

Caracterização de argilas bentoníticas de Cubati-PB

A. P. Batista¹; R. R. Menezes^{2*}; L. N. Marques¹; L. A. Campos¹; G. A. Neves¹; H. C. Ferreira¹

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, 58 109 - 970 Campina Grande, PB, Brasil

²Unidade Acadêmica de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Campina Grande, 58 109 - 970 Campina Grande, PB, Brasil

(Recebido em 11/08/2009; revisado em 16/10/2009; aceito em 21/11/2009)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O Estado da Paraíba possui jazidas de bentonitas utilizadas comercialmente para uma vasta gama de setores tecnológicos, particularmente para fluidos de perfuração de poços de petróleo. No entanto, esses jazimentos estão se exaurindo, após dezenas de anos de exploração. Assim, este trabalho tem por objetivo caracterizar física, mineralógica e tecnologicamente argilas esmectíticas do Município de Cubati, PB. As amostras estudadas foram secas a 60°C e caracterizadas através de fluorescência de raios X, determinação da distribuição de tamanho de partículas, difração de raios X, análise térmica diferencial e gravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. As argilas foram transformadas em sódicas por tratamento com Na₂CO₃ e em seguida determinou-se a viscosidade aparente, plástica e volume de filtrado de dispersões argila-água. Os resultados evidenciaram que as amostras são bentonitas policatiônicas, apresentando teores de MgO, CaO e K₂O semelhantes aos de bentonitas de Boa Vista, PB, e que são constituídas por argilomineral esmectítico, caulinita e quartzo. As amostras apresentaram frações de partículas abaixo a 2 µm de 30 e 32%. As argilas apresentaram propriedades reológicas que indicam potencial para uso em fluidos de perfuração.

Palavras-chave: Bentonita; caracterização; argila

Abstract:

The bentonites of the State of Paraíba are commercially used in numerous technological sectors, particularly in oil drilling muds. However, these bentonite deposits are becoming exhausted after decades of exploitation. Thus, the aim of this work was to characterize physically, mineralogically and technologically bentonite clays from Cubati city, PB. The samples were dried at 60°C and characterized through X-ray fluorescence, particle size distribution, X-ray diffraction, differential thermal and gravimetric analyzes and scanning electronic microscopy. The natural bentonite clays were transformed into sodium bentonite by Na₂CO₃ solution treatment. It was estimated the rheological properties of the suspensions: apparent and plastic viscosities and water loss. The results showed that the samples are polycationic bentonite clays, containing amounts of MgO, CaO and K₂O similar to those of bentonites from Boa Vista, PB, and are composed of smectite, kaolinite and quartz. The samples presented fractions of particles size under 2 µm of 30 and 32%. The rheological properties showed that the samples presented technological potential to be used in drilling muds.

Keywords: Bentonite; Characterization; Clay

*E-mail: romualdomenezes@dema.ufcg.edu.br (R. R. Menezes)

1. Introdução

As argilas esmectíticas são materiais constituídos por um, ou mais, argilomineral esmectítico e alguns minerais acessórios (principalmente quartzo, cristobalita, mica e feldspatos). Os argilominerais esmectíticos são aluminos-silicatos de sódio, cálcio, magnésio, ferro, potássio e lítio, que incluem: montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, beidelita e volconsoíta. Esses argilominerais são trifórmicos, di ou trioctaédricos, podendo apresentar substituição isomórfica do Si por Al nas posições tetraédrica e nas posições octaédricas o cátion pode ser o Al, Mg, Fe, entre outros [1,2].

As substituições isomórficas nas posições tetraédricas e octaédricas, juntamente com as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e a interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas (dependendo do pH), origina um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, que são compensadas por cátions [3]. Esses cátions de compensação, adsorvidos na superfície das partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca catiônica.

O número total de cátions trocáveis que uma argila pode apresentar é chamado de capacidade de troca (adsorção) de cátions (CTC). Quanto maior a CTC da argila, maior o número de cátions que esta pode reter. As argilas esmectíticas estão entre as argilas que apresentam as maiores CTC, variando de 80 a 150 meq/100g.

