas capa da camada de bentonita pelas simulações 7 (esquerda) e 9 (direita).



**Figura 22** – mapas de contorno gerados para as cotas lapa da camada de bentonita pelas simulações 7 (esquerda) e 9 (direita).



**Figura 23** – modelo tridimensional das superfícies numéricas geradas pela simulação 9 para as cotas capa e lapa das camadas de capeamento e bentonita (exagero vertical: 3x).

Os cálculos dos volumes de capeamento e bentonita foram realizados por meio de técnicas de integração numérica das malhas geradas pelos métodos de interpolação anteriormente citados. Desta forma, as integrais numéricas entre os *grids* referentes às cotas capa da cobertura ( $Z$ ) e capa da bentonita ( $Z$  capa) forneceram os volumes de capeamento

estéril. Enquanto que as integrais numéricas entre as cotas capa e lapa da bentonita (Z capa e Z lapa, respectivamente) forneceram os volumes estimados para a camada de bentonita (tabela 13).

Simulação	Método de interpolação	Método de integração	Volume capeamento (m <sup>3</sup> )	Volume bentonita (m <sup>3</sup> )
-	Triangulação linear	Trapézios	619.122,46	273.324,15
		1/3 Simpson	619.318,87	273.290,33
		3/8 Simpson	619.192,00	273.334,28
1	IDW	Trapézios	605.777,64	274.896,70
		1/3 Simpson	606.065,40	275.004,96
		3/8 Simpson	605.869,56	274.950,11
2	IDW	Trapézios	630.465,43	284.059,69
		1/3 Simpson	630.455,21	284.165,95
		3/8 Simpson	630.336,73	284.134,92
3	IDW	Trapézios	623.454,27	281.538,28
		1/3 Simpson	623.601,01	281.518,56
		3/8 Simpson	623.490,56	281.560,33
4	IDW	Trapézios	635.202,44	285.407,54
		1/3 Simpson	635.274,73	285.421,05
		3/8 Simpson	635.207,84	285.415,40
5	IDW	Trapézios	633.812,65	284.524,40
		1/3 Simpson	633.923,31	284.480,96
		3/8 Simpson	633.837,67	284.537,51
6	IDW	Trapézios	638.211,64	286.315,51
		1/3 Simpson	638.316,03	286.289,02
		3/8 Simpson	638.266,99	286.300,32
7	Mínima curvatura	Trapézios	639.411,41	283.654,85
		1/3 Simpson	639.546,57	283.588,71
		3/8 Simpson	639.470,90	283.641,85
8	Mínima curvatura	Trapézios	603.168,58	267.194,61
		1/3 Simpson	603.311,69	267.225,38
		3/8 Simpson	603.203,05	267.233,98
9	Mínima curvatura	Trapézios	633.734,98	281.936,73
		1/3 Simpson	633.849,43	281.863,38
		3/8 Simpson	633.789,33	281.925,90
10	Mínima curvatura	Trapézios	619.522,37	272.279,59
		1/3 Simpson	619.668,38	272.286,16
		3/8 Simpson	619.573,96	272.319,59

**Tabela 13** – volumes de capeamento e bentonita obtidos por meio da integração numérica das malhas geradas por diferentes métodos de interpolação.

Os resultados das simulações por diferentes métodos de interpolação forneceram volumes de capeamento com cerca de 630.000 m<sup>3</sup> e volumes de bentonita com aproximadamente 280.000 m<sup>3</sup>. Entretanto, visto que as configurações e métodos de interpolação utilizados na construção das malhas obtiveram índices de qualidade diferenciados com base no cálculo dos erros padrão, RMS e SQR, isso se aplica da mesma maneira aos volumes estimados por estes métodos.

Desta forma, as simulações que obtiveram altos valores de erros padrão, RMS e SQR, provavelmente, fornecem volumes imprecisos, visto que as malhas geradas por essas simulações não honraram adequadamente os pontos amostrados. Por outro lado, as simulações que obtiveram erros com baixos valores, fornecem melhores estimativas para estes volumes. Com base nisso, pode se afirmar que a simulação 9 provavelmente fornece os volumes mais próximos a realidade, pois dentre as dez simulações realizadas, ela foi a que forneceu os menores valores de erro padrão, RMS e SQR (tabela 12).

Dentre os volumes calculados, possivelmente as estimativas pela 2ª Regra de Simpson, também conhecida como Regra dos 3/8, apresentam os valores mais próximos à realidade. Isto se justifica pelo fato de ser um método de integração mais elaborado, fazendo uso de polinômios de 3º grau para a interpolação dos nós das malhas geradas.

Desta forma, com base no aqui exposto, chega-se as seguintes estimativas para os volumes das camadas de capeamento e bentonita para o depósito de Bañado de Medina:

- Volume de capeamento: 633.789,33 m<sup>3</sup>
- Volume de bentonita: 281.925,90 m<sup>3</sup>



## 4.2 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DO MATERIAL

Este capítulo tem por objetivo apresentar os resultados obtidos durante a etapa de caracterização e avaliação das propriedades tecnológicas das argilas bentoníticas provenientes de Melo, no Uruguai. Inicialmente, serão apresentados dados referentes à caracterização mineralógica e química do argilomineral, e ao monitoramento químico e estrutural do material submetido ao processo de ativação ácida por meio das técnicas de DRX, FTIR, FRX e EDS. Por fim, serão apresentados os resultados dos ensaios de descoramento de óleo de soja através da técnica de espectroscopia de absorção molecular UV-visível.

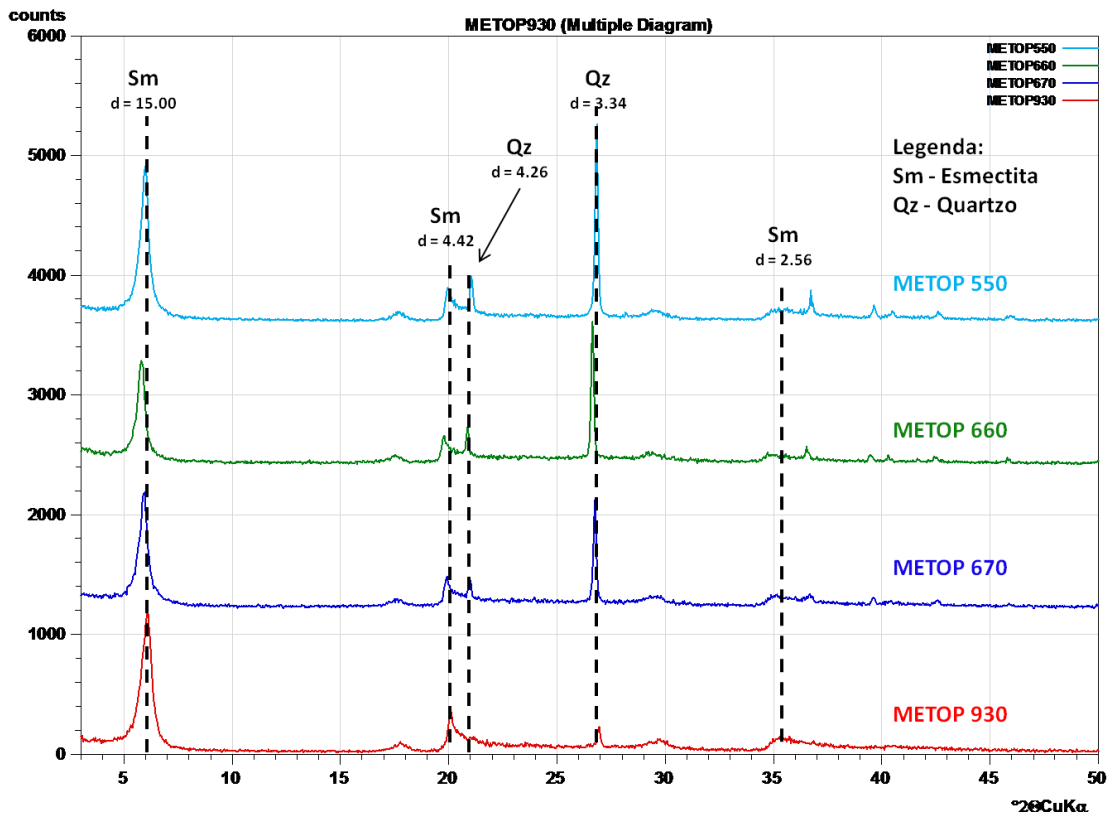
### 4.2.1 Difratometria de raios X

As análises realizadas pela técnica de difratometria de raios X pelo método do pó em rocha total revelaram um material com grande homogeneidade mineralógica. A bentonita de Melo é essencialmente composta por esmectita e quartzo, apresentando em pequena quantidade feldspato em determinadas amostras.

Após a coleta das amostras da camada de bentonita do testemunho de sondagem do poço C2, foram realizadas análises por DRX pelo método do pó em quatro destas amostras. O material foi inicialmente cominuído e submetido a um processo de separação granulométrica da fração  $< 74\mu\text{m}$  por peneiramento. O programa utilizado para as análises apresentou as seguintes configurações: radiação monocromática  $\text{CuK}\alpha$ , faixa de varredura angular =  $3 - 50^\circ 2\theta$ ; step size =  $0.04^\circ$ ; step time = 3s.

Os difratogramas revelaram um material bastante homogêneo, tendo como componentes mineralógicos principais esmectita e quartzo (Fig. 24). Entretanto, a proporção destas fases minerais não é constante dentre as amostras. Determinados níveis mais próximos a base da camada de bentonita apresentam um material mais puro, composto essencialmente por esmectita, e à medida que nos direcionamos as camadas próximas a cota capa, há maiores quantidades de material detrítico, como quartzo e feldspato.

Com o intuito de se selecionar o material mais puro, ou seja, com os teores mais altos de esmectita, para ser submetido à caracterização pelas demais técnicas analíticas e ao processo de ativação ácida, foi feita uma análise das contagens, áreas e larguras a meia altura dos picos  $\{001\}$  da esmectita e do quartzo, destas quatro amostras.



**Figura 24** – difratogramas das amostras 930, 670, 660 e 550 em condições naturais obtidos pelo método pó em rocha total. Programa utilizado: po1. Configurações: radiação monocromática CuK $\alpha$ , faixa de varredura angular = 3-50° 2 $\theta$ ; step size = 0.04°; step time = 3s.

Inicialmente, foram listadas as três variáveis em estudo para os picos {001} da esmectita e do quartzo, para as quatro amostras analisadas (tabelas 14 e 15). Com base nestes dados, foi construída uma tabela com as razões Sm/Qz das três variáveis, e foi selecionada a amostra que apresentou as mais altas razões (tabela 16).

