

CARACTERIZAÇÃO E BENEFICIAMENTO DAS BENTONITAS DOS NOVOS DEPÓSITOS DE CUBATI-PB

Diego A. Tonnesen^{1,2}, Adão Benvindo da Luz¹, Luiz Carlos Bertolino¹ & Dayse Mirella Oliveira Timóteo^{1,3}.

RESUMO

A bentonita é uma argila plástica originada frequentemente da alteração química de cinzas vulcânicas depositadas sobre lagos ou rios de baixa turbulência. Pode existir na forma de bentonita sódica ou cálcica, sendo esta última a única encontrada no Brasil. Dentre os principais usos industriais da bentonita podemos citar: viscosificante mineral nos fluidos de perfuração de poços de petróleo, aglomerantes de areias de moldagem usadas em fundição, pelotização de minério de ferro, absorvente sanitário para animais de estimação, descoramento de óleos, entre outros. O objetivo deste trabalho é a caracterização de novos depósitos de argilas bentoníticas recentemente descobertos no município de Cubati-PB e o seu beneficiamento visando ao seu uso como componente mineral dos fluidos de perfuração de petróleo. Foram realizadas análises mineralógicas utilizando a técnica de difração de raios X e análise granulométrica por espalhamento de luz. A etapa de beneficiamento consistiu na ativação da argila com barrilha (Na_2CO_3) e na análise da influência do tempo de cura e do percentual adicionado do agente ativador. Os resultados obtidos, até o momento, atendem aos requisitos de viscosidade da norma Petrobras e mostram-se promissores para o uso como viscosificante mineral nas lamas de perfuração de poços de petróleo.

Palavras-chave: bentonita, esmectita, montmorilonita, fluido de perfuração.

ABSTRACT

Bentonite is a plastic clay often originated from chemical alteration of volcanic ashes deposits that settle on lakes or rivers with low turbulence. Bentonite can exist in the form of sodium or calcium bentonite, the latter being the only occurrence form in Brazil. Among the main industrial uses of bentonite can be cited: viscosity mineral of oil well drilling fluid, binders for molding sand used in casting, iron ore pelletizing, pet litter, oil bleaching, among others. The aim of this study was the technological characterization of the new bentonite clays deposits recently discovered in Cubati-PB and the laboratory test work aiming its use as a mineral component of oil well drilling fluids. Mineralogical analyses were carried out using x-ray diffraction techniques and particle size distribution was also carried out using light scattering techniques. The processing stage consisted in activating the clay with Na_2CO_3 and analysis of the influence of curing time and the percentage of sodium carbonate added as chemical activator agent. The results obtained so far is in according with the specifications required by Petrobras viscosity standard and shown to be promising for using as viscosity mineral in oil wells drilling fluids.

Key-words: Bentonite, smectite, montmorilonite, oil wells drilling fluid.

¹ CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro/RJ – Brasil
E-mail: dttonnesen@cetem.gov.br

² UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Escola Politécnica,
Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais. Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CEP: 21941-972, Rio de Janeiro/RJ – Brasil.

³ UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Geologia. Av. Athos da Silveira Ramos, 274. CEP: 21.949-900, Rio de Janeiro, RJ – Brasil

1. INTRODUÇÃO

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 $R_{0,33}^{+}Fe_{0,32}(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
Al ⁺³	Montmorilonita $R_{0,33}^{+}(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_2O_{10}(OH)_2$	Beidelita $R_{0,33}^{+}Al_2(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
Mg ⁺²	Hectorita $R_{0,33}^{+}(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_2O_{10}(OH)_2$	Saponita $R_{0,33}^{+}Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$

Fonte: Baltar *et al*, 2003

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.

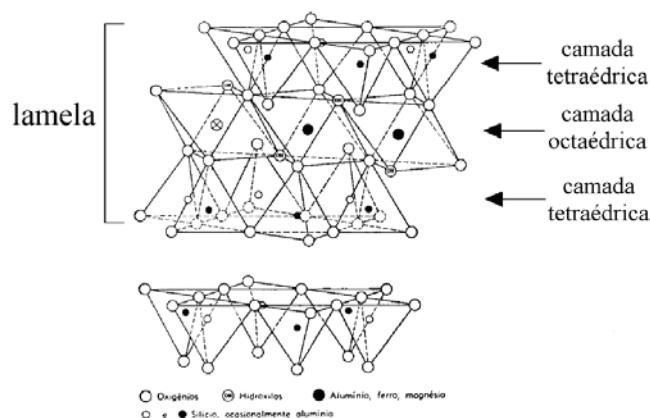


Figura 1. Representação esquemática da estrutura das esmectitas (Dana, 1983).

