

INSUMOS MINERAIS PARA A PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Editores:

Carlos Adolpho Magalhães Baltar
Adão Benvindo da Luz



382

CETEM

INSUMOS MINERAIS PARA PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS - UFPE
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CETEM/MCT

Carlos Adolpho Magalhães Baltar

Eng^o de Minas (UFPE), Mestre e Doutor em
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ
Prof. do Departamento de Engenharia de Minas-UFPE

Adão Benvindo da Luz

Eng^o de Minas (UFPE), Mestre e Doutor em
Engenharia Mineral, USP
Pesquisador Titular do CETEM/MCT

APOIO

CTPETRO: Ciência e Tecnologia do Setor de Petróleo de Gás

Recife - 2003

Copyright * CETEM/UFPE

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação de copyright (Lei 5.988).

Baltar, Carlos Adolpho Magalhães

Insumos minerais para perfuração de poços de petróleo/Carlos Adolpho Magalhães Baltar; Adão Benvindo da Luz. – Rio de Janeiro: CETEM/UFPE, 2003.

91 p.

1. Perfuração de poços de petróleo. 2. Insumos minerais. I Luz, Adão Benvindo da. II. Centro de Tecnologia Mineral. III. Título

ISBN 85-7227-187-2

CDD 622.3382

APRESENTAÇÃO

Este livro - *Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo* -, editado pelos pesquisadores Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar (UFPE) e Dr. Adão Benvindo da Luz (CETEM/MCT) traz informações importantes relacionadas com os principais minerais usados na perfuração de poços de petróleo.

O desenvolvimento do projeto, financiado pelo Fundo Setorial CT-PETRO, bem como a divulgação dos seus resultados neste livro, oferece aos profissionais envolvidos com a produção desses bens minerais e àqueles ligados à perfuração de poços, em particular de petróleo, uma gama de conhecimentos técnicos sobre o beneficiamento, características físico-químicas e funções dos principais minerais industriais usados na perfuração de poços.

Estão, portanto, de parabéns o CT-PETRO, pelo patrocínio, e as instituições que desenvolveram esse trabalho: UFPE, CETEM e UFCG, que na figura de seus Diretores, Pesquisadores e Técnicos contribuíram para que esse projeto atingisse os objetivos almejados.

Rio de Janeiro, setembro de 2003.

Gildo de Araújo Sá Cavalcanti de Albuquerque
Diretor do CETEM

PREFÁCIO

O livro *Insumos Minerais para a Perfuração de Poços de Petróleo* é o resultado de um projeto, apoiado pelo Fundo Setorial CT-PETRO-FINEP (edital 03-2000) e desenvolvido em parceria envolvendo a Universidade Federal de Pernambuco (Grupo de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas); o Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, do MCT; e a Universidade Federal de Campina Grande (Departamento de Mineração e Geologia), sendo a primeira instituição, a coordenadora.

O projeto permitiu a ampliação da infra-estrutura nos laboratórios e a formação de grupos de excelência, nas instituições participantes, com treinamento e capacitação para atuarem na caracterização e beneficiamento de minerais industriais utilizados em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Além do livro, os estudos desenvolvidos no âmbito do projeto possibilitaram a publicação de nove trabalhos no XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa/I Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste, ocorridos em Recife, em novembro de 2002, e mais cinco outros trabalhos/resumos em eventos científicos (está prevista a publicação de mais dois trabalhos em periódicos internacionais).

O livro é apresentado em cinco capítulos. No primeiro são dadas informações gerais sobre os fluidos de perfuração e a função dos insumos minerais utilizados. Nos capítulos seguintes, dedicados, respectivamente, à bentonita, à barita, à vermiculita e à atapulgita, são apresentadas as principais características, ocorrências, usos, especificações etc., para cada um desses minerais, e os principais resultados dos estudos de caracterização e beneficiamento.

Com este livro, os editores e autores dos capítulos esperam poder contribuir para um melhor conhecimento das propriedades e características tecnológicas de minerais brasileiros usados nos fluidos de perfuração e, conseqüentemente, favorecer um uso mais racional e eficiente desses insumos.

Recife, setembro de 2003.