Sm( $d_{001}$ )	Contagens (I)	Área (A)	Largura a meia altura (H)
<b>METOP 550</b>	1.232,73	18.090,00	0,42
<b>METOP 660</b>	806,12	11.009,00	0,34
<b>METOP 670</b>	902,23	13.655,00	0,44
<b>METOP 930</b>	1.109,75	19.092,00	0,53

**Tabela 14** – número de contagens, área e largura a meia altura dos picos {001} da esmectita para as quatro amostras analisadas por DRX pelo método pó.

<b>Qz(d<sub>001</sub>)</b>	<b>Contagens (I)</b>	<b>Área (A)</b>	<b>Largura a meia altura (H)</b>
<b>METOP 550</b>	1.609,74	7.767,00	0,16
<b>METOP 660</b>	1.143,13	5.594,00	0,15
<b>METOP 670</b>	852,26	3.938,00	0,15
<b>METOP 930</b>	172,45	1.018,00	0,18

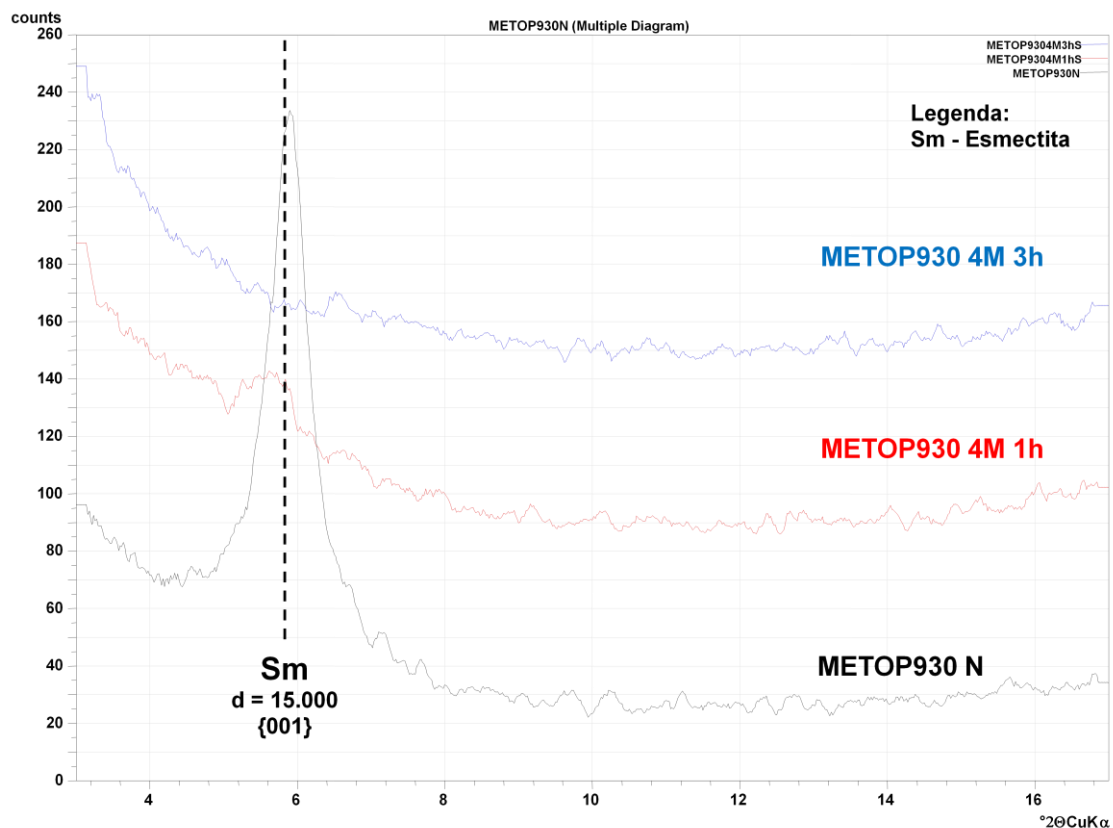
**Tabela 15** – número de contagens, área e largura a meia altura dos picos {001} do quartzo para as quatro amostras analisadas por DRX pelo método pó.

<b>Sm/Qz</b>	<b>Contagens (I)</b>	<b>Área (A)</b>	<b>Largura a meia altura (H)</b>
<b>METOP 550</b>	0,77	2,33	2,69
<b>METOP 660</b>	0,71	1,97	2,26
<b>METOP 670</b>	1,06	3,47	2,93
<b>METOP 930</b>	6,44	18,75	3,00

**Tabela 16** – razões entre números de contagens, áreas e larguras a meia altura dos picos {001} da esmectita e do quartzo para as quatro amostras analisadas por DRX pelo método pó.

Com base neste método, a amostra selecionada foi a METOP 930. O material apresentou as maiores razões para as três variáveis em estudo, revelando ser a amostra com os mais altos teores de esmectita. Desta forma, foi escolhida como a amostra teste para ser submetida aos processos de ativação ácida e análises pelas técnicas de FTIR, FRX e EDS.

Após a realização do processo de ativação ácida da amostra 930, determinados produtos da ativação foram selecionados para serem analisados por DRX. O objetivo destas análises foi verificar possíveis modificações mineralógicas decorrentes do tratamento ácido, em especial, modificações na esmectita. Inicialmente, foram realizadas análises visando o monitoramento do pico de difração {001} da esmectita. Para isto, as amostras foram preparadas e analisadas pelo método pó através do programa po\_ativacid, com as seguintes configurações: radiação monocromática CuK $\alpha$ , faixa de varredura angular = 3 - 17° 2 $\theta$ ; step size = 0.02°; step time = 3s (Fig. 25).

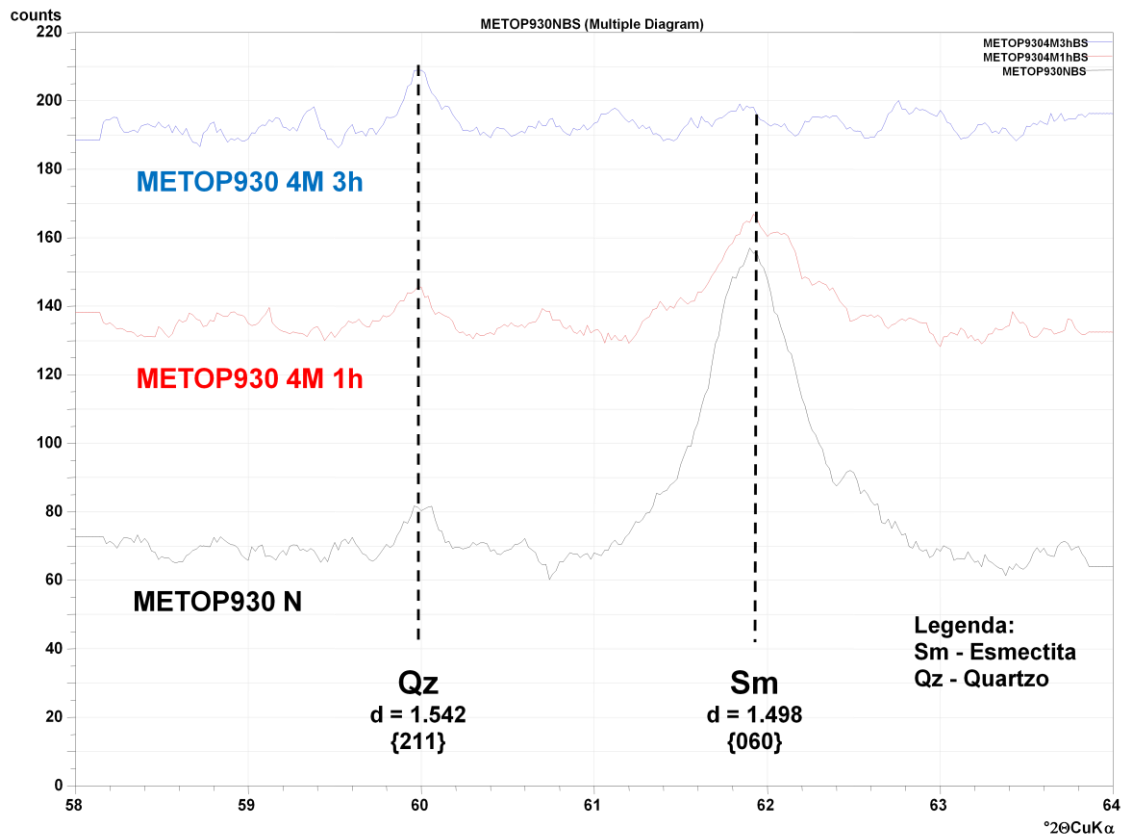


**Figura 25** – difratogramas da amostra 930 em condições naturais (METOP930 N), ativada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M durante 1h (METOP930 4M 1h) e 3h (METOP930 4M 3h) obtidos pelo método pó para análise do pico {001} da esmectita. Programa utilizado: po\_ativacid. Configurações: radiação monocromática  $\text{CuK}\alpha$ , faixa de varredura angular = 3-17° 2 $\theta$ ; step size = 0.02°; step time = 3s.

Os difratogramas da amostra 930, em condições naturais (METOP930 N) e ativada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M por 1h (METOP930 4M 1h) e 3h (METOP930 4M 3h) revelaram que o sítio interfoliar do argilomineral foi severamente afetado pelo tratamento ácido (Fig. 25). O pico {001} sofreu uma redução de aproximadamente 90% em relação à intensidade inicial durante o tratamento ácido com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M de 1h, e desapareceu no difratograma da amostra tratada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M durante 3h. Estes resultados indicam que o ataque ácido afetou diretamente a estrutura da esmectita, provocando a amorfização da estrutura cristalina e a lixiviação dos cátions interfoliares.

A caracterização e o monitoramento mineralógico do sítio octaédrico da esmectita de Melo em condições naturais e ativada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi realizada por meio da análise do parâmetro B da célula unitária do argilomineral. Para isto, as mesmas amostras preparadas anteriormente para análise do sítio interfoliar através da análise do pico {001} pelo método pó, foram submetidas a uma varredura na faixa angular de 58 - 64° 2 $\theta$ .

O programa utilizado para estas análises foi o param\_b, com as seguintes configurações: radiação monocromática  $\text{CuK}\alpha$ , faixa de varredura angular =  $58 - 64^\circ 2\theta$ ; step size =  $0.01^\circ$ ; step time = 8s. A avaliação deste parâmetro da célula unitária é realizada através da análise do pico de difração da esmectita {060}.



**Figura 26** – difratogramas da amostra 930 em condições naturais (METOP930 N), ativada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M durante 1h (METOP930 4M 1h) e 3h (METOP930 4M 3h) obtidos pelo método pó para análise do parâmetro B {060} da esmectita. Programa utilizado: param\_b. Configurações: radiação monocromática  $\text{CuK}\alpha$ , faixa de varredura angular =  $58-64^\circ 2\theta$ ; step size =  $0.01^\circ$ ; step time = 8s.