Nas lamelas podem ocorrer substituições de íons por outros de diferente número de oxidação. Nos tetraedros, o íon Al⁺ pode aparecer substituindo o Si, enquanto que nos octaedros os íons Mg, Fe e/ou Fe podem substituir o Al (Gungor, 2000; Murray, 2000). Esse tipo de substituição provoca um desbalanceamento elétrico que é compensado por cátions, como Na e Ca, 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. EXPERIMENTAL

2.1. Amostragem

A amostragem dos dois tipos de bentonitas foi realizada na Jazida Campos Novos, localizada no município de Cubati-PB.

Para a amostragem da bentonita do tipo cinza foi utilizada a técnica de amostragem aleatória, onde os incrementos foram escolhidos de maneira fortuita, fazendo com que todas as partes do material possuíssem a mesma probabilidade de serem selecionados. A bentonita do tipo clara já havia iniciada a sua lavrada, dessa maneira a amostragem foi feita na própria pilha pulmão da mina. A amostragem foi feita de forma que se obtivesse um perfil dessa pilha.

No total foram coletados aproximadamente 30 kg de bentonita do tipo verde e 30 kg de bentonita do tipo cinza. Essas amostras foram ensacadas e lacradas para que não houvesse perda de umidade e envidadas para o CETEM, no Rio de Janeiro.

2.2. Preparação das amostras

As amostras dos dois tipos de bentonita foram secas ao sol por um período de 8 horas e britadas no britador de rolos localizado na usina piloto do CETEM.

Após a britagem das amostras, o material seguiu para a etapa de homogeneização e quarteamento. A homogeneização das amostras foi realizada através da preparação inicial de uma pilha cônica seguida de pilha prismática, conforme representado na Figura 2. Da pilha prismática foram retiradas alíquotas para as diferentes etapas de caracterização e beneficiamento, sendo estas: 300 g para as análises de caracterização mineralógica e 6 alíquotas de 300 g para o processo de ativação com Na_2CO_3 . Esse mesmo processo foi realizado para os dois tipos de bentonita.



Figura 2. Homogeneização das amostras de bentonita.

2.3. Caracterização das amostras

As análises utilizadas para caracterizar a bentonita dos novos depósitos de Cubati-PB foram: difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise granulométrica à laser.

2.3.1. Caracterização Mineralógica

Os difratogramas de raios X das amostras, obtidos pelo método do pó, foram coletados em um equipamento Bruker-D4 endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co α (40 kv/40 ma); velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 0,5 segundos por passo e coletados de 4 a $80^\circ 2\theta$, com detector sensível à posição lynxeye. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados do CETEM.

As análises no microscópio eletrônico de varredura foram realizadas em um equipamento modelo Quanta 400 da Bruker. As amostras foram metalizadas com prata e analisadas nos módulos elétrons secundários, elétrons retroespalhados e EDS.

2.3.2. Análise granulométrica à laser

As análises foram realizadas em equipamento Mastersizer 2000, acessório MU da Malvern Instruments. Inicialmente a amostra foi dispersa em 700 ml de água deionizada e foi levada a ultrassom em amplitude 30 por 4 minutos. Preencheu-se o compartimento de amostra com água deionizada e o material foi adicionado gradualmente até atingir a obscuração necessária para realização da medida; a dispersão foi mantida sob agitação de 1700 rpm por 30 minutos. Os parâmetros utilizados nos cálculos foram: sensibilidade normal e partícula esférica. Para o cálculo das curvas de distribuição granulométrica foi utilizada a Teoria de Fraunhofer, pois se trata de uma mistura de índice de refração desconhecido.

2.4. Ensaios de beneficiamento

Os ensaios de beneficiamento das bentonitas de Cubati foram realizados no laboratório de minerais industriais do CETEM e consistiram nos seguintes processos: ativação da bentonita, preparação da suspensão mineral para análise de viscosidade, testes de viscosidade para determinação da viscosidade plástica e aparente e testes de filtrado API.

2.4.1. Ativação da bentonita

O processo de ativação da bentonita foi realizado da seguinte maneira: 5 amostras de 300 g foram espalhadas em bandejas e a seguir uma solução 5% de Na_2CO_3 foi dispersa sobre cada amostra na forma de spray, variando-se apenas o volume de solução que foi adicionado em cada bandeja, para que adição de Na_2CO_3 correspondesse a 1, 2, 3, 4 e 5% em peso da argila usada no ensaio. As bandejas foram então ensacadas e lacradas para evitar que ocorresse perda de umidade. A partir daí, foram coletadas amostras de cada uma das bandejas, após 48, 72 e 96 horas, para se avaliar o efeito do tempo de contato da solução de carbonato de sódio com a argila.