Carlos Adolpho Magalhães Baltar, UFPE
Adão Benvindo da Luz, CETEM

Editores

A FUNÇÃO DOS MINERAIS INDUSTRIAIS COMPONENTES DA LAMA DE PERFURAÇÃO DE POÇOS

Adão Benvindo da Luz, CETEM

Carlos Adolpho Magalhães Baltar, UFPE

1. INTRODUÇÃO

A perfuração de poços é realizada desde tempos remotos com a finalidade de encontrar água. A busca intensiva por petróleo começou no Século 19 com a industrialização e, conseqüente, aumento da demanda mundial por derivados de petróleo. Inicialmente, os poços eram perfurados por métodos à percussão, em baixa profundidade e com o uso de água ou suspensões formadas com argilas locais, como fluidos de perfuração. Com o desenvolvimento tecnológico, os poços passaram a ser abertos por equipamentos rotativos, em profundidades extremamente elevadas e utilizando fluidos cada vez mais complexos.

O engenheiro francês Flauville, em 1833, ao encontrar um aquífero na perfuração de um poço, percebeu que a água, ao jorrar, poderia transportar para fora do poço os detritos resultantes da perfuração. Essa observação deu início ao uso da água como fluido de circulação na perfuração de poços (<http://www.slb.com>). A literatura registra que o uso de aditivos, como tentativa de controlar as propriedades de um fluido de perfuração, ocorreu pela primeira vez no ano de 1921. Na década de cinquenta existiam cerca de meia dúzia de produtos para fluido de perfuração, hoje há em torno de 1400 (DARLEY e GRAY, 1988).

Os fluidos de perfuração foram ganhando importância à medida que os poços se tornavam mais profundos. Considera-se que, tanto do ponto de vista técnico como do econômico, o sucesso da perfuração de um poço depende fortemente da composição do fluido e dos cuidados para a manutenção de suas propriedades durante a perfuração.

A composição desses fluidos inclui alguns minerais industriais cujo tipo e quantidade usada depende das características do poço. Dessa forma, os insumos minerais têm uma importância significativa na indústria do petróleo, onde além de entrarem na formulação do fluido de perfuração e completação de poços de petróleo e gás, são também utilizados na recuperação secundária e na etapa de refino do petróleo.

O consumo dos minerais industriais na indústria de Petróleo no Brasil tem se mantido praticamente inalterado nos últimos anos. No entanto, com a quebra do monopólio do petróleo no País e a entrada de empresas privadas para o setor, espera-se que nos próximos anos haja um aumento de investimentos na exploração e produção de petróleo, o que certamente aumentará a demanda por esses insumos minerais.

No Brasil, a produção dos minerais industriais está a cargo de pequenos e médios mineradores que, via de regra, não dispõem de meios para desenvolver projetos de pesquisa que resultem na melhoria de processos e de produtos ou introduzir controle de qualidade nos seus processos de produção (FERNANDES, 1997). Observa-se, na Figura 1, que uma parte considerável desses depósitos de minerais industriais, principalmente aqueles voltados para a indústria do Petróleo, encontram-se na região Nordeste.



Figura 1 – Mapa de localização dos principais minerais industriais utilizados na indústria do Petróleo

2. OS FLUÍDOS DE PERFURAÇÃO

A utilização de um fluido é essencial na perfuração de um poço. O sucesso da operação depende da composição e das propriedades do fluido escolhido que pode exercer diversas funções [Darley e Gray, 1988]:

- Carrear o material cortado pela broca e transportá-lo para a superfície através do espaço anular do poço;
- Resfriar e limpar a broca;
- Reduzir a fricção entre o colar da coluna de perfuração e as paredes do poço;
- Manter a estabilidade da seção do poço não revestida;
- Controlar a pressão para evitar a entrada de fluxos de óleo, gás ou água proveniente das rochas perfuradas;
- Formar uma torta (reboco) pouco espessa, de baixa permeabilidade que sele os poros e outras aberturas na formação penetrada pela broca;
- Ajudar na coleta e interpretação de informações disponíveis a partir de amostras de calha, testemunho de sondagem e perfis elétricos;
- Promover o efeito de flutuação. A tubulação de um poço imerso no fluido tem seu peso reduzido devido ao empuxo reduzindo a tensão no mecanismo de perfuração.

