

Caracterização e beneficiamento das bentonitas dos novos depósitos de Cubati e Pedra Lavrada-PB

Diego Araujo Tonnesen

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Metalúrgica, UFRJ

Adão Benvindo da Luz

Orientador, Eng. de Minas, D. Sc.

Luiz Carlos Bertolino

Co-orientador, Geólogo, D. Sc.

Resumo

A bentonita é um tipo de argila plástica e coloidal, constituída essencialmente pelo argilomineral montmorilonita pertencente ao grupo das esmectitas. É o segundo insumo mineral mais usado na formulação de fluidos de perfuração de petróleo devido, principalmente, às suas excelentes propriedades reológicas. Neste trabalho foram desenvolvidos estudos de caracterização tecnológica de novos depósitos de bentonita localizados nos municípios de Pedra Lavrada e Cubati, na Paraíba e o seu beneficiamento para uso como viscosificante mineral nos fluidos de perfuração de poços de petróleo.

1. Introdução

Aspectos Técnicos da Bentonita

Segundo Grim (1968), bentonita é uma argila constituída essencialmente de minerais do grupo das esmectitas (Tabela 1), independentemente de sua origem ou ocorrência.

Tabela 1. Argilominerais do grupo das esmectitas e suas fórmulas químicas teóricas.

Cátion octaédrico predominante	Carga lamelar octaédrica	Carga lamelar tetraédrica
Fe ⁺³	-	Nontronita $R^{+0,33}Fe^{+32}(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
Al ⁺³	Montmorilonita $R^{+0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$	Beidelita $R^{+0,33}Al_2(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
Mg ⁺²	Hectorita $R^{+0,33}(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$	Saponita $R^{+0,33}Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$

As esmectitas constituem uma classe de argilominerais com unidade estrutural em lamelas tipo 2:1 (Figura 1) que possuem carga superficial entre 0,2 e 0,6 por fórmula unitária e apresentam inchamento (afastamento das lamelas) quando em presença de água. Neste tipo de estrutura, as folhas de tetraedros de lamelas diferentes encontram-se adjacentes, ficando os átomos de oxigênio em posições opostas, levando a uma fraca ligação entre as camadas. Além disso, existe forte potencial repulsivo na superfície das lamelas resultante do desbalanceamento elétrico gerado por substituições isomórficas.

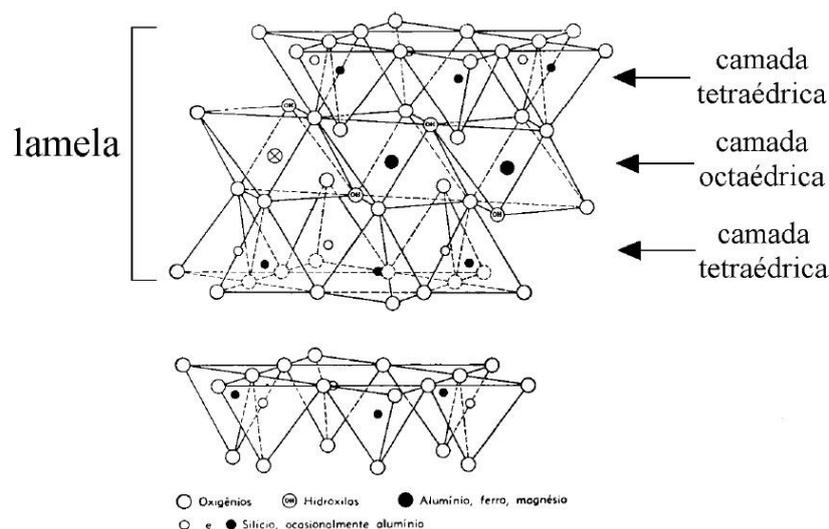


Figura 1. Representação esquemática da estrutura das esmectitas (Dana, 1983)