No difratograma da amostra 930, em condições naturais, (Fig. 26) foram observados dois picos de difração. O primeiro, localizado a aproximadamente  $60^\circ 2\theta$ , com  $d = 1.542$ , referente ao parâmetro {211} da célula unitária do quartzo, e o segundo pico, a aproximadamente  $62^\circ 2\theta$ , referente ao parâmetro {060} da célula unitária da esmectita, com  $d = 1.498$ , característico de esmectitas dioctaédricas.

Além da caracterização do argilomineral presente na bentonita de Melo como uma esmectita dioctaédrica, procedeu-se um estudo das modificações mineralógicas decorrentes do tratamento ácido nos sítios octaédricos.

Os difratogramas das amostras ativadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M durante 1h (METOP930 4M 1h) e 3h (METOP930 4M 3h) revelaram significativas alterações do parâmetro B da célula unitária da esmectita. No difratograma da amostra ativada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M 1h, foi observada a redução do nível de contagem do pico {060}, e na amostra ativada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M 3h, o seu completo desaparecimento (Fig. 26). Estes dados indicam que o tratamento ácido promoveu também a amorfização da estrutura cristalina dos sítios octaédricos da esmectita. Por outro lado, a estrutura cristalina do quartzo, aparentemente, parece não ter sofrido alterações, visto a não alteração dos níveis de contagem ou de largura do pico {211} durante os processos de ativação com 1h e 3h (Fig. 26).

#### 4.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

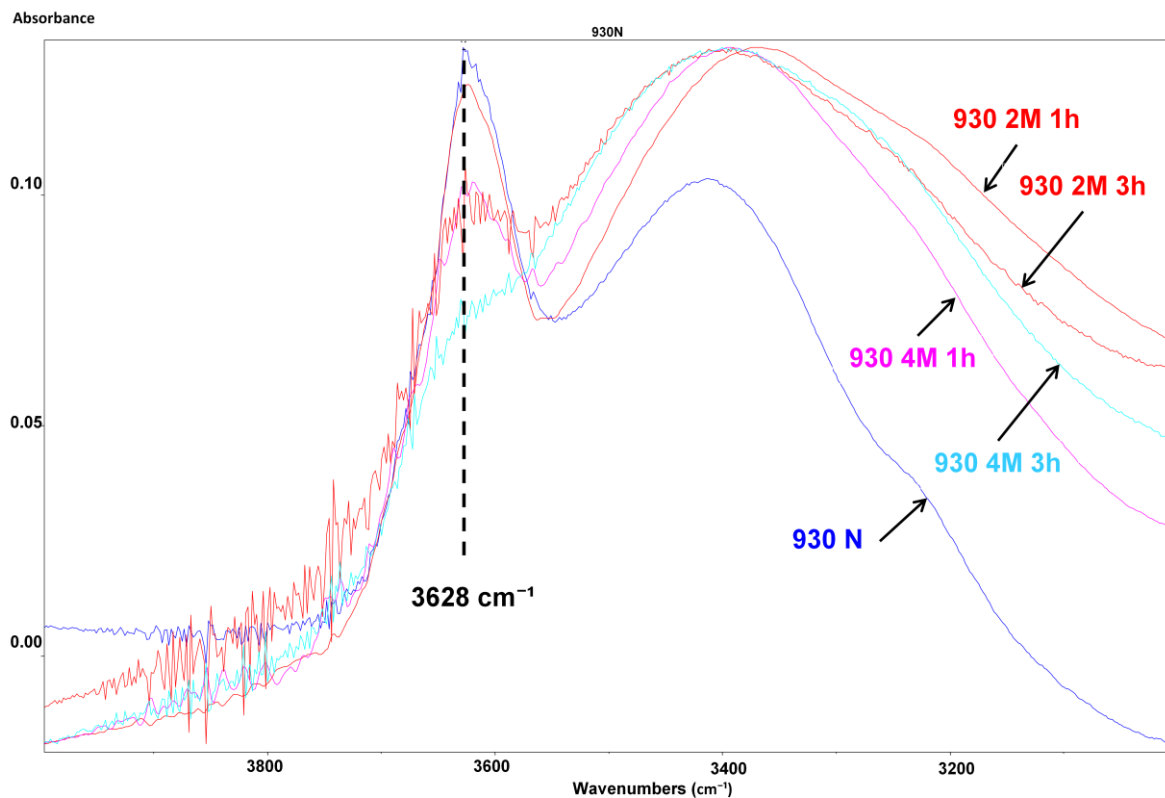
Os dados obtidos pela técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier forneceram informações importantes para o detalhamento e controle das modificações químicas e estruturais nos sítios octaédricos da esmectita, em condições naturais, e após o tratamento ácido.

A amostra 930, previamente submetida ao processo de cominuição e separação granulométrica na fração  $< 74\mu\text{m}$ , e posteriormente selecionada para o tratamento ácido e caracterização pela técnica de difratometria de raios X, foi preparada e submetida à análise por FTIR em cinco condições de tratamento: natural (930 N), ativada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M por 1h e 3h (930 2M1h e 930 2M3h), e ativada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M durante 1h e 3h (930 4M1h e 930 4M3h), respectivamente.

A aquisição dos espectros foi realizada com auxílio de um espectrômetro FTIR, fazendo-se varreduras nas frequências de absorção do infravermelho médio (MIR) entre 400 e  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Para cada pastilha, a obtenção do espectro deu-se após a aquisição do background, utilizado para corrigir as bandas produzidas por gases e umidade contidos na câmara de amostras do equipamento. A obtenção do background e do espectro de cada amostra ocorreu após a varredura de 50 vezes no intervalo de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Após a obtenção dos espectros em laboratório, os dados foram tratados e interpretados com o auxílio do software *WINFIRST*. Os espectros obtidos pela técnica de FTIR são apresentados a seguir.

Inicialmente, foi realizado um estudo na região de baixa frequência dos espectros obtidos. Nesta região do espectro, a posição e a geometria das bandas referentes às vibrações de estiramento (*stretching*) dos grupos OH é função da natureza dos cátions aos quais os íons OH estão coordenados. A banda de absorção encontrada a  $3628\text{ cm}^{-1}$  nos espectro das amostras é típica de esmectitas dioctaédricas com grandes quantidades de Al nas posições octaédricas (Fig. 27).

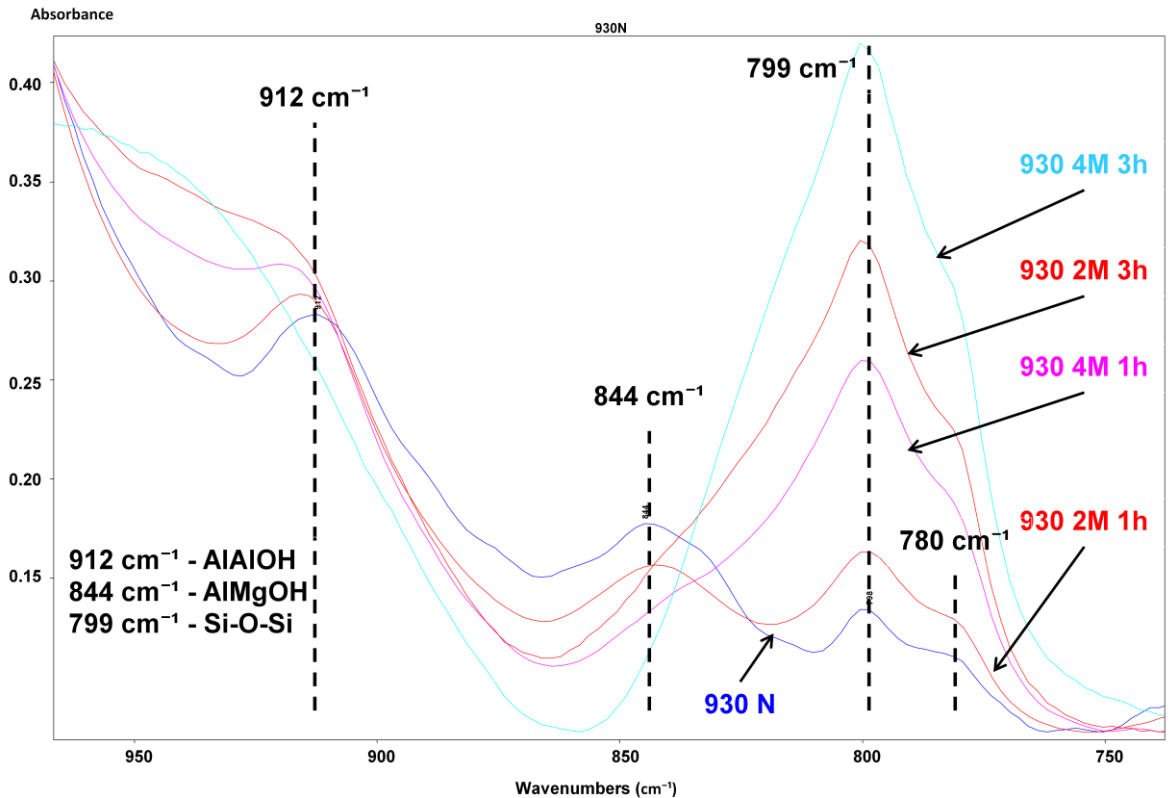


**Figura 27** – espectros obtidos por FTIR para a região de baixas frequências da amostra 930 em condições naturais (930 N), ativada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M durante 1h e 3h (930 2M 1h e 3h) e com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M por 1h e 3h (930 4M 1h e 3h) Configurações: n.º. de varreduras: 50, faixa de varredura = 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , resolução = 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Os resultados indicam que à medida que foram aumentados os tempos de tratamento e a concentração do ácido utilizado, houve uma redução dos níveis de absorbância da banda localizada a  $3628\text{ cm}^{-1}$ , o que possivelmente reflete a lixiviação dos cátions octaédricos da estrutura da esmectita (Fig. 27).

O estudo realizado na região de altas frequências dos espectros da amostra 930 também revelou resultados interessantes, confirmando os dados obtidos pelas análises por DRX.

No espectro obtido por FTIR na região de altas frequências da amostra 930 em condições naturais (930 N) foram observadas duas bandas de deformação (*bending*), referentes aos grupos AlAlOH e AlMgOH, em  $912\text{ cm}^{-1}$  e  $844\text{ cm}^{-1}$ , e uma terceira banda em  $799\text{ cm}^{-1}$ , referente a vibração de estiramento simétrico Si-O-Si (Fig. 28).



**Figura 28** – espectros obtidos por FTIR para a região de altas frequências da amostra 930 em condições naturais (930 N), ativada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M durante 1h e 3h (930 2M 1h e 3h) e com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M por 1h e 3h (930 4M 1h e 3h). Configurações: n°. de varreduras: 50, faixa de varredura = 400 e  $4000\text{ cm}^{-1}$ , resolução =  $4\text{ cm}^{-1}$ .