2.4.2. Preparação da suspensão

O material coletado, após os devidos tempos de cura, foi seco em estufa a 60°C, e posteriormente desagregado utilizando-se um moinho analítico de laboratório Tekmar modelo A-10, até que se obtivesse um produto de 24,3 g com granulometria abaixo de 74 µm. Essa quantidade de argila ativada foi então adicionada em 500 ml de água destilada e a suspensão foi agitada durante 20 minutos a uma velocidade de 17.000 rpm, em um agitador *Hamilton Beach* (Norma Petrobrás N-2605). Após os 20 minutos de agitação, a suspensão permaneceu em repouso em um recipiente fechado, durante 24 horas.

2.4.3. Ensaios de viscosidade

Os ensaios de viscosidade foram executados utilizando-se um viscosímetro FANN modelo 35A e foi realizado seguindo os procedimentos: a suspensão preparada 24 horas antes, foi novamente agitada durante 5 minutos, em uma velocidade de 17000 rpm e posteriormente transferida para o copo do viscosímetro, onde foi realizada a leitura em 600 rpm, durante 2 minutos e 300 rpm, durante 15 segundos.

2.4.4. Ensaios de filtrado API

Após o ensaio de viscosidade, a suspensão foi retornada ao copo do agitador Hamilton Beach e agitada novamente durante 1 minuto na velocidade de 17000 rpm, a seguir foi transferida para o filtro API FANN modelo 12B e filtrada, utilizando-se papel filtro tipo whatman nº 50 de 90 mm de diâmetro e uma pressão de 100 psi durante 30 minutos, com o filtrado sendo coletado em uma proveta com precisão de 0,2 ml. (Norma Petrobras N-2605).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização Mineralógica

Nos difratogramas de raios X das amostras foram encontrados picos que correspondem a montmorillonita, caulinita e quartzo, apresentadas nas figuras 3 e 4.

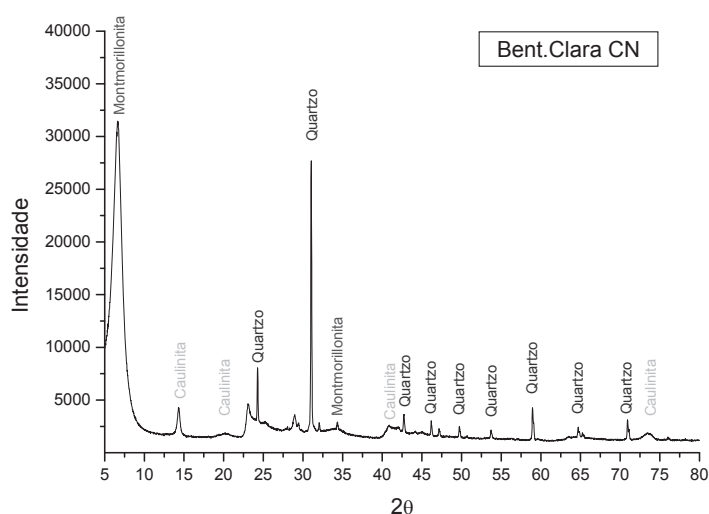
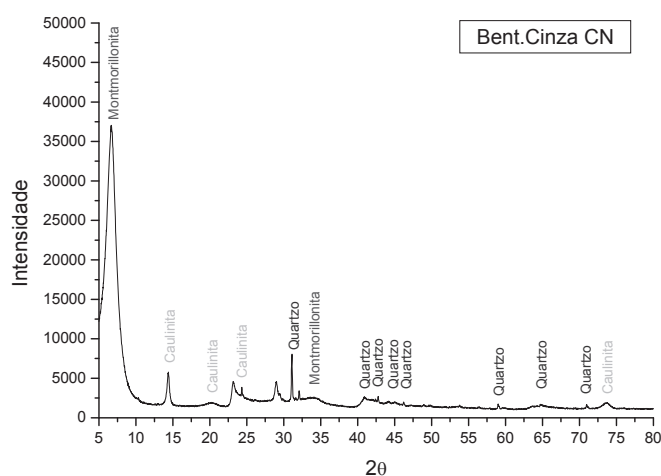


Figura 3. Difratoograma de raios X da amostra bentonita cinza. Radiação Co K α (40 kV/40 mA).