De acordo com os cátions de compensação presentes na argila, tem-se que as argilas esmectíticas podem ser mono-catiônicas ou poliacatiônicas, com predominância de um cátion ou não. As esmectitas brasileiras são normalmente poliacatiônicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes. [2,4].

Tecnologicamente as argilas esmectíticas são geralmente denominadas bentonitas [2,5]. As argilas bentoníticas são largamente utilizadas em muitos setores industriais, sendo incluídas na classe dos minerais de maior interesse industrial [6,7]. As argilas bentoníticas apresentam uma vasta gama de aplicações industriais, movimentando centenas de milhões de dólares no mercado global por ano. Dentre as várias aplicações, destaca-se sua utilização em fluidos de perfuração.

Segundo o “American Petroleum Institute - API”, fluidos de perfuração são definidos como fluidos de circulação usados em perfurações rotativas para desenvolver funções requeridas

durante a operação de perfuração de poços de petróleo [8].

As bentoníticas sódicas ou poliacatiônicas, quando transformadas em sódicas pelo tratamento com carbonato de sódio, incham na presença de água, aumentando várias vezes seu volume inicial, sendo utilizadas no preparo de fluidos de perfuração devido às excelentes propriedades coloidais e tixotrópicas que apresentam [9]. As bentonitas melhoram as propriedades dos fluidos durante a operação de perfuração de poços, desempenhando uma ou várias das seguintes funções: aumentar a capacidade de limpeza do poço, reduzir as infiltrações nas formações permeáveis, formar uma membrana de baixa permeabilidade (“filter-cake”), promover a estabilidade do poço e evitar ou superar perdas de circulação [10,11]. Os fluidos de perfuração são indispensáveis às atividades de perfuração de um poço, pois desempenham uma série de funções essenciais [11,12], como: suspensão e remoção dos detritos gerados durante a perfuração, resfriar e limpar a broca, controle de pressão, estabilização das formações, lubrificação e resfriamento da broca, entre outras [11].

No Brasil, as argilas comumente utilizadas no preparo de fluidos de perfuração são as argilas bentoníticas provenientes dos depósitos localizados no município de Boa Vista, PB. No entanto, a exploração desordenada dos jazimentos de Boa Vista por dezenas de anos levou ao esgotamento das variedades de boa qualidade o que ocasionará em curto prazo um problema muito grave para a indústria nacional de petróleo [13,14].

Esse panorama evidencia a extrema importância pela busca por novos jazimentos. Assim, este trabalho tem por objetivo caracterizar física, mineralógica e tecnologicamente argilas esmectíticas do Município de Cubati, PB. Cubati está localizado a aproximadamente 170 km da capital João Pessoa, situando-se próximo ao município de Boa Vista. As argilas de Cubati aparentam ter uma formação geológica semelhante às de Boa Vista, PB, em virtude de sua disposição geográfica. No, entanto, não foram observados estudos visando caracterizar essas argilas e avaliar seu potencial como agente viscosificante de fluidos de perfuração.

2. Materiais e Métodos

Nessa pesquisa foram estudadas duas argilas provenientes do Município de Cubati, PB, Brasil. As amostras foram secas a 60°C, passadas em peneira ABNT N° 200 (0,074 mm) e em seguida

submetidas à caracterização física, mineralógica e tecnológica.

A caracterização física-mineralógica foi realizada através dos seguintes ensaios: fluorescência de raios X, em equipamento Shimadzu (EDX 720), para determinação da composição química semi-quantitativa; determinação da distribuição do tamanho de partículas por difração de laser, em equipamento Cilas (Cilas 1064 LD) (para realização do ensaio as amostras foram dispersas utilizando a metodologia para análise granulométrica de solos [15] usando agitador de alta rotação, 17000 rpm por 20min, dispersão com 3% de sólidos e hexametáfosfato de sódio como agente dispersante); difração de raios X, em equipamento Shimadzu (XRD 6000), realizada utilizando-se radiação $K\alpha$ do Cu com varredura de 2θ de 5 a 60° e com varreduras de 2 a 12° com e sem saturação com etileno glicol (para a varredura de 5 a 60° foram utilizadas fendas de dispersão e espalhamento grandes e para as varreduras de 2 a 12° foram utilizadas fendas pequenas, de modo a obter maiores intensidades de difração acima de 5° , facilitando a identificação das fases presentes, mas também não provocar incidência direta no detecto abaixo de 5°); análise térmica diferencial e gravimétrica, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1000°C em equipamento BP Engenharia (RB 3000), em atmosfera normal; microscopia eletrônica de varredura em equipamento Phillips FEG (XL30).