A presença das duas bandas de absorção em  $912\text{ cm}^{-1}$  e  $844\text{ cm}^{-1}$  encontradas no espectro da amostra 930 em condições naturais reforçam a classificação da esmectita de Melo como uma montmorilonita com grande participação do Al e Mg nos sítios octaédricos (Fig. 28). Os dados indicam que o Fe provavelmente apresenta pequena participação nos octaedros devido a ausência de uma banda de absorção normalmente encontrada a  $883\text{ cm}^{-1}$ , característica do grupo AlFeOH. O grupo de bandas de absorção localizadas a  $799\text{ cm}^{-1}$  e  $780\text{ cm}^{-1}$  são características do quartzo, principal contaminante presente na fração granulométrica  $< 74\mu\text{m}$  (Fig. 28).



Os dados obtidos nas amostras submetidas ao tratamento com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  revelaram fortes modificações nos sítios octaédricos da esmectita. A redução gradativa dos valores de absorvância das bandas  $912\text{ cm}^{-1}$  e  $844\text{ cm}^{-1}$ , até o seu completo desaparecimento na amostra tratada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M durante 3h (930 4M 3h), refletem a dissolução das folhas octaédricas, e dos cátions  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , respectivamente. Por outro lado, a banda presente em  $799\text{ cm}^{-1}$ , sofreu aumento significativo no nível de absorvância, atingindo os valores mais altos na amostra submetida ao tratamento ácido com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M durante 3h (930 4M 3h). O aumento da intensidade desta banda de absorção possivelmente está relacionado à formação de sílica amorfa da estrutura da esmectita, processo decorrente do ataque ácido.

#### 4.2.3 Espectrometria de fluorescência de raios X

A análise química dos óxidos de elementos maiores da bentonita de Melo na fração granulométrica  $< 2\mu\text{m}$  através da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X revelou a presença de uma esmectita relativamente rica em  $\text{SiO}_2$ , e pobre em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dentre os álcalis, os percentuais em peso de  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$  apresentaram altos valores, com 5% e 2,16%, respectivamente. Já o  $\text{Na}_2\text{O}$ , aparece como um elemento traço, com valores na faixa de 0,05%. Os valores de  $\text{TiO}_2$ , na faixa de 0,08%, se devem, provavelmente, a presença de anatásio como material detrítico associado a fração granulométrica  $< 2\mu\text{m}$ . Os valores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  não foram detectados, por estarem, provavelmente, abaixo do limite de detecção da técnica. Os valores de perda ao fogo (LOI) encontram-se na faixa de 25%, revelando que aproximadamente  $\frac{1}{4}$  do peso da montmorilonita de Melo tratava-se de água constitucional. Os resultados da análise estão listados abaixo, na tabela 17.

Amostra	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	LOI	Total
MED5	50,22	15,19	0,08	1,88	0,03	5,00	2,16	0,05	0,11	-	25,10	98,82

**Tabela 17** – percentuais em peso de óxidos de elementos maiores obtidos por FRX em amostra na fração granulométrica  $< 2\mu\text{m}$  da bentonita de Melo.

### Cálculo da fórmula estrutural teórica do argilomineral

Com base nos percentuais em peso obtidos acima pela técnica de FRX, foi realizada a construção da fórmula estrutural teórica do argilomineral. O método aplicado à determinação da fórmula é descrito a seguir, e apresentado na forma de tabela (tabela 18).

A primeira coluna da tabela encontrada abaixo (tabela 18) refere-se aos óxidos analisados pela técnica de FRX. A segunda coluna apresenta a composição química do mineral expressa na forma usual, ou seja, em percentuais em peso dos óxidos analisados. A terceira coluna é obtida pela divisão de cada entrada da coluna 2 pelo peso molecular do respectivo óxido, adquirindo desta maneira, valores que expressam a proporção molecular destes óxidos. A coluna 4 é derivada da multiplicação dos valores da coluna 3 pelo número de átomos de oxigênio do óxido em questão, fornecendo valores proporcionais ao número de átomos de oxigênio associados a cada um dos respectivos elementos. O valor encontrado na base da coluna 4 é o somatório dos valores desta coluna. Como a construção da fórmula estrutural teórica do esmectita está baseada em  $O_{10}(OH)_2$ , ou seja, em meia célula unitária, se faz necessário recalcular as proporções de oxigênio para que elas totalizem em 11. Para isso, todas as entradas da coluna 4 são multiplicadas por 11/2,3209, obtendo-se dessa maneira a coluna 5. A coluna 6 fornece o número de cátions associados ao número de oxigênios listados na coluna 5.

(1) Óxidos analisados por FRX	(2) Percentual em peso dos óxidos obtidos por FRX	(3) Proporção molecular dos óxidos	(4) Proporção atômica do oxigênio em cada molécula	(5) No. de ânions com base em $O_{10}(OH)_2$	(6) No. de íons na fórmula	(7) No. de íons na fórmula	
$SiO_2$	50,22	0,8359	1,6718	7,9233	3,9616	3,9616	4,00 <sup>IV</sup>
$Al_2O_3$	15,19	0,1490	0,4469	2,1183	1,4122	<sup>IV</sup> 0,0384 <sup>VI</sup> 1,3738	2,00 <sup>VI</sup>
$TiO_2$	0,08	0,0010	0,0020	0,0095	0,0047	0,0047	
$Fe_2O_3$	1,88	0,0118	0,0353	0,1674	0,1116	0,1116	0,70 <sup>int</sup>
$MnO$	0,03	0,0003	0,0003	0,0016	0,0016	0,0016	
$MgO$	5,00	0,1241	0,1241	0,5880	0,5880	<sup>VI</sup> 0,5083 <sup>int</sup> 0,0797	
$CaO$	2,16	0,0385	0,0385	0,1825	0,1825	0,1825	
$Na_2O$	0,05	0,0008	0,0008	0,0038	0,0076	0,0076	
$K_2O$	0,11	0,0012	0,0012	0,0055	0,0111	0,0111	
$P_2O_5$	-	-	-	-	-	-	-
$H_2O^+$	25,10	-	-	-	-	-	-
<b>Total</b>	98,82	-	2,3209	-	-	-	-

**Tabela 18** – cálculo da fórmula estrutural teórica da montmorilonita de Melo, baseada em  $O_{10}(OH)_2$ , ignorando-se  $H_2O^+$ .

O número de íons com base em  $O_{10}(OH)_2$  fornecido pela coluna 6, pode ser agrupado de acordo com a fórmula estrutural teórica do mineral, como pode ser observado através dos valores da coluna 7. Neste caso, se assume que os sítios tetraédricos não preenchidos por átomos de Si são ocupados por Al, e o restante dos átomos de Al encontram-se situados nos octaedros. Deve se ressaltar que os valores obtidos pela análise química fornecem somente as proporções dos átomos na fórmula, e que o número de átomos calculados depende de uma suposição sobre o número real de um ou de um grupo de elementos químicos presente na estrutura do mineral.

A construção da fórmula teórica do argilomineral revelou uma participação de aproximadamente 64,29% do Ca nos sítios interfoliares da montmorilonita, sendo o restante da carga interfoliar equilibrada, em ordem decrescente, pelos íons Mg (28,57%), K e Na (< 5%) (tabela 19).

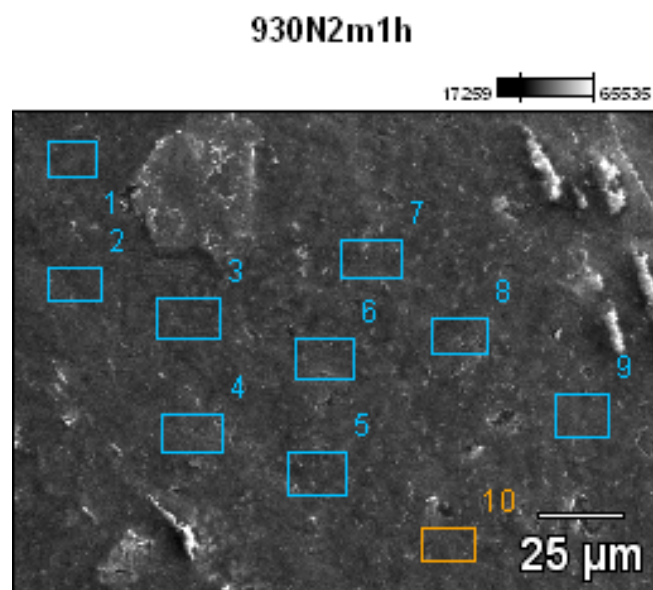
O principal cátion que compõem os sítios octaedros trata-se do Al, com cerca de 69,50%. Entretanto, destaca-se também, a forte participação do Mg, com aproximadamente 25,50%. Nos sítios tetraédricos, a substituição do Si por Al é negligenciável, apresentando valores próximos a 1%. A carga dos tetraedros é de aproximadamente -0,04, e a dos octaedros de -0,52, com base em meia célula unitária. A contribuição da substituição nos tetraedros é da ordem de apenas 7% da carga total do sítio interfoliar.

Íons	Si	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>VI</sup>	Ti	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn	Mg <sup>VI</sup>	Mg <sup>int</sup>	Ca	Na	K
No. íons na fórmula	3,96	0,04	1,37	0,00	0,11	-	0,00	0,52	0,07	0,18	0,01	0,01
	4,00 <sup>IV</sup>		2,00 <sup>VI</sup>						0,70 <sup>int</sup>			
Cargas	-0,04		-0,52						0,52			
	-0,56											
	7,10%		92,90%						-0,04			

**Tabela 19** – fórmula estrutural teórica da montmorilonita de Melo, baseada em  $O_{10}(OH)_2$ , ignorando-se  $H_2O^+$

#### 4.2.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

As análises químicas do material natural e ativado com auxílio de um dispositivo EDS acoplado a um MEV se deram com base na obtenção dos percentuais médios de determinados elementos químicos por meio da análise em dez pontos na superfície de cada amostra (Fig. 29). Esse procedimento teve como objetivo a aquisição de valores médios dos percentuais destes elementos, assim como, a redução do erro cometido pelo fato da técnica não fazer uso de padrões. Desta forma, foram realizadas dez análises em cada uma das nove amostras, totalizando um total de noventa análises.



**Figura 29** – imagem obtida por MEV incluindo os dez pontos submetidos à análise por EDS da amostra 930 ativada com  $H_2SO_4$  2M durante 1h. Condições de da análise: *accelerating voltage: 20.0 kV, magnification: 700*.