Nas lamelas podem ocorrer substituições de íons por outros de diferente número de oxidação. Nos tetraedros, o íon Al^{3+} pode aparecer substituindo o Si^{4+} , enquanto que nos octaedros os íons Mg^{2+} , Fe^{3+} e/ou Fe^{2+} podem substituir o Al^{3+} (Gungor, 2000; Murray, 2000). Esse tipo de substituição provoca um desbalanceamento elétrico que é compensado por cátions, como Na^+ e Ca^{2+} , que se posicionam entre as lamelas e são intercambiáveis, dando origem às denominações sódica e cálcica das bentonitas. Estes dois fatores contribuem para o aumento da distância entre as camadas quando em presença de água. A esmectita, então, possui uma rede capaz de sofrer expansão, na qual todas as superfícies das camadas estão disponíveis para a hidratação e troca de cátions, sendo esta a sua principal característica (Moore e Reynolds, 1989).

2. Objetivo

O objetivo desse estudo é a caracterização química e mineralógica de novos depósitos de bentonita, recentemente descobertos nos municípios de Cubati e Pedra Lavrada na Paraíba e o seu beneficiamento para uso como viscosificante mineral nos fluidos de perfuração de poços de petróleo.

3. Revisão bibliográfica

As propriedades reológicas importantes da bentonita estão relacionadas à viscosidade e tixotropia. A bentonita pode ser usada como agente controlador de viscosidade do fluido, de modo a permitir uma maior eficiência no transporte dos detritos do poço para a superfície; enquanto as propriedades tixotrópicas permitem que a suspensão assumam uma estrutura gelatinosa quando em repouso. Isso é importante, nos fluidos de perfuração, porque impede o retorno dos fragmentos de rochas ao fundo do poço, em casos de paralisação do bombeamento, para a troca de broca de perfuração ou a colocação de novas colunas de perfuração (Baltar et al, 2001; Luz e Oliveira, 2008; Luz et. al., 2001)

O uso de bentonita nos fluidos de perfuração também está relacionado à ação lubrificante, sobre a broca e as tubulações, e à formação de uma torta (reboco) de baixa permeabilidade, nas paredes do poço. A Tabela 2

apresenta as especificações para uso de bentonita em fluidos de perfuração de poços de petróleo (Darley e Gray, 1988).

Tabela 2. Requisitos para o uso de argila ativada como viscosificante mineral segundo a norma N-2604 Petrobras.

Características	Argila ativada	
	Mínimo	Máximo
Viscosidade aparente (cP)	15,0	-
Viscosidade plástica (cP)	4,0	-
Retido na peneira ABNT 75 μm (% peso)	-	4,0
Umidade (%)	-	14,0
pH	-	10,0
Filtrado API (mL)	-	18,0

É conhecido que, para uso como viscosificante mineral na perfuração de poços de petróleo, as bentonitas devem apresentar um alto grau de inchamento, característica presente preferencialmente nas bentonitas do tipo sódica. O íon Na^+ tem maior facilidade de hidratação do que o Ca^{2+} . Além disso, quando as lamelas têm suas cargas compensadas pelo íon sódio, de menor valência, apresentam-se mais afastadas devido à menor energia de interação, de modo a permitir a penetração de uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas. Isso explica porque a capacidade de expansão da bentonita sódica é muito maior do que a do tipo cálcica. Para o uso de bentonitas do tipo cálcica, predominantes no Brasil, deve-se realizar uma etapa denominada de ativação com barrilha (Na_2CO_3), onde os íons Ca^{2+} são trocados por íons Na^+ . Esse processo foi desenvolvido e patenteado na Alemanha, no ano de 1933, pela empresa Erblosh & Co e é atualmente utilizado pelos países que não dispõem de bentonita sódica natural (Aranha, 2007; Aranha et. al, 2002; Luz e Oliveira, 2008; Menezes, 2009).