Figura 4. Difratoograma de raios X da amostra bentonita clara. Radiação Co K α (40 kV/40 mA).

Nas Figuras 5 e 6 são apresentadas as imagens das amostras bentonita clara e bentonita cinza.

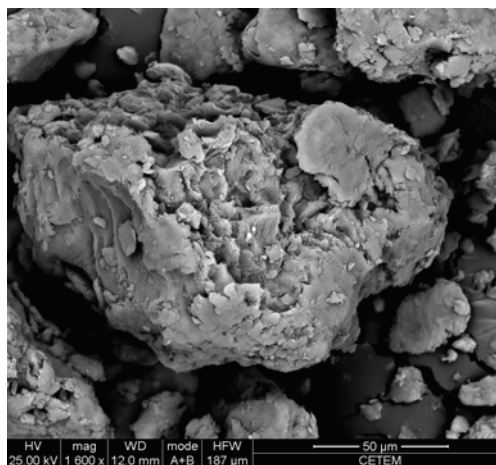
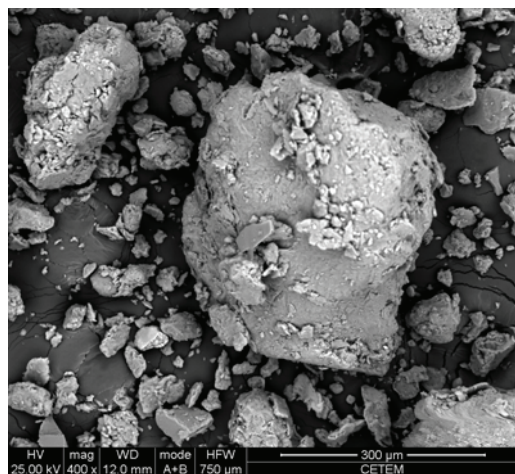


Figura 5. Imagem da amostra bentonita clara (MEV). Elétrons retroespalhados.

Figura 6. Imagem da amostra bentonita clara (MEV). Elétrons retroespalhados.

Os resultados obtidos na análise granulométrica a laser das amostras de bentonita cinza e clara são apresentados nas figuras 7 e 8.

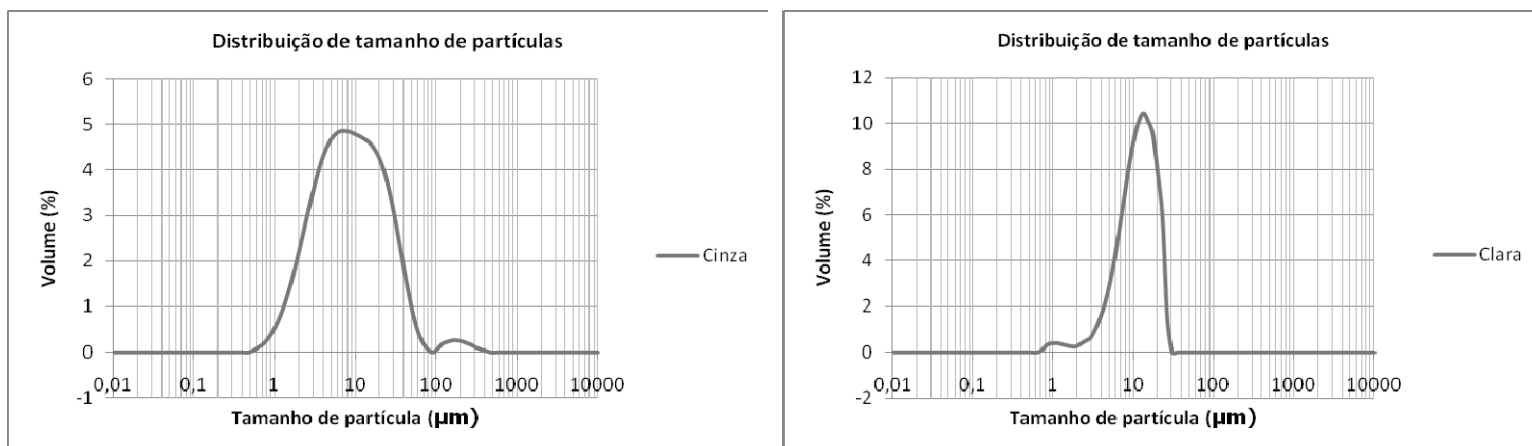


Figura 5. Distribuição do tamanho de partículas da bentonita cinza.

Figura 6. Distribuição de tamanho das partículas da bentonita clara.