O fluido de perfuração é bombeado para dentro do poço através da tubulação central. Ao sair, sob pressão, no final do tubo, o fluido arrasta os detritos de rocha e retorna à superfície pelo espaço anular entre a tubulação e as paredes do poço. O fluido deve circular a uma velocidade maior do que a velocidade de sedimentação das partículas removidas, a fim de que os resíduos possam chegar à superfície.

No Brasil, até poucos anos atrás, os minerais e outros produtos utilizados para preparar e controlar os fluidos de perfuração de poços de petróleo eram fornecidos por empresas ("*Suppliers*") que também prestam assistência técnica na formulação e preparação dos fluidos, nos próprios campos de petróleo.

Historicamente, esses procedimentos tiveram início com a Baroid Sales Company que, em 1931, iniciou a comercialização da bentonita com o nome de *Aquagel*, para ser usado como fluido de perfuração à base de água doce, nos campos de petróleo americanos. Na medida que outros aditivos passaram a ser usados para controlar o fluido de perfuração, essas empresas fornecedoras percebendo que os engenheiros responsáveis costumavam se preocupar somente com a produção, pouca atenção dispensando à perfuração, passaram a oferecer assistência técnica nos próprios campos de petróleo. Esse fato contribuiu para disseminar as informações sobre as práticas de perfuração e sobre o desenvolvimento de sua tecnologia.

Os fluidos usados atualmente na perfuração, completação e operações especiais nos poços de petróleo são misturas de diferentes produtos cuidadosamente selecionados para atender às condições específicas de cada poço. Os insumos são fornecidos, para as Centrais de Preparação de Fluidos da Petrobrás localizados nos próprios campos de petróleo, pela BR-Distribuidora, subsidiária da Petrobrás. Na Bahia, por exemplo, existe uma central de preparação de fluido no campo de Taquipe, município de São Sebastião de Passé.

Darley e Gray, 1988, recomendam que na escolha do fluido deve-se levar em consideração alguns aspectos adicionais:

- Não ferir o pessoal de perfuração nem danificar o meio ambiente;
- Não resultar em métodos caros de completação do poço perfurado;
- Não interferir na produtividade do fluido contido na formação;
- Não corroer ou causar desgaste excessivo no equipamento de perfuração.

3. CLASSIFICAÇÃO DOS FLUÍDOS

Os fluidos de perfuração são classificados com base no componente principal, que pode ser: água, óleo e gás. Com frequência, dois componentes desses fluidos podem estar presentes ou algumas vezes os três componentes, ao mesmo tempo, todos contribuindo para as propriedades do fluido.

Quando o principal constituinte é um líquido (água ou óleo), aplica-se o termo lama à suspensão de sólidos no líquido. Neste caso, tem-se uma lama à base de água ou à base de óleo. Quando a água e o óleo estão presentes, forma-se uma emulsão com agitação e a adição de um agente emulsificante. A natureza química do emulsificante determina se o óleo é emulsificado na água (lama de emulsão de óleo, ou seja, a água é a fase contínua) ou se a água é emulsificada no óleo (lama de emulsão inversa, ou seja, o óleo é a fase contínua).

Os fluidos também podem ser classificados com relação ao seu conteúdo em sólidos, como de alto e baixo teor de sólidos. Nos fluidos de baixo teor em sólidos, os insumos minerais são parcialmente substituídos por produtos químicos, a exemplo do Carboximetilcelulose (CMC) e do amido que têm substituído a bentonita na função de reduzir a perda do fluido por filtração. Os fluidos com baixo teor de sólidos são indicados nos casos de ameaça de desestabilização do poço.

4. MINERAIS INDUSTRIAIS NOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Os minerais industriais são usados *in natura*, ou após beneficiamento, em diversos segmentos da indústria do petróleo. Os insumos minerais mais utilizados na indústria do petróleo são: bentonita, barita, atapulgita, sepiolita, vermiculita, magnetita porosa, carbonato de cálcio, mica, perlita expandida, lignina, mica, grafita, cloreto de sódio, gipsita e gilsonita (CASTELLI, 1994).