4. Materiais e Métodos

4.1 Amostragem e Preparação

Para realização do presente estudo, ainda em caráter exploratório, foram enviadas ao CETEM amostras de 2 kg de três diferentes tipos de bentonita: bentonita clara, bentonita cinza e bentonita verde, provenientes de Cubati e Pedra Lavrada, no estado da Paraíba. As amostras foram secas ao sol, por um período de 8 horas, e a seguir desagregadas até que todo o material estivesse passante em peneira de 65 malhas (210 μm).

4.2 Caracterização das Amostras

As etapas utilizadas para caracterizar a amostra foram: análise química por difração de raios X, fluorescência de raios X e determinação da capacidade de troca catiônica.

a) Difração de raios X

Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras, obtidos pelo método do pó, foram coletados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação $\text{Co K}\alpha$ (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de $0,02^\circ$ 2θ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados

de 5 a $80^\circ 2\theta$. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffrac^{Plus}.

b) Fluorescência de raios X

A análise química das amostras foi feita por meio de fluorescência de raios X e foram analisadas a fração $<20\mu\text{m}$ (635 mesh) e amostras resultantes de ensaio de pipetagem com duração de 24 horas.

c) Capacidade de troca catiônica

A análise de capacidade de troca catiônica foi determinada por meio de absorção atômica com chama de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{ar}$.

4.3 Ensaio de Beneficiamento

Os ensaios de beneficiamento foram realizados no laboratório de minerais industriais do CETEM e consistiram nas seguintes etapas: ativação da bentonita, preparação da suspensão mineral para análise de viscosidade e testes de viscosidades plásticas e aparentes.

a) Ativação da bentonita

A ativação das três amostras de bentonita foi realizada através de adição de solução de Na_2CO_3 em diferentes concentrações, sob a forma de *spray*, visando avaliar a influência dessas concentrações, na viscosidade das suspensões bentonita/água. As amostras ativadas permaneceram em repouso, por um período de 48 horas, para cura.

b) Preparação das suspensões

As suspensões para os testes de viscosidade foram preparadas num agitador *Hamilton Beach*, segundo a norma N-2605 Petrobras: 24,3 g de argila com granulometria passante em 200 malhas ($74\ \mu\text{m}$), dispersas em 500 mL de água e agitada por um período de 20 minutos, a 17000 RPM; após esse procedimento, a suspensão permaneceu em repouso por um período de 24 horas.

c) Testes de viscosidade

Os testes de viscosidade foram realizados num viscosímetro FANN modelo 35A, segundo a norma N-2605 Petrobras. Para isso, a suspensão preparada, 24 horas antes, foi novamente agitada durante 5 minutos e seguiu para o viscosímetro, onde os valores de viscosidade foram lidos a 600 e 300 RPM.

5. Resultados e Discussões

5.1. Caracterização das amostras

a) Difração de raios X

Nos difratogramas das amostras foram encontrados picos que correspondem, possivelmente, às fases cristalinas apresentadas na Figura 2.