Após a caracterização física mineralógica as amostras foram submetidas a estudo tecnológico a fim de avaliar sua adequação como agente viscosificante em fluidos de perfuração de poços de petróleo. As argilas secas foram tratadas com carbonato de sódio (VETEC, PA) na proporção de 100meq/100g de argila e curadas por período de 5 dias, segundo procedimento adotado na

literatura [2,4], para transformação das argilas em bentonitas sódicas.

Com as argilas tratadas foram preparadas dispersões argila-água com concentração de 4,86%, em massa, segundo normalização da Petrobrás [16]. Esse procedimento consistiu em adicionar 24,3g de argila em 500ml de água deionizada, agitar durante 20 min a uma velocidade de 17.000 rpm (agitadores Hamilton Beach, 936) e deixar em repouso por 24h. Após as 24 h as amostras foram agitadas por 5 min a uma velocidade de 17.000 rpm (agitadores Hamilton Beach, 936) e foram determinados as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) e os volumes de filtrado (VF). As viscosidades foram determinadas em viscosímetro Fann, 35A e os volumes de filtrado em filtro prensa da marca Fann.

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta a composição química semi-quantitativa das amostras estudadas. Verifica-se que as amostras apresentaram perda de massa de 12,04 e 11,67%, o que está relacionado, provavelmente, à perda de água coordenadas e adsorvidas e hidroxilas dos argilominerais. Observa-se que o teor de Fe_2O_3 nas amostras situou-se em torno de 4-5%, sendo semelhante aos teores observados nas amostras de Boa Vista, PB [13]. Ambas as amostras apresentaram teores de CaO, enquanto que apenas a amostra 2 apresentou MgO. Os teores de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos da amostra 2 são semelhantes aos observados nas amostras de Boa Vista [13]. Entretanto a falta de MgO na amostra 1 a faz diferir um pouco das amostras de Boa Vista.

Tabela 1: Composição química (% em massa) das amostras analisadas.

Amostra	PF ^a	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O	CaO	BaO	MnO	Cr ₂ O ₃	SrO	Total
1	12,04	52,64	28,38	4,26	0,00	0,95	0,76	0,49	0,36	0,02	0,04	0,01	99,93
2	11,67	52,27	26,40	5,09	1,96	0,91	0,70	0,62	0,25	0,03	0,03	0,00	99,93

^a PF - Perda ao fogo determinada com a queima a 1000°C , após a devida secagem a 110°C

Na Figura 1 estão apresentadas as curvas de distribuição granulométrica das amostras analisadas. Observa-se que as amostras apresentaram distribuição de partícula aparentemente bi-modal, com concentração de partículas em torno de 4-5 μm e de 30-40 μm e tamanhos médios de partículas de 6,3 e 8,1 μm , para as amostras 1 e 2 respectivamente. A fração volumétrica abaixo de 2 μm das amostras foi de, aproximadamente, 38 e 32%, respectivamente. Verifica-se que as argilas analisadas apresentam

frações volumétricas acumulada com tamanho de partícula inferiores a 2 μm menores que as observadas nas argilas bentoníticas de Boa Vista, em torno de 45% [13].

Os difratogramas de raios X das amostras estudadas estão apresentados na Figura 2. Observa-se que as amostras apresentam argilomineral esmectítico. Verifica-se também a presença de caulinita e quartzo. A amostra 1 apresentou pico associado a caulinita com elevada intensidade. O que indica que a amostra

pode apresentar elevada quantidade desse argilomineral.