Com base na caracterização mineralógica e química da esmectita realizada pelas técnicas de DRX, FTIR e FRX foi possível inferir que o material trata-se de uma Ca-montmorilonita com grande participação do Al e, em menor quantidade, do Mg nos sítios octaédricos. Desta maneira, o monitoramento das modificações composicionais decorrentes do tratamento ácido na estrutura da montmorilonita foi realizado com base na razão  $Si/(Al+Mg)$ , a qual reflete, aproximadamente, a relação da presença destes cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos da esmectita. Contudo, como o material submetido às análises sofreu separação granulométrica por classificação da fração  $<74\mu m$ , parte dos valores de Si são devido à presença de quartzo, o principal contaminante na bentonita.

Abaixo, são apresentadas as médias aritméticas dos valores obtidos para as noventa análises da amostra 930 em condição natural e submetida a diferentes processos de ativação ácida (tabela 20).

Amostra	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe	Total	Si/(Al+Mg)
930 Natural	5,85	19,01	68,94	3,03	0,24	0,18	2,75	100,00	2,77
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M 0,5h	3,07	17,36	76,28	0,39	0,25	0,16	2,44	99,94	3,73
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M 1h	2,95	15,98	77,99	0,32	0,29	0,18	2,30	100,00	4,12
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M 2h	2,50	12,90	82,38	0,24	0,32	0,17	1,43	99,93	5,35
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M 3h	0,56	7,00	91,34	0,18	0,30	0,13	0,50	100,00	12,08
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M 0,5h	2,39	13,12	82,12	0,29	0,29	0,19	1,62	100,00	5,30
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M 1h	1,55	10,50	86,08	0,18	0,38	0,18	1,10	99,96	7,14
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M 2h	0,01	5,11	93,51	0,13	0,33	0,20	0,52	99,81	18,26
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M 3h	0,02	5,07	94,34	0,14	0,15	0,12	0,17	100,00	18,55

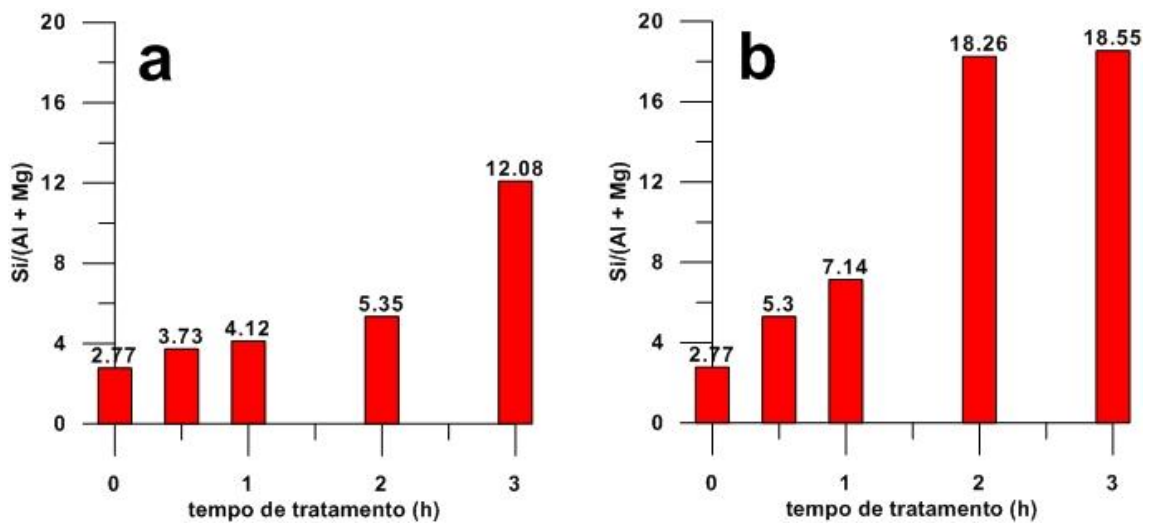
**Tabela 20** – médias aritméticas dos valores obtidos nas análises por EDS realizadas sobre a amostra 930 submetida a diferentes condições de tratamento ácido.

Os resultados das análises químicas obtidas por EDS revelaram intensas modificações composicionais do material submetido ao processo de ativação ácida. Inicialmente, pode-se observar uma lixiviação de aproximadamente 90% do Ca presente nos sítios interfoliares da montmorilonita durante o primeiro tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M de 30 min. Este dado revela que os cátions interfoliares foram facilmente extraídos do argilomineral por meio de soluções ácidas de baixa concentração e com pequenos tempos de tratamento. Os outros processos de ativação ácida obtiveram resultados semelhantes, contudo, a lixiviação do Ca foi ainda mais intensa, atingindo valores entre 95-100% a partir dos tratamentos com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M com 3h, e para o tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4M em apenas 1h.

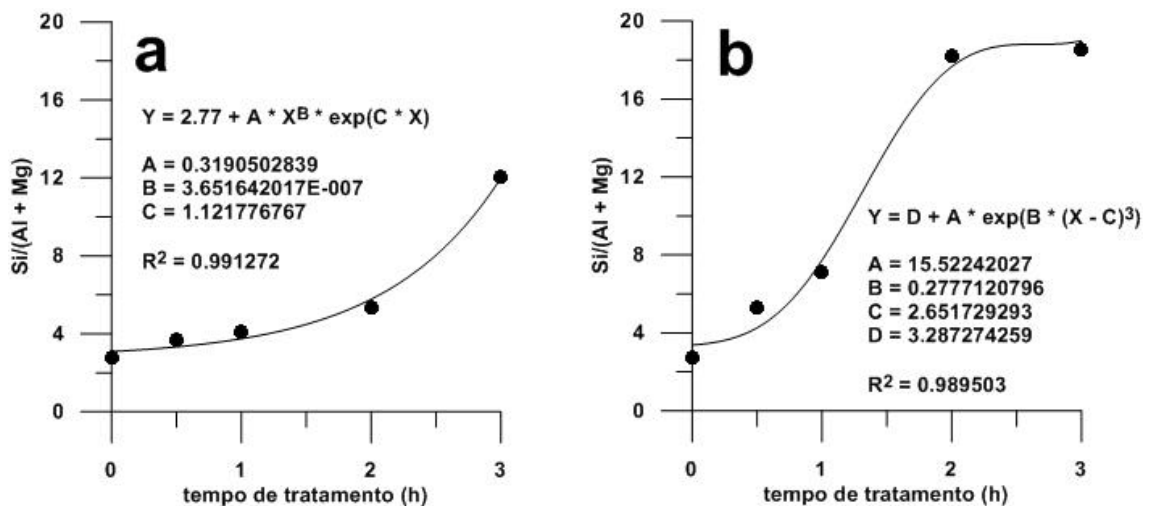
Os cátions octaédricos também sofreram processos de lixiviação devido ao ataque ácido, entretanto, em menor intensidade e mais lentamente se comparados a lixiviação dos cátions interfoliares. Aparentemente, o Mg foi mais afetado pelo ataque ácido se comparado ao Al. As análises do material ativado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M e 4M durante 3h apontam uma lixiviação quase completa do Mg, e de aproximadamente 63% e 73% do Al presente na estrutura da esmectita (tabela 20).

As razões  $\text{Si}/(\text{Al}+\text{Mg})$  indicam que as ativações realizadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4M apresentaram alta eficiência a partir de 2h de tratamento. Os dados remetem a dissolução das folhas octaédricas, substituição dos cátions interfoliares por  $\text{H}^+$  e ao aumento das propriedades adsorptivas do material.

Os ajuste de curvas aos dados experimentais obtidos pela técnica de EDS foram realizados com auxílio do programa *Golden Software Grapher 8* (figuras 30 e 31).



**Figura 30** – razões  $\text{Si}/(\text{Al}+\text{Mg})$  em função do tempo de tratamento (t) para os processos de ativação ácida com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M (a) e 4M (b).



**Figura 31** – ajustes de curvas pelo método dos mínimos quadrados para as razões  $\text{Si}/(\text{Al}+\text{Mg})$  em função do tempo de tratamento (t) para os processos de ativação ácida com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M (a) e 4M (b).

Desta forma, foram obtidas as funções matemáticas que descrevem, aproximadamente, a razão Si/(Al+Mg) na estrutura do material em função do tempo de tratamento ácido (t), para os processos de ativação ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M e 4M. As funções que descrevem este fenômeno para os dois processos de ativação ácida realizados são apresentadas abaixo, equações (4.2) e (4.3) respectivamente:

$$\frac{Si}{(Al+Mg)_{H_2SO_4\ 2M}} = 2,7700 + 0,3191 t^{3,6516 \cdot 10^{-7}} e^{1,1218 t} \quad (4.2)$$

$$\frac{Si}{(Al+Mg)_{H_2SO_4\ 4M}} = 3,2873 + 15,5224 e^{0,2777(t-2,6517)^3} \quad (4.3)$$

Essas equações tornam-se bastante úteis para o monitoramento do processo de ativação ácida e previsão das modificações composicionais do material em função de determinado tempo de tratamento e concentração do ácido utilizada. Os ajustes de curvas pelo método dos mínimos quadrados em função dos dados experimentais apresentaram coeficientes de determinação com valores próximos a 1 ( $r^2=0,9913$  para a ativação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M, e  $r^2=0,9895$  para a ativação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4M), fornecendo relativamente boas previsões para ensaios experimentais com até 3h de tratamento.

#### 4.2.5 Espectroscopia de absorção molecular UV-visível

A capacidade de descoramento das amostras ativadas foi determinada por meio da aquisição das medidas de absorbância do óleo tratado com bentonita, utilizando-se um espectrofotômetro digital UV-visível da marca Micronal, modelo B34211, com lâmpada de tungstênio. Uma mistura contendo 10% de óleo de soja e 90% de *n*-hexano foi utilizada como branco, sendo esta mesma proporção adotada nas medidas das amostras de óleo tratado com bentonita natural e ativada. As absorbâncias do  $\beta$ -caroteno contido no óleo foram medidas nos comprimentos de onda de 421, 445 e 473 nm, e a clorofila a 670 nm. A tabela abaixo (tabela 21) contem os resultados obtidos para as análises das amostras de óleo nos comprimentos de onda citados.

Amostra	Absorbância			
	$\beta$ -caroteno			clorofila
	421nm	445nm	473nm	670nm
10% óleo 90% <i>n</i> -hexano				
Branco	0,577	0,707	0,570	0,006
930 Natural	0,559	0,684	0,568	0,029
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M 0,5h	0,568	0,722	0,588	0,005
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M 1h	0,570	0,682	0,545	0,033
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M 2h	0,360	0,431	0,350	0,003
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M 3h	0,223	0,262	0,207	0,005
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M 0,5h	0,310	0,375	0,301	0,001
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M 1h	0,249	0,286	0,221	0,009
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M 2h	0,216	0,250	0,176	0,005
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M 3h	0,213	0,256	0,201	0,007

**Tabela 21** – medidas de absorbância das amostras de óleo de soja tratadas com bentonita natural e ativada.

Os dados revelam uma redução significativa dos níveis de absorbância do  $\beta$ -caroteno em função do aumento do tempo de tratamento e da concentração do ácido utilizada durante o processo ativação ácida (tabela 21). Entretanto, não pode se dizer o mesmo sobre as medidas no comprimento de onda referente a clorofila. A princípio, os resultados indicam que o óleo de soja apresenta baixas quantidades clorofila em sua composição, tornando-se difícil determinar os níveis de absorbância do composto devido aos limites de detecção da técnica empregada.