3.2. Ensaio de beneficiamento

As Figuras 7 e 8 apresentam os resultados dos testes de viscosidade em função da percentagem em peso de Na₂CO₃ adicionado às amostras na etapa de ativação. Nota-se que para a bentonita do tipo cinza, a viscosidade aparente mínima requisitada pela norma Petrobras (15 cP) é atingida quando a argila é ativada utilizando-se em torno de 3% de barrilha. Enquanto isso, para a

bentonita do tipo clara, mesmo utilizando-se 5% de barrilha na etapa de ativação, o requisito mínimo não foi atingido.

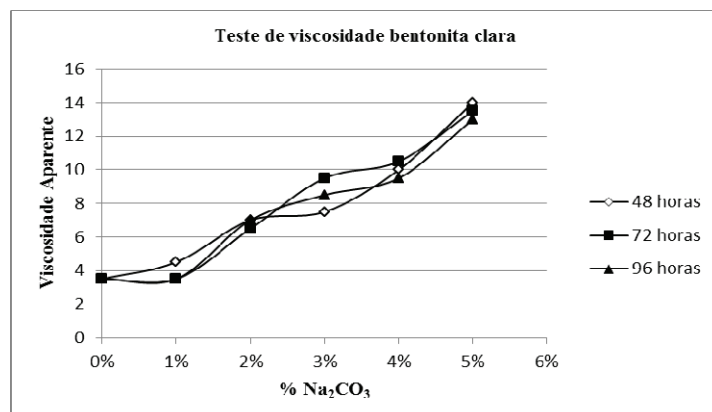
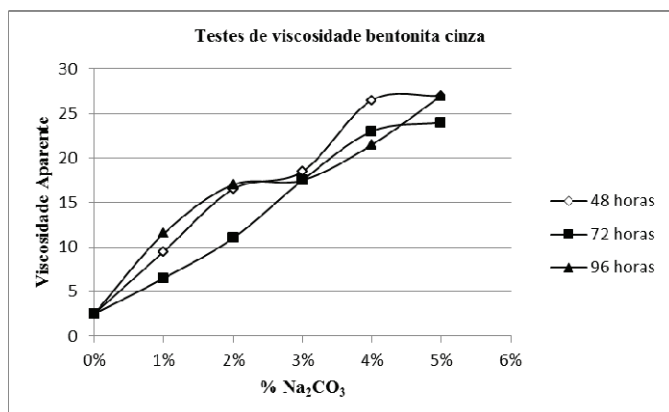


Figura 7. Variação da viscosidade da amostra bentonita cinza em função do percentual de Na₂CO₃.

Figura 8. Variação da viscosidade da amostra bentonita clara em função do percentual de Na₂CO₃.

Os resultados obtidos nos ensaios de filtrado API estão apresentados na tabela 2, assim como o valores de pH obtidos para as diversas suspensões em função do percentual de Na₂CO₃.

Tabela 2. Resultados obtidos nos ensaios de filtrado API.

Amostras	pH	Filtrado API (ml)	Amostras	pH	Filtrado API (ml)
Cinza	7,65	23,5	Clara	9,77	40,4
Cinza 1%	11,46	21,5	Clara 1%	11,76	33,0
Cinza 2%	11,78	19,0	Clara 2%	11,99	28,2
Cinza 3%	12,33	18,8	Clara 3%	12,33	26,8
Cinza 4%	12,35	18,6	Clara 4%	12,39	26,4
Cinza 5%	12,67	18	Clara 5%	12,48	26,0

4. CONCLUSÃO

Os dois tipos de amostras de bentonita estudadas – cinza e clara – apresentaram picos característicos de montmorillonita, caulinita e quartzo sendo que a intensidade do pico deste último mineral na amostra de bentonita clara indica um teor mais elevado. Os testes de viscosidade realizados com a bentonita cinza foram satisfatórios e atingiram o requisito mínimo exigido pela norma Petrobras, enquanto que a viscosidade da bentonita clara não atingiu o valor especificado até o teor máximo de 5% Na₂CO₃ utilizado nos testes; esse fato pode ser explicado pelo maior teor de quartzo presente nesta amostra. Nenhuma das amostras atingiu as especificações de filtrado API e pH da norma Petrobras 2604, entretanto a amostra denominada bentonita cinza apresentou resultados bastante próximos. Como perspectivas de trabalhos futuros podem ser citadas: análise da capacidade de troca catiônica (CTC) e análise de determinação de superfície específica (BET),

assim como o estudo de um processo que possa reduzir o teor de quartzo nas amostras, de forma que se possa chegar a um produto dentro das especificações.

5. REFERÊNCIAS

- 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.