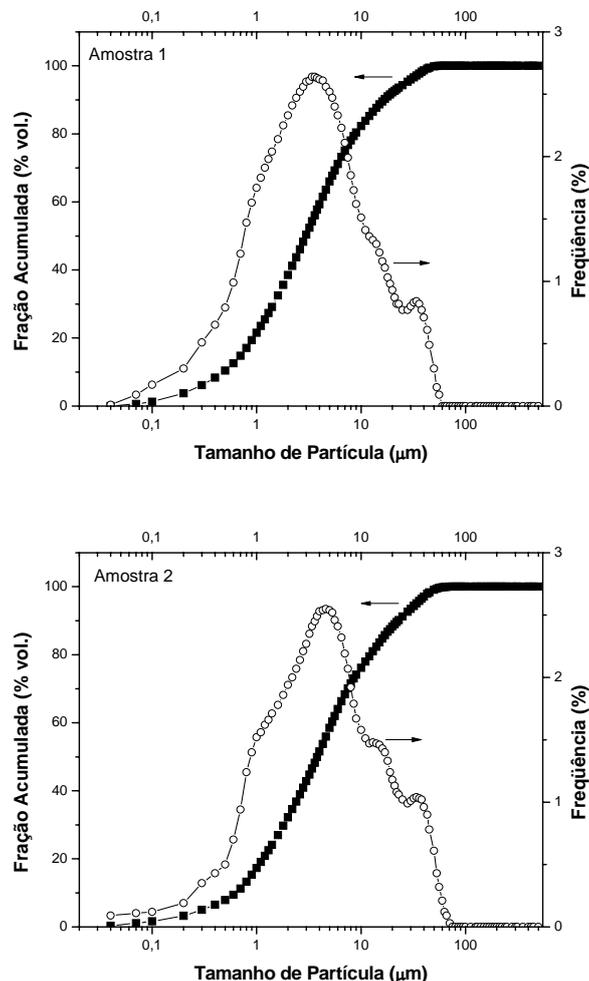


Figura 1: Distribuição do tamanho de partículas das amostras analisadas.

Com base na Figura 1 observa-se que ambas as amostras apresentaram expansão interlamelar após saturação com etileno glicol. O deslocamento do pico referente ao argilomineral esmectítico, confirma que as amostras possuem argilominerais esmectíticos [2].

Na Figura 3 estão apresentadas as curvas das análises térmicas diferenciais e gravimétricas das amostras analisadas. Pode-se observar que a amostra 1 apresentou pico endotérmico por volta de 120°C e uma pequena inflexão, endotérmica, na curva por volta de 200°C, enquanto a amostra 2 apresentou pico endotérmico duplo bem definido entre 110 e 200°C, relacionados à perda de água livre e adsorvida. Os picos duplos estão associados a presença do cálcio e magnésio como cátions trocáveis e são característicos de argilas esmectíticas [2]. A não observação de pico

duplo na amostra 1, ou de apenas um leve inflexão na curva por volta de 200°C (que não chega a ser uma banda endotérmica) vem ao encontro do observado na difração de raios X, de uma grande quantidade de caulinita na amostra. Em amostra com elevada quantidade de caulinita e pequena quantidade de esmectita pode não se observar a presença de pico endotérmico duplos de adsorção de água em virtude da sobreposição com o pico único e intenso de água livre e adsorvida da caulinita. Picos endotérmicos por volta de 550°C, associados a dextroroxilação dos argilominerais, são observados em ambas as amostras. Observa-se também pico exotérmico por volta de 900-905°C, possivelmente relacionado à nucleação de mulita

As curvas de termogravimetria evidenciam que as amostras 1 e 2 apresentam perdas de massa de 30 e 32%, respectivamente. Há duas

faixas de temperaturas com intensa perda de massa, entre 100 e 200°C, aproximadamente, e entre 450 e 650°C, relacionadas a perda de água adsorvida e a dextrorilação dos argilominerais.

A Figura 4 apresenta as micrografias das amostras estudadas. Pode-se observar que as amostras apresentam-se aglomeradas, com tamanhos de aglomerados superiores a 2 μm . Esses aglomerados com tamanho superiores a 2 μm podem ter sido observado na análise

granulométrica como partículas com dimensões superiores a 2 μm , indicando que a pequena fração argila observada pode esta associada a elevada aglomeração das partícula de argilominerais. Verifica-se que as partículas dos argilominerais esmectíticos (partículas com dimensões inferiores a 1 μm) apresentam-se basicamente aglomeradas, com morfologia lamelar característica.