A capacidade de descoloramento das amostras foi determinada através da equação (3.19) com base nas medidas de absorvância dos comprimentos de onda analisados para o  $\beta$ -caroteno. Abaixo é apresentada a tabela que contém a listagem das amostras de óleo de soja submetidas a diferentes processos de ativação, e os seus respectivos valores para a capacidade de descoloramento (tabela 22).

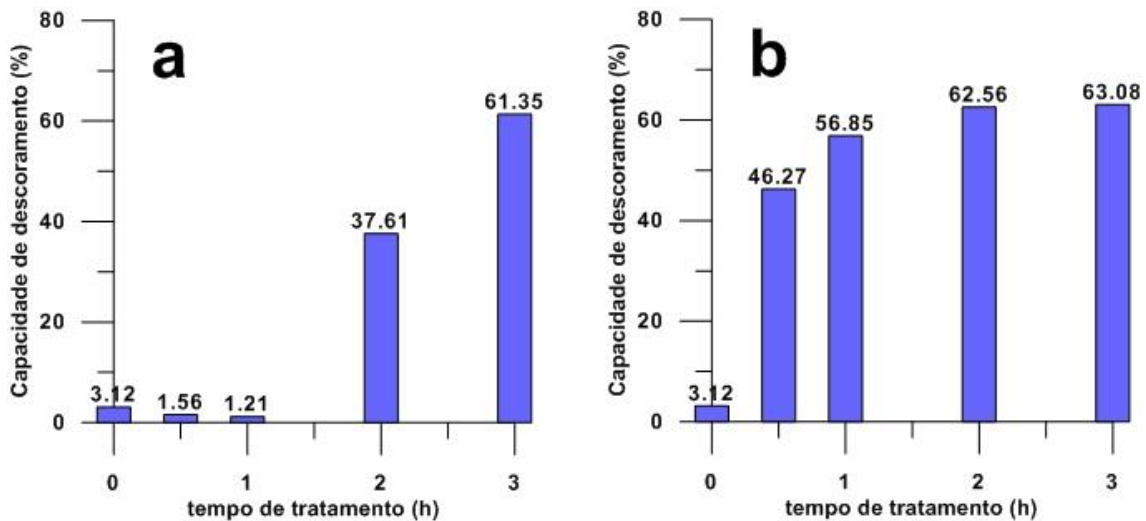
Amostra	Capacidade de descoloramento (%)		
	$\beta$ -caroteno		
	421nm	445nm	473nm
10% óleo 90% <i>n</i> -hexano			
930 Natural	3,12	3,25	0,35
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M 0,5h	1,56	-2,12	-3,16
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M 1h	1,21	3,54	4,39
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M 2h	37,61	39,04	38,60
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M 3h	61,35	62,94	63,68
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M 0,5h	46,27	46,96	47,19
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M 1h	56,85	59,55	61,23
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M 2h	62,56	64,64	69,12
930 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M 3h	63,08	63,79	64,74

**Tabela 22** – capacidade de descoloramento para as amostras de óleo de soja tratadas com bentonita natural e ativada, baseada na adsorção de  $\beta$ -caroteno.

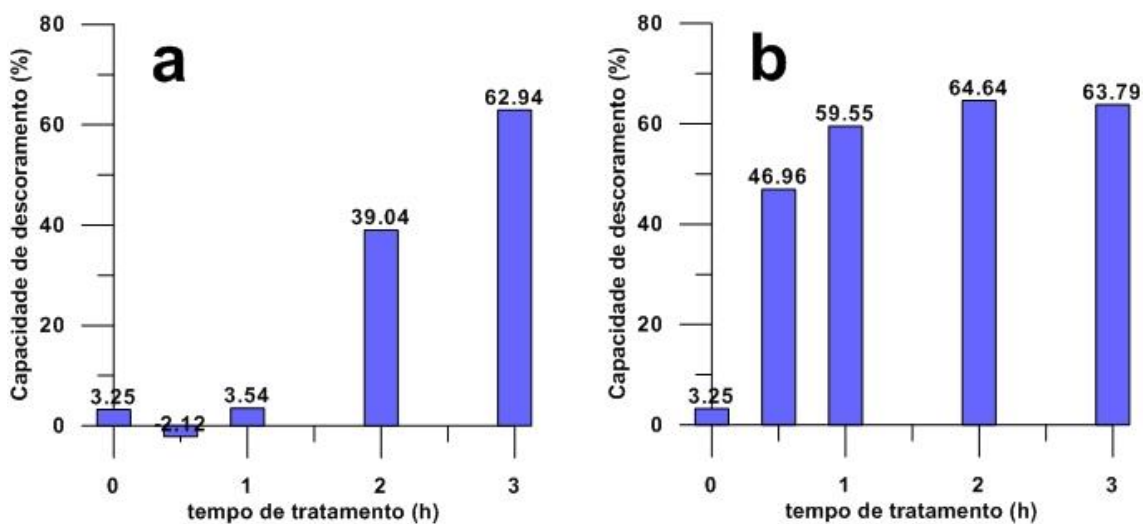
Os resultados obtidos revelaram que o tratamento da amostra de óleo de soja com a bentonita natural foi responsável pela remoção de aproximadamente 3% do  $\beta$ -caroteno, nas faixas de comprimento de onda de 421 e 445 nm, sendo praticamente nula para o comprimento de onda de 473 nm (tabela 22). Contudo, de uma maneira geral, as capacidades de descoloramento calculadas com base nas medidas de absorvância para os três comprimentos de onda referentes ao  $\beta$ -caroteno, para outros tempos de tratamento, apresentaram resultados semelhantes.

As amostras de óleo tratadas com bentonita ativada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M e 4M atingiram valores máximos na faixa de 60% para os três comprimentos de onda analisados para o  $\beta$ -caroteno, contudo, para diferentes tempos de tratamento. A bentonita ativada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4M, atingiu valores de descoloramento próximos a 60% com apenas 1h de tratamento, enquanto que o material ativado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M alcançou este desempenho somente após 3h de tratamento ácido (tabela 22).

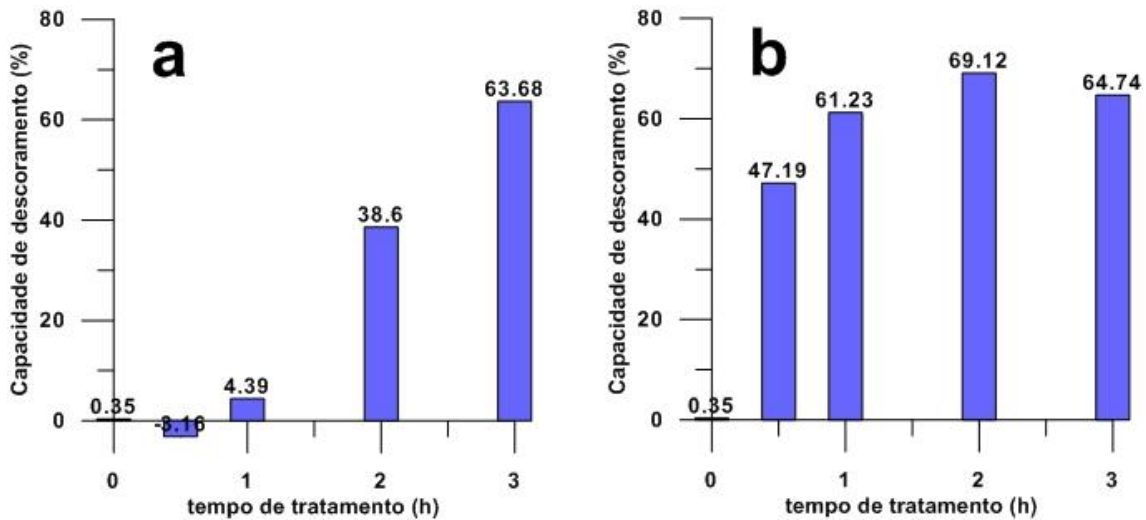
A seguir, são apresentados os gráficos referentes à capacidade de descoloramento em função do tempo de tratamento ácido para os dois processos de ativação ácida com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com base nas medidas de absorvância do  $\beta$ -caroteno em três comprimentos de onda distintos (figura 32, 33 e 34).



**Figura 32** – capacidade de descoloramento (%) em função do tempo de tratamento (t) calculada com base nas medidas de absorvância do  $\beta$ -caroteno no comprimento de onda de 421nm para os processos de ativação ácida com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M (a) e 4M (b).

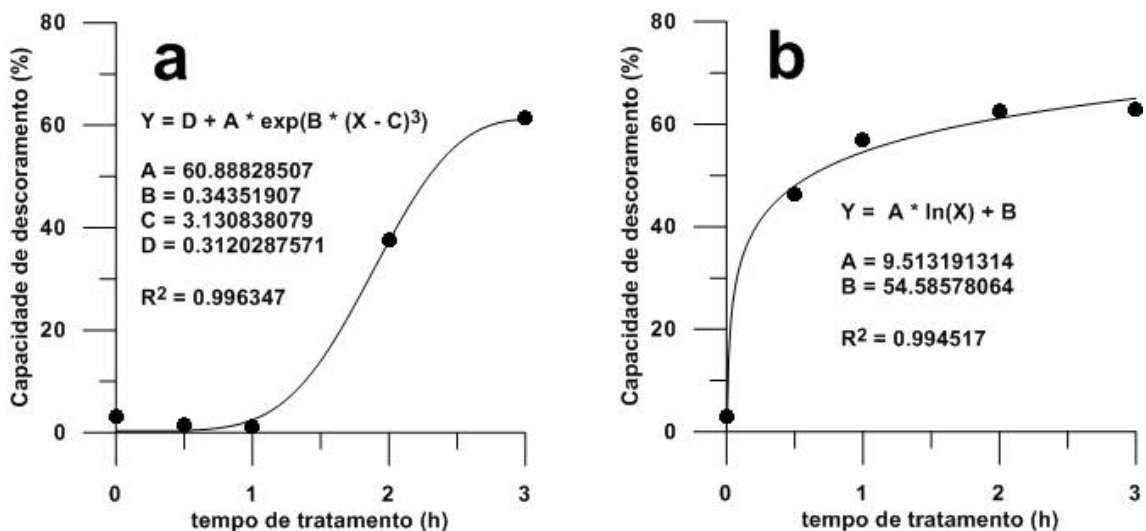


**Figura 33** – capacidade de descoloramento (%) em função do tempo de tratamento (t) calculada com base nas medidas de absorvância do  $\beta$ -caroteno no comprimento de onda de 445nm para os processos de ativação ácida com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M (a) e 4M (b).