A perfuração de petróleo é o segmento que usa a maior quantidade de minerais industriais, destacando-se seis funções básicas: modificador de densidade; promotor de viscosidade (“viscosifier”); agente anti-espessante (“thinner”); material contra perda de circulação; estabilizadores e lubrificantes.

a) Modificador de Densidade

É necessário que o fluido de perfuração exerça um diferencial de pressão frente às camadas que poderão ser encontradas durante a perfuração, de forma a impedir o influxo, ou seja, que petróleo ou gás jorre do poço (fenômeno conhecido como *blowout*). Essa pressão, que depende da densidade do fluido, pode ser controlada com a adição de minerais com elevado peso específico. Por outro lado, uma pressão exagerada pode provocar danos ao poço como desmoronamento ou fraturas na rocha e conseqüente fuga do fluido. Portanto, a densidade do fluido deve ser cuidadosamente projetada em função das condições do poço.

Minerais como barita, hematita e galena, por apresentarem peso específico elevado (4,5; 5,3 e 7,5, respectivamente) são os mais usados como agentes de ponderação para ajustar a densidade em função da pressão hidrostática requerida para a coluna de lama. No Brasil é utilizada apenas a barita.

b) Promotor de Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade de grande importância nos fluidos de perfuração de poços. Um fluido viscoso suspende e transporta até a superfície, com mais eficiência, os detritos resultantes da ação da broca giratória sobre a rocha. Por outro lado, a pressão necessária para o bombeamento, e a dificuldade para a remoção dos detritos antes do descarte, aumentam com a viscosidade do fluido.

Os insumos minerais utilizados com essa finalidade têm propriedades tixotrópicas, o que significa que a viscosidade varia em função da movimentação do fluido. Isso é importante porque, em caso de problemas operacionais ou quando é necessária a troca da broca, a movimentação do fluido é interrompida provocando a formação de um gel espesso que impede o retorno dos fragmentos de rocha evitando a obstrução da broca. No momento em que o movimento é reiniciado, o fluido torna-se mais fino e retorna ao seu estado anterior.

A bentonita sódica e a bentonita cálcica ativada são os principais minerais utilizados para conferir viscosidade à lama de perfuração à base de água doce. Em água salgada, a bentonita perde as suas propriedades tixotrópicas. Nesse caso, usa-se a atapulgita ou a sepiolita. As argilas organofílicas (bentonitas modificadas com surfatantes) são usadas em lamas à base de óleo para aplicações especiais e lamas de emulsão inversa para perfuração de poços que atravessem formação contendo camadas de folhelho. Para alterar a viscosidade da lama de perfuração são também usados produtos orgânicos do tipo amido, carboximetilcelulose-CMC, tanino e lignosulfonato.

c) Material contra Perda de Circulação

Na primeira fase da perfuração, quando se avança em direção ao reservatório, a formação rochosa deve permanecer impermeável a fim de evitar a infiltração e, conseqüente, perda do fluido de perfuração.

Existe uma variedade muito grande de materiais usados como selantes para prevenir a perda de circulação. Há um tipo de material, ou mistura de materiais, para cada situação. A mica é o mineral industrial mais utilizado para reduzir as perdas de circulação. No entanto, outros produtos encontrados no mercado podem substituir a mica: fibras de celulose picada; celofane picado; conchas de nozes, fibra de celulose classificada; mistura de grãos, entre outros.

Ao contrário, quando o poço alcança o reservatório, deve-se modificar a composição do fluido a fim de garantir o escoamento fácil do petróleo pelos poros da formação até o interior do poço.

d) Estabilizadores

Nos casos em que o poço atravessa uma camada de sal, o contato do fluido à base de água com a formação tende a provocar a erosão e desestabilização das paredes do poço. Problemas também são previstos na passagem por uma camada formada por material argiloso. A argila hidrata e expande podendo provocar o aprisionamento da ferramenta de perfuração do poço. Para evitar a desestabilização e o alargamento do poço, pela ação da água, adiciona-se ao fluido um agente inibidor.