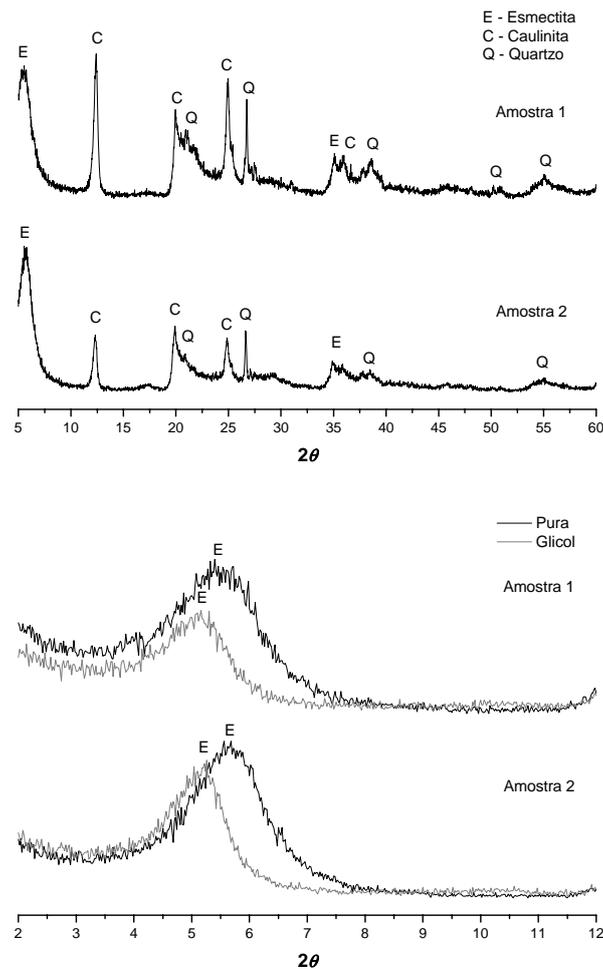


Figura 2: Difratogramas de raios X das amostras analisadas

A Tabela 2 apresenta os resultados de viscosidade aparente (VA) e plástica (VP) e volume de filtrado (VF) obtidos com a caracterização reológica das argilas, visando avaliar seu potencial de uso agentes viscosificantes em fluidos de perfuração de poços de petróleo.

Pode-se observar que as amostras 1 e 2 apresentaram VA de 14,0 a 37,7 cP, VP de 3,0 e 1,0 cP e VF de 27,0 e 16,0 ml, respectivamente.

Comparando esses resultados com a especificação da Petrobrás [17] para fluidos de perfuração base água, observa-se que a dispersão preparada com a amostra 2 apresenta valor de VA acima do mínimo especificado (15 cP), enquanto a dispersão preparada com a amostra 1 apresentou valor próximo ao limite da especificação, no entanto inferior. Ambas as amostras apresentaram valores de VP e VF em desacordo com as especificações de superior a 4cP para o VP e de inferior a 15ml para o VF.