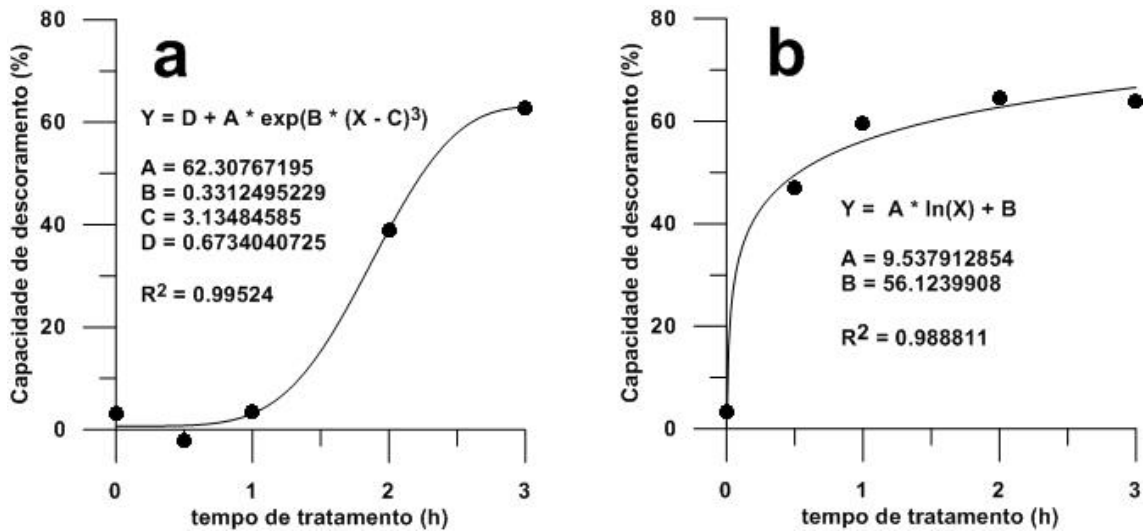


**Figura 34** – capacidade de descoramento (%) em função do tempo de tratamento (t) calculada com base nas medidas de absorbância do  $\beta$ -caroteno no comprimento de onda de 473nm para os processos de ativação ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M (a) e 4M (b).

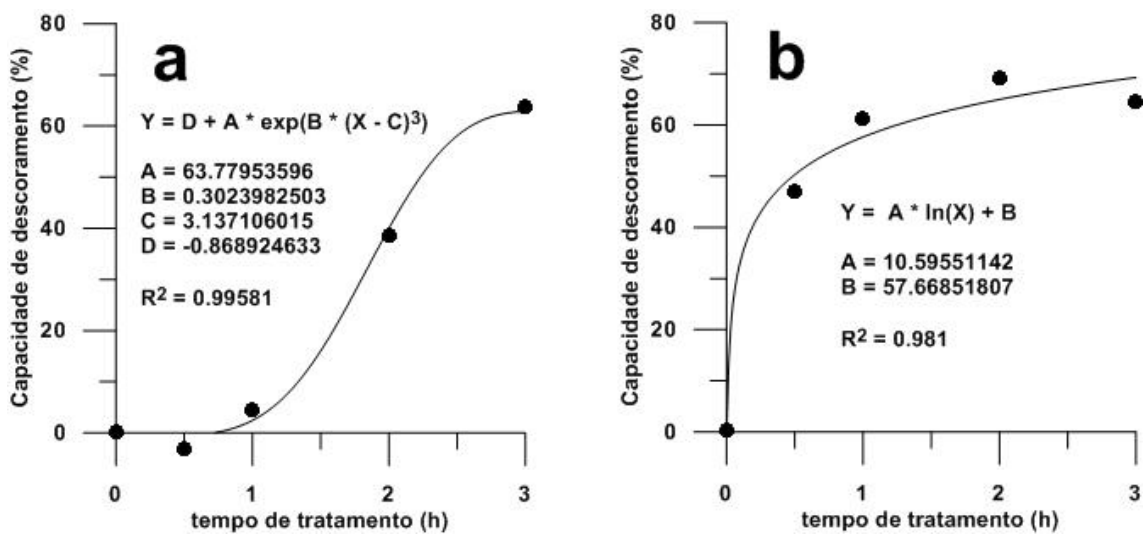
Posteriormente, foram realizados os ajustes de curvas pelo método de mínimos quadrados para os dados referentes à capacidade de descoramento do óleo de soja nos três comprimentos de onda analisados para o  $\beta$ -caroteno com auxílio do programa *Golden Software Grapher 8* (figuras 35, 36 e 37).



**Figura 35** – ajustes de curvas pelo método dos mínimos quadrados para a capacidade de descoramento (%) em função do tempo de tratamento (t) calculada com base nas medidas de absorbância do  $\beta$ -caroteno no comprimento de onda de 421nm para os processos de ativação ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M (a) e 4M (b).



**Figura 36** – ajustes de curvas pelo método dos mínimos quadrados para a capacidade de descoramento (%) em função do tempo de tratamento (t) calculada com base nas medidas de absorvância do  $\beta$ -caroteno no comprimento de onda de 445nm para os processos de ativação ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M (a) e 4M (b).



**Figura 37** – ajustes de curvas pelo método dos mínimos quadrados para a capacidade de descoramento (%) em função do tempo de tratamento (t) calculada com base nas medidas de absorvância do  $\beta$ -caroteno no comprimento de onda de 473nm para os processos de ativação ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M (a) e 4M (b).

Com base nos ajustes de curvas dos dados, foram obtidas as funções matemáticas que descrevem, aproximadamente, a capacidade de descoramento de óleo de soja (%) em função do tempo de tratamento ácido (t) para os dois processos de ativação ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. As equações que descrevem este fenômeno obtiveram coeficientes de determinação com valores superiores a 0,98, fornecendo relativamente boas previsões para a capacidade de

descoramento do material em função de diferentes tempos de tratamento ácido (tabelas 23 e 24).

Comprimento de onda (nm)	Função	r <sup>2</sup>
421	$BE(\%)_{H_2SO_4\ 2M}^{\lambda=421nm} = 0,3120 + 60,8883 e^{0,3435(t-3,1320)^3}$	0,9963
445	$BE(\%)_{H_2SO_4\ 2M}^{\lambda=445nm} = 0,6734 + 62,3077 e^{0,3312(t-3,1348)^3}$	0,9952
473	$BE(\%)_{H_2SO_4\ 2M}^{\lambda=473nm} = -0,8689 + 63,7795 e^{0,3024(t-3,1371)^3}$	0,9958

**Tabela 23** – ajustes de curvas pelo método dos mínimos quadrados para a capacidade de descoramento (%) em função do tempo de tratamento ácido (t) calculada com base nas medidas de absorvância dos três comprimentos de onda referentes ao  $\beta$ -caroteno para o processo de ativação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M.

Comprimento de onda (nm)	Função	r <sup>2</sup>
421	$BE(\%)_{H_2SO_4\ 4M}^{\lambda=421nm} = 9,5132 \ln t + 54,5858$	0,9945
445	$BE(\%)_{H_2SO_4\ 4M}^{\lambda=445nm} = 9,5379 \ln t + 56,1240$	0,9888
473	$BE(\%)_{H_2SO_4\ 4M}^{\lambda=473nm} = 10,5955 \ln t + 57,6685$	0,9810

**Tabela 24** – ajustes de curvas pelo método dos mínimos quadrados para a capacidade de descoramento (%) em função do tempo de tratamento ácido (t) calculada com base nas medidas de absorvância dos três comprimentos de onda referentes ao  $\beta$ -caroteno para o processo de ativação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4M.

Os dados obtidos pelos experimentos apontam que o material ativado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4M atingiu uma capacidade de descoramento de aproximadamente 60% com apenas 1h de tratamento. O processo de ativação ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M, por outro lado, atingiu este desempenho somente após 3h de tratamento. Os resultados indicam que a capacidade de descoramento do material ativado aumentou à medida que ocorreu a extração dos cátions octaédricos, assim como, a destruição da folhas octaédricas presentes na estrutura da bentonita. Destaca-se também o fato de que, aparentemente, com base nas condições experimentais adotadas para os tratamentos ácidos e ensaios de descoramento, no presente trabalho, obtem-se um desempenho máximo da capacidade de descoramento do material na faixa de 60-65%.

## 5 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo a avaliação do depósito e das propriedades tecnológicas das argilas bentoníticas provenientes de Melo, no Uruguai, através de sua ativação ácida e posterior uso em ensaios de descoramento de óleo vegetal. Para isto, foram realizados trabalhos referentes à caracterização mineralógica e química do argilomineral que compõe a bentonita e o seu controle químico e estrutural durante o processo de ativação ácida. Os estudos visaram à correlação do desempenho do material no descoramento de óleo de soja com suas modificações composicionais decorrentes do tratamento ácido. Nas etapas referentes à avaliação do depósito, a análise estatística do banco de dados e a modelagem tridimensional do corpo geológico foram fundamentais para a aplicação dos métodos de interpolação e integração numérica nas estimativas dos volumes das camadas de capeamento e bentonita.

A modelagem geológica do depósito de Bañado de Medina concluiu que o corpo geológico trata-se de um pacote composto por níveis de bentonita formando uma camada com geometria tabular e espessura média de 2,27 m, disposta em uma área com aproximadamente 110.169,28 m<sup>2</sup>. O capeamento do depósito consiste de uma camada com uma espessura média de 5,19 m composta por níveis de solo e siltito. A avaliação dos recursos com base na aplicação de técnicas de interpolação e integração numérica estimou uma reserva na faixa de 281.925,90 m<sup>3</sup>, coberta por aproximadamente 633.789,33 m<sup>3</sup> de capeamento.

A caracterização mineralógica e química da esmectita presente na bentonita de Melo por meio das técnicas de DRX, FTIR, FRX e EDS determinou a existência de uma Ca-montmorilonita, com grande participação do Al, e em segundo plano, do Mg nos sítios octaédricos. O monitoramento mineralógico e químico do material submetido ao processo de ativação ácida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verificou fortes modificações estruturais e composicionais da esmectita, em especial, nos sítios octaédricos e interfoliares. O tratamento ácido foi responsável pela lixiviação completa do Ca e de grande parte Mg, presentes nos sítios interfoliares e octaédricos, respectivamente. Assim como, provocou uma lixiviação de aproximadamente 70% do Al presente nos octaedros.