Minerais como a gipsita ou a gilsonita são utilizados para assegurar a estabilização do poço, dependendo da natureza da formação atravessada pela perfuração. A gipsita (quimicamente, um sulfato de cálcio) é utilizada no caso de formações contendo esse tipo de sal. A gilsonita é usada em poço que atravessa camada de folhelho. A gilsonita cobre a superfície do folhelho evitando que este absorva água e se expanda, obstruindo o poço.

Atualmente, tem-se dado preferência aos polímeros sintéticos, de baixo ou alto peso molecular, que são anforéticos (podem ser usados em ambiente básico e ácido) e atuam reduzindo a dispersão e hidratação das argilas e folhelhos da formação atravessada durante a perfuração do poço. Outros produtos químicos também costumam ser utilizados com essa finalidade, a exemplo dos polifosfatos, lignitos, taninos e sais de potássio (<http://www.systemmud.com.br>, 2002).

Para a prevenção dos problemas citados, pode-se também optar por um fluido à base de óleo. O uso desse tipo de fluido, no entanto, sofre restrições devido aos problemas ambientais causados.

e) Lubrificantes

O atrito provocado pelo contato do metal com a rocha resulta em desgaste e aquecimento da broca. O fluido proporciona o resfriamento e pode conter um insumo mineral com a função de lubrificante. Os minerais grafite e bentonita são adicionados ao fluido com essa finalidade.

Em situações especiais usam-se produtos à base de glicol que, além de promover uma melhor lubrificação da coluna e broca de perfuração, inibe a hidratação do folhelho, reduz a perda de circulação e contribui para a formação da torta de filtração, ou seja, do revestimento das paredes do poço.

Além de participarem da composição dos fluidos de perfuração, os minerais também são utilizados em outras fases da produção do petróleo, como na recuperação secundária e no craqueamento. Na recuperação secundária usa-se areia de quartzo e bauxita calcinada, com um certo grau de arredondamento dos grãos, para fratura das formações a fim de aumentar a fluidez do óleo, da formação para o poço de petróleo. No craqueamento, costuma-se usar caulinita e zeólitas (naturais ou sintéticas).

As especificações exigidas pela indústria do petróleo para utilização dos diferentes insumos minerais são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Minerais industriais para perfuração de poços de petróleo e gás: Especificações e Usos (CASTELLI, 1994).

Aditivos	Forma	Especificações	Uso
Atapulgita ⁽¹⁾	Pó < 75 µm	Viscosidade aparente (centpoise-cP): 15 (mínimo); teor de quartzo (%peso): 8 (máximo); resíduo peneira 75 µm (%peso): 8 (máximo); umidade: 16% (máximo)	Controlador de viscosidade em água salgada
Barita ⁽²⁾	Pó < 75 µm	Densidade: 4,2 (mínima); metais alcalinos (Ca) terrosos solúveis em água: 250 mg/kg; resíduo > 75 µm: 3% máximo; partículas < 6 µm: 30% máximo	Agente controlador de densidade
Bentonita ⁽³⁾	Pó < 75 µm	Viscosidade aparente (cP): 15 (mínimo); limite de escoamento (N/m ²): máximo de 1,5 x visc.plástica (cP); filtrado API (mL): 15 (máximo); resíduo em 75 µm: 4 (máximo); umidade: 14 (máximo)	Agente controlador de viscosidade