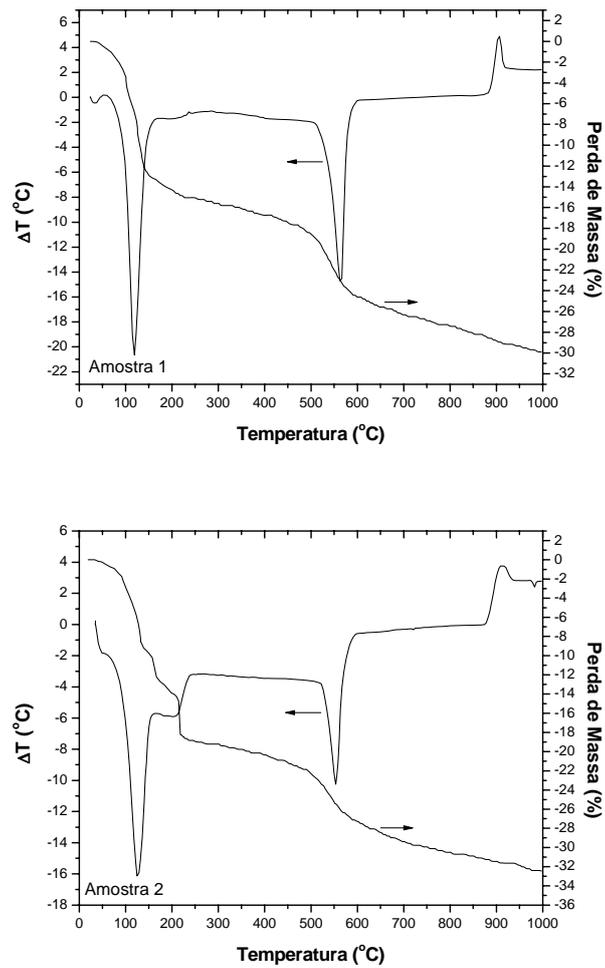


Figura 3: Densidade aparente dos corpos de prova após queima

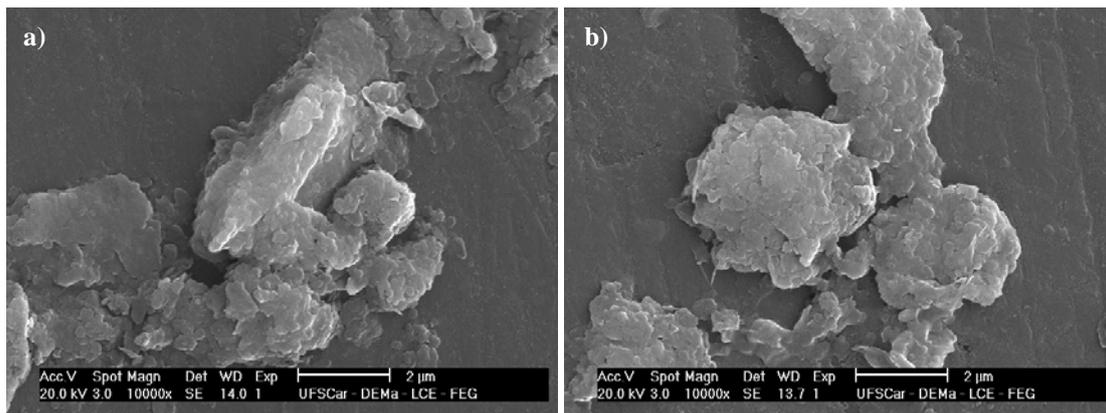


Figura 4: Micrografias de MEV das: a) amostra 1 e b) amostra 2

Com base em dados da literatura [5] acredita-se que pequenas adições poliméricas podem corrigir os valores de VP e VF das dispersões fazendo com que seus valores fiquem de acordo com a normalização [17]. Isso permitiu vislumbrar um potencial de aplicação de ambas as amostras

como bentonitas viscosificantes para fluidos de perfuração base água.

É interessante observar que a amostra 1 apresenta em sua constituição elevada quantidade de caulinita, tal como observado na Figura 2, o que pode ser o motivo do baixo valor de VA e elevado valor de VF. Já que a VP está

relacionada ao atrito partícula-partícula e fluido-fluido. O elevado valor de VP da amostra 1 pode está associado à presença de maior quantidade de partículas maiores (caulinita) bem como a maior anisometria das partículas nessa amostra (já que possui partículas de esmectita e caulinita, Figura 2), o que possivelmente aumenta o atrito entre elas e conseqüentemente a VP da dispersão.

Acredita-se que a presença de caulinita e quartzo (que nesse caso se comportam como contaminantes) contribuiriam para se ter propriedades reológicas a quem das normas especificadas nas dispersões preparadas com as

amostras analisadas. Nesse sentido, é importante destacar que os valores de VA e VP da argila chocolate, argila de Boa Vista que é referência atualmente para aplicação como agente viscosificante em fluidos de perfuração, variam entre 18-20 cP e 3-4 cP, respectivamente. O que indica que as dispersões das amostras analisadas similares aos das variedades de bentonitas comercializadas atualmente para fluidos de perfuração.