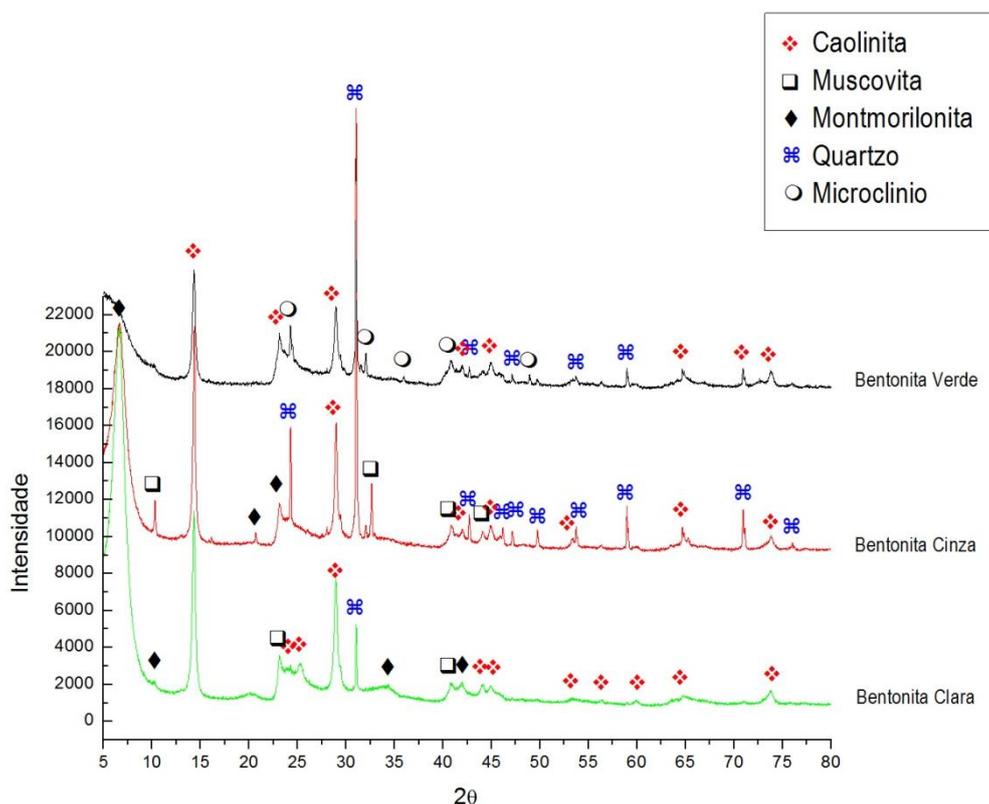


Figura 2. Difratomogramas de raios X dos diferentes tipos de bentonita. Co K α (35 kV/40 mA)

b) Fluorescência de raios X

A Tabela 3 apresenta os resultados da análise por fluorescência de raios X realizada para amostras na granulometria < 20 μm (635 malhas) e após ensaio de pipetagem por um período de 24 horas.

Tabela 3. Composição química das amostras de bentonita por fluorescência de raios X

Amostras	Al ₂ O ₃ %	CaO %	Fe ₂ O ₃ %	K ₂ O %	MgO %	MnO %	Na ₂ O %	P ₂ O ₅ %	SiO ₂ %	TiO ₂ %	P.F. %
Cinza <20 μm	27,1	0,29	4,9	0,566	1,55	0,029	0,235	0,045	52	1,58	10,7
Cinza 24h	27,6	0,27	4,97	0,454	1,6	0,017	0,226	0,029	50,1	1,37	11,25
Verde <20 μm	23,9	0,16	7,59	2,34	1,19	0,037	0,216	0,059	52,4	1,52	9,82
Verde 24h	26,8	0,17	8,45	1,06	1,46	0,017	0,501	0,371	47,1	1,16	11,85
Clara <20 μm	25,5	0,65	3,72	0,442	1,77	0,012	0,158	0,037	54,4	1,06	11,25
Clara 24h	23,6	0,7	3,38	0,539	1,81	0,01	2,58	3,85	51,7	0,96	10,5

c) Capacidade de troca catiônica (CTC)

Os resultados da análise de capacidade de troca catiônica são apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Resultados da análise de troca catiônica (CTC) das bentonitas em estudo.

Amostra	CTC (meq/100g)
Clara	65
Cinza	43
Verde	44

CTC das Bentonitas: 60 – 170 meq/100g (Baltar et al., 2003)

5.2. Ensaio de viscosidade

A figura 4 apresenta os resultados dos testes de viscosidade em função da % em peso de Na_2CO_3 adicionados às amostras na etapa de ativação.