Terras diatomáceas	Pó	Nenhuma	Perda de circulação
Galena	Pó	Densidade: 6,5; 70% < 44 µm	Agente controlador de densidade
Gilsonita	Pó	Nenhuma	Agente estabilizador
Grafita	escama	nenhuma	Agente lubrificante
Gipsita	Pó	< 147 µm	Agente estabilizador
Hematita ⁽²⁾	Pó < 75 µm	Densidade: 5,05 (mínimo); metais alcalino terrosos (Ca) solúvel em água: 100 mg/kg (máximo); resíduo > 45 µm: 15% (máximo); partículas < 6 µm: 15% (máximo)	Agente controlador de densidade
Leonardita	Pó	Ácido húmico: solúvel: 75% (mínimo); granulometria < 105 µm	Afinador (reductor de viscosidade)
Calcário	Pó	nenhuma	Agente para redução de densidade
Mica	escama	Moscovita: 90% (mínimo); <i>grossa</i> : espessura 100 µm (máxima); granulometria: -6 malhas + 16 malhas; <i>Fina</i> : espessura 50 µm; (máxima); granulometria: - 20 malhas + 60 malhas	Controle de densidade Perda de circulação
Perlita	Pó	Nenhuma	Perda de circulação
Areia de Quartzo	Areia	Grãos arredondados e granulometria : -20+40 malhas	Aumentar a permeabilidade da formação produtora de petróleo
Sal (NaCl)	Granular	Nenhuma	Estabilizador
Sepiolita ⁽³⁾	Pó < 75 µm	Idem atapulgita	Agente controlador de viscosidade em água salgada
Siderita	Pó	Nenhuma	Controlador de baixa densidade
Barrilha	Pó	Nenhuma	Para remover sais de Cálcio
Vermiculita	Escama	Nenhuma	Para evitar perda de circulação

(1) N-1969 PETROBRÁS); (2) Norma API; (3) N-1676 PETROBRÁS)

5. BIBLIOGRAFIA REFERENCIADA

CASTELLI, A. V.(1994). Well Drilling Materials .In: Industrial Mineral and Rocks - 6th Edition , p. 1113-1118, Editor Donald C. Carr, 1994.

DARLEY, H. C.. GRAY. G. R, (1988). Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, Fifth Edition, 634p, Gulf Publishing Company, Houston-USA, 1988

FERNANDES, F. R. C. Os Minerais Industriais: conceituação, importância e inserção na economia. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas, 188p, 1997.

GRAY, G. R. DARLEY, H. C. H.(1981). Composition and Property of Oil Well Driling Fluids, Fourth Edition 1981, 630p, Gulf Publishing Company, Book Division.

<http://www.slb.com>

<http://www.systemmud.com.br>

CARACTERIZAÇÃO, ATIVAÇÃO E MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE BENTONITAS BRASILEIRAS

Carlos Adolpho Magalhães Baltar, UFPE
 Adão Benvindo da Luz, CETEM
 Cristiano Honório de Oliveira, CETEM
 Isabele Bulhões Aranha, CETEM

1. INTRODUÇÃO

Bentonita é uma argila plástica, constituída essencialmente por argilominerais do grupo das esmectitas (Tabela 1). Originam-se mais freqüentemente da desvitrificação e alteração química de cinzas vulcânicas (DARLEY e GRAY, 1988) e podem apresentar outros componentes, tais como: outros argilominerais (caolinita, illita), feldspatos, anfibólios, cristobalita, quartzo, sendo que o total de componentes não argilosos dificilmente é inferior a 10%. Podem apresentar cores variadas, tais como: branco, cinza, amarelo, marrom, verde e azul (GRIM, 1968).

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

CÁTION OCTAÉDRICO PREDOMINANTE	CARGA LAMELAR OCTAÉDRICA	CARGA LAMELAR TETRAÉDRICA
Fe^{+3}	—	Nontronita $R^{+}_{0,33}Fe^{+3}_2(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
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 apresentam-se como um *sanduíche* (lamela) formado por duas camadas de tetraedros de sílica envolvendo uma camada de octaedros de alumínio, estrutura de tipo 2:1 (Figura 1). Na lamela 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. Algumas bentonitas, menos comuns, podem apresentar íons H^{+} , K^{+} e Mg^{2+} como cátions de compensação. O desbalanceamento de carga na superfície de uma esmectita pode variar de 0,2 a 0,6 por unidade de célula (GRIM, 1962).

As bentonitas, em geral, caracterizam-se por apresentar: (1) partículas muito finas; (2) elevada carga superficial; (3) alta capacidade de troca catiônica; (4) elevada área superficial e (5) inchamento (afastamento das camadas) quando em presença de água. Nessas argilas, as superfícies das camadas estão disponíveis para hidratação e troca de cátions (LUCKHAM e ROSSI, 1999). Essas características resultam nas propriedades que determinam o seu aproveitamento industrial.