Tabela 2: Resultados da caracterização reológica

Amostra	Viscosidade Aparente (cP)	Viscosidade Plástica (cP)	Volume de Filtrado (ml)
Amostra 1	14,0	3,0	27,0
Amostra 2	34,7	1,5	16,0

4. Conclusões

Este trabalho teve por objetivo caracterizar física, mineralógica e tecnologicamente argilas esmectíticas do Município de Cubati, PB. Com base nos resultados obtidos pode-se chegar as seguintes conclusões:

- as amostras apresentam teores de MgO, CaO e K₂O semelhantes aos observados em bentonitas de Boa Vista, PB;
- apresentaram fração volumétrica de partículas abaixo de 2 µm variando de 30 e 32%;
- que são constituídas por argilomineral esmectítico, caulinita e quartzo;
- que as amostras, apesar de possuírem propriedades reológicas aquém dos limites da especificação, apresentam potencial para utilização como agente viscosificante, após a adequada correção com aditivação polimérica.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Projeto PROSET 550653/2007-4).

Referências

- [1] Murray H. H. Clays, In Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, PELC, H. (Ed.), v. A7, 5th ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, New York, 2006.
- [2] Souza Santos, P. Ciência e tecnologia de argilas, vol. 1, 2^a ed., Edgar Blücher, São Paulo, 1992.

- [3] Lagaly, G. Characterization of clays by organic compounds, Clay Miner., v. 16, p. 1-21, 1981.
- [4] Zandonadi, A. R. Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas brasileiras, Tese de Doutorado, Instituto de Química da USP, São Paulo, 1972.
- [5] Valenzuela Díaz, R. F.; Souza Santos, P.; Souza Santos, H. A Importância das argilas industriais brasileiras, Química Industrial, v. 42, p. 33-37, 1992.
- [6] Amorim, L. V.; Farias, K. V.; Viana, J. D.; Barbosa, M. I. R.; Pereira, E.; França, K. B.; Lira, H. L.; Ferreira, H. C. Fluidos de perfuração à base de água. Parte I: Efeitos de aditivações poliméricas nas propriedades reológicas, Cerâmica, v. 51, p. 128-138, 2005.
- [7] Murray, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview, Applied Clay Science, v. 17, p. 207-221, 2000.
- [8] Lummus, J. L.; Azar, J. J. Drilling fluids optimization: a practical field approach, Tulsa: PennWell Publishing Company, 1986.
- [9] Barbosa, M. I. R.; Amorim, L. V.; Ferreira, H. C. Compostos poliméricos como aditivos de argilas bentoníticas, Cerâmica, v. 53, p. 354-360, 2007.
- [10] Darley, H. C. H.; Gray, G. R. Composition and properties of drilling and completion

- fluids, 5th ed., Houston: Gulf Publishing Company, 1988.
- [11] Amorim, L. V.; Gomes, C. M.; Silva, F. L. H.; Ferreira, H. C. Comportamento reológico de dispersões de argilas bentoníticas: efeitos do tipo de ferramenta, velocidade e tempo de agitação, *Cerâmica*, v. 48, p. 234-238, 2002.
- [12] Caenn, R.; Chillingar, G. V. *Drilling fluids: State of the art*, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 14, p. 221-230, 1996.
- [13] Amorim, L. V.; Gomes, C. M.; Lira, H. L.; França, K. B.; Ferreira, H. C. Bentonites from Boa Vista, Brazil: Physical, Mineralogical and Rheological Properties, *Materials Research*, v. 7, p. 583-593, 2004
- [14] Menezes, R. R.; Melo, L. R. L.; Fonseca, F. A. S.; Ferreira, H. S.; Martins, A. B.; Neves, G. A. Caracterização de argilas bentoníticas do Município de Sussego, Paraíba, Brasil, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3.2, p. 36-43, 2008.
- [15] ABNT, Solo – Análise granulométrica – Método de Ensaio, NBR 7181, Rio de Janeiro, 1984.
- [16] Petrobras. Ensaio de Viscosificante para Fluido de Perfuração Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo, Método, N-2605, Rio de Janeiro, Brasil, 1998.
- [17] Petrobras. Viscosificante para Fluido de Perfuração Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo, Especificação, N-2604. Rio de Janeiro, Brasil, 1998.