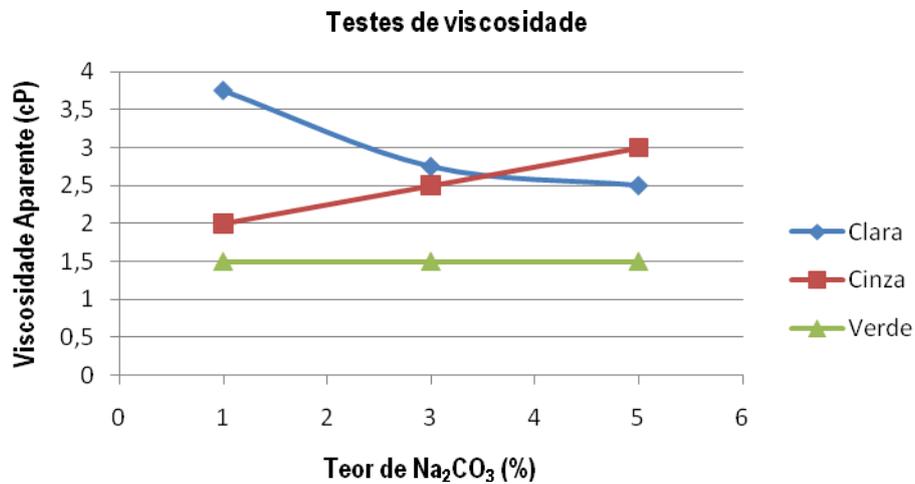


Figura 4. Influência do teor de Na_2CO_3 na viscosidade das suspensões.

6. Conclusões

Dos três tipos de bentonita estudados - clara, cinza e verde - esta última não apresentou picos característicos da montmorilonita. Os testes de viscosidade realizados não foram satisfatórios, pois nenhuma das amostras atingiu o requisito de viscosidade aparente mínima exigida pela norma da Petrobras. Três hipóteses foram levantadas sobre essa questão: i) os tipos de bentonita estudados não são propícios ao uso na formulação de fluidos para perfuração de poços de petróleo, devido à baixa capacidade de troca catiônica; ii) a ativação das amostras não foi realizada de maneira adequada, iii) baixo conteúdo de montmorilonita nas amostras estudadas. Todas essas hipóteses estão sendo verificadas com a utilização de novas amostras coletadas em viagem aos depósitos de Cubati e Pedra Lavrada, realizada no período de 6 a 9 de abril de 2010.

7. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq/MCT pelo apoio financeiro e aos técnicos e auxiliares de laboratório do CETEM.

8. Referências Bibliográficas

- ARANHA, I. B. Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas. 2007. 155 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- ARANHA, I. B.; OLIVEIRA, C. H.; NEUMANN, R.; ALCOVER NETO, A.; LUZ, A. B. (2002) Caracterização Mineralógica de Bentonitas Brasileiras. In.: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Volume 1, Recife, 2002.

- BALTAR, C. A. M.; LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H.; ARANHA, I.B. Caracterização, ativação e modificação superficial de bentonitas brasileiras. In.: Insumos minerais para perfuração de poços de petróleo. Baltar, C.A.M.; Luz, A.B. (Editores), UFPE/CETEM-MCT, 21-46, 2003.
- DARLEY, H.C.H.; GRAY, G.R. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. Fifth Edition, Gulf Publishing Company, 643 p, 1988.
- GRIM, R.E. Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill, 1962.
- GRIM, R. E. Clay Mineralogy. McGraw-Hill. 596 p, 1968.
- GÜNGÖR, N. Effect of the adsorption of surfactants on the rheology of Na-bentonite slurries. Journal of Applied Polymer Science, 75, 107-110, 2000.
- LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H. Argilas – Bentonita. In.: Rochas e Minerais Industriais – Usos e Especificações. Adão B. Luz.; Lins e Fernando F. Lins. (Editores), CETEM-MCT, p.239-253, 2008.
- LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ARAÚJO NETO, M. A. UBM – União Brasileira de Mineração. In.: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. João A. Sampaio, Adão B. Luz, e Fernando F. Lins (Editores), CETEM-MCT, p. 371-376, 2001.
- MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., SANTANA, L.N. L., NEVES, G. A., KIMINAMI, R. H. G. A., FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. In.: Cerâmica, vol. 55, n. 334, p.163-169, 2009.
- MOORE D. M., REYNOLDS, Jr. R. C., X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford, 1989. 332 p.
- MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. Applied Clay Science, 17, 207-221, 2000.