A avaliação da capacidade de descoramento do óleo foi determinada por meio da obtenção de medidas de absorvância das amostras de óleo tratadas com o material ativado pela técnica de espectroscopia de absorção molecular UV-visível. Os resultados revelaram que o processo de ativação ácida foi responsável por um aumento de cerca de 60-65% da eficiência do material na remoção do  $\beta$ -caroteno. As amostras ativadas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4M atingiram este desempenho em aproximadamente 1h de tratamento. O material ativado com

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M atingiu estes valores somente após 3h de tratamento. Os dados indicam que a capacidade de descoramento parece estar diretamente relacionada com a lixiviação dos cátions dos sítios octaédricos e aumento da acidez de Brønsted provocada pelo ataque ácido.

Os resultados aqui obtidos não devem ser generalizados para qualquer tipo de material. O comportamento de argilas bentoníticas frente à sua ativação ácida não é simples e depende de diversos fatores, como a quantidade, mineralogia, estrutura e composição química dos argilominerais e dos contaminantes presentes na rocha. Trabalhos futuros devem avaliar a capacidade de descoramento do material por meio de diferentes condições de ativação, envolvendo outras concentrações da solução ácida utilizada e diferentes tempos de tratamento. O mesmo vale para os ensaios de descoramento, que devem ser realizados com outras quantidades de bentonita ativada em relação ao peso da amostra de óleo. Diferentes condições de temperatura e pressão devem ser testadas, inclusive, com o uso de sistemas de atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), evitando desta maneira o processo de oxidação do óleo e, conseqüentemente, obtendo-se melhores resultados. Recomenda-se também, a realização de um número maior de medidas de absorvância das amostras de óleo recolhidas após o processo de filtragem. Esta medida proporcionaria a redução de erros e a obtenção de dados mais consistentes.

## REFERÊNCIAS

- Albarnaz, L.D.T., Dani, N., Formoso, M.L.L., Mexias, A.S. & Lisboa, N.A. 2009. A jazida de bentonita de Bañado de Medina, Melo, Uruguai. *Geologia, mineralogia e utilização tecnológica. Pesquisas em Geociências*, 36(3): 263-281.
- Andriotti, J.L.S. 2003. *Fundamentos de Estatística e Geoestatística*. São Leopoldo, Editora UNISINOS, 165p.
- Annels, A.E. 1991. *Mineral Deposit Evaluation*. Salisbury, Chapman & Hall, 436p.
- Bergaya, F., Theng, B.K.G. & Lagaly, G. 2006. *Handbook of Clay Science*. Amsterdam, Elsevier, 1224p.
- Calarge, L.M. 2001. *Estudo Mineralógico e Geoquímico de Bentonitas do Sul da Bacia de Paraná (Aceguá, Brasil e Melo, Uruguai)*. Porto Alegre, 115f. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Calarge, L.M., Meunier, A. & Formoso, M.L.L. 2003. A Bentonite Bed in the Aceguá (RS, Brazil) and Melo (Uruguay) Areas: a highly crystallized montmorillonite. *Journal of South American Earth Sciences*, 16(2): 187-198.
- Calarge, L.M., Meunier, A., Lanson, B. & Formoso, M.L.L. 2006. Chemical Signature of two Permian volcanic ash deposits within a bentonite bed from Melo, Uruguay. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 78(3): 525-541.
- Christidis, G.E. & Kosiari, S. 2003. Decolorization of Vegetable Oils: a study of the mechanism of adsorption of  $\beta$ -carotene by an acid-activated bentonite from Cyprus. *Clays and Clay Minerals*, 51(3): 327-333.
- Christidis, G.E., Scott, P.W. & Dunham, A.C. 1997. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Applied Clay Science*, v. 12, 329-347.
- Clarke, G.M. 1985. Special Clays. *Ind. Miner.*, v. 216, 25-51.
- Costa, J.F.C.L. 1992. *Análise do Erro de Modelos Gráficos Gerados em Computador e sua Influência no Cálculo de Reservas Minerais*. Porto Alegre, 95p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Dani, N., Formoso, M.L.L., Decarreau, A. & Meunier, A. 2001. Nordstrandite in Bauxite derived from Phonolite, Lages, Santa Catarina, Brasil. *Clay and Clay Minerals*, 49: 216-226.
- Dani, N., Albarnaz, L.D., Formoso, M.L.L., Mexias, A.S., Lisboa, N.A., Remus, M.V.D. & Teixeira, G.K. 2009. Composition and Origin of Rio do Rasto Bentonite (Bañado de Medina quarry, Uruguay). In: XIV International Clay Conference, 14., 2009, Castellaneta Marina, Italy. *Anais...*



- David, M. 1977. *Geostatistical Ore Reserve Estimation*. Amsterdam, Elsevier, 364p.
- Davis, J.C. 1986. *Statistics and Data Analysis in Geology*. USA, John Wiley & Sons, Inc., 646p.
- Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J. 1992. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. London, Longman, 696p.
- Díaz, F.R.V. & Santos, P.S. 2001. Studies on the Acid Activation of Brazilian Smectitic Clays. *Química Nova*, 24(3): 345-353.
- Eisenhour, D.D. & Brown, R.K. 2009. Bentonite and Its Impact on Modern Life. *Elements*, vol. 5: 83-88.
- Falaras, P., Lezou, F., Seiragakis, G. & Petrakjs, D. 2000. Clays. *Clay Miner*, 48, 549.
- Ferreira, M.S. 2006. *Modelagem Tridimensional de Depósitos Minerais*. Ouro Preto, 94p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto.
- Foletto, E.L., Volzone, C., Morgado, A.F. & Porto, L.M. 2001. Obtenção e Caracterização de Materiais Argilosos Quimicamente Ativados para Utilização no Descoramento de Óleo Vegetal. *Materials Research*, 4(3): 211-215.
- Foletto, E.L., Volzone, C. & Porto, L.M. 2003. Performance of an Argentinian acid-activated bentonite in the bleaching of soybean oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 20(2).
- Golden Software Inc. 2002. *Surfer 8 User's Guide*. Golden, Golden Software Inc., 640p.
- Gomes, C.B. 1984. *Técnicas Analíticas Aplicadas à Geologia*. São Paulo, Edgard Blücher, 218p.
- Gomez, C., Heinze, V. & Theune, C. 1980. *Informe sobre las arcillas montmorilloníticas en Bañado de Medina (departamento de Cerro Largo)*. Relatório Inédito – Dirección Nacional de Minería y Geología – Montevideo.
- Goñi, J.C. 1952. Estudo mineralógico de algumas argilas do Uruguai. *In: XIX CONGRESSO INTERNACIONAL DE GEOLOGIA*, 19., 1952, Argel. *Anais...* Argel, CIPEA. v. 38, 47-56.
- Gordon Jr., M. 1947. *Classification of the Gondwanic Rocks of Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul*. DNPM Div. Geol. Min., Notas Prel. e Estudos, v.38, p.1-19.
- Isaaks, E.H. & Srivastava, R.M. 1989. *An Introduction to Applied Geostatistics*. New York, Oxford University Press, 561p.
- Kloplogge, J.T. 2005. *CMS Workshop Lectures Vol.13 - The Application of Vibrational Spectroscopy to Clay Minerals and Layered Double Hydroxides*. Aurora, CO, The Clay Minerals Society, 285 + viii pp.
- Komadel, P. 2003. Chemically modified smectites. *Clay Minerals*. 38: 127-138.

Krumbein, W.C. & Graybill, F.A. 1965. *An Introduction to Statistical Models in Geology*. New York, McGraw-Hill Book Company, 475p.

Landim, P.M.B. 2003. *Análise Estatística de Dados Geológicos*. São Paulo, Editora UNESP, 253p.

Milani, E.J. 1997. *Evolução Tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a Geodinâmica Fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental*. Porto Alegre, 225p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Mokaya, R. & Jones, W. 1995. *Pillared clays and pillared acid-activated clays: a comparative study of physical, acidic and catalytic properties*, J. Catal., v. 153, p.76-85.

Morales-Carrera, A.M., Varajão, A.F.D.C., Gonçalves, M.A. & Stachissini, A.S. 2009. Argilas bentoníticas da Península de Santa Elena, Equador: pilarização, ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja. *Química Nova*, 32(9): 2287-2293.

Murray, H.H. 2006. Current Industrial Applications of Clays. *Clay Science*, 12(suppl.2): 106-112.

Noyan, H., Önal, M. & Sarikaya, Y. 2007. The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite. *Food Chemistry*, 105: 156-163.

Pintaúde, D.A. & Formoso, M.L.L. 1972. *Ocorrência de Argila Montmorilonítica em Aceguá-RS*. Porto Alegre: Instituto Tecnológico do Rio Grande do Sul. 40 p. (Boletim, 57)..

Prakash, K., Jasra, R.V. & Bhat, T.S.G. 1995. Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, 1440-1448.

Ramos, A.N. & Formoso, M.L.L. 1975. Argilominerais das Rochas Sedimentares da Bacia do Paraná. *Boletim Técnico da Petrobras*, Rio de Janeiro. Seção: Exploração de Petróleo nº 9.

Rasera, L.G., Dani, N. & Formoso, M.L.L. 2009. Caracterização das Esmectitas da Jazida de Canudos (Boa Vista – Paraíba). In: XXI SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 21., 2009, Porto Alegre. *Anais...*

Rasera, L.G., Dani, N. & Formoso, M.L.L. 2010. Otimização do Processo de Ativação Ácida das Argilas Bentoníticas de Melo (Uruguai). In: XXII SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 22., 2010, Porto Alegre. *Anais...*

Sampaio, C.H. & Tavares, L.M.M. 2005. *Beneficiamento Gravimétrico*. Porto Alegre, Editora UFRGS, 603p.

Santos, P.S. 1975. *Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras*. São Paulo, Edgard Blücher, 802p.

Vukovic, Z., Milutonovic, A., Rozic, L., Rosic, A., Nedic, Z. & Jovanovic, D. 2006. The Influence of Acid Treatment on the Composition of Bentonite. *Clays and Clay Minerals*, 54(6): 697-702.

Wackernagel, H. 1998. *Multivariate Geostatistics*. Berlin, Springer-Verlag, 291p.

White, I.C. 1908. *Relatório Final*. Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil. Rio de Janeiro, vol.1, 300p.

Yamamoto, J.K. 1991. *Comparação de Métodos Computacionais para Avaliação de Reservas: um Estudo de Caso na Jazida de Cobre de Chapada, GO*. São Paulo, 175p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

Yamamoto, J.K. 1992. Análise estatística dos dados de furos de sondagem da jazida de cobre de Chapada, Goiás. *Revista do Instituto Geológico*, 13(2): 31-45.

Yamamoto, J.K. 2002. Ore reserve estimation using radial basis functions. *Revista do Instituto Geológico*, 23(1): 25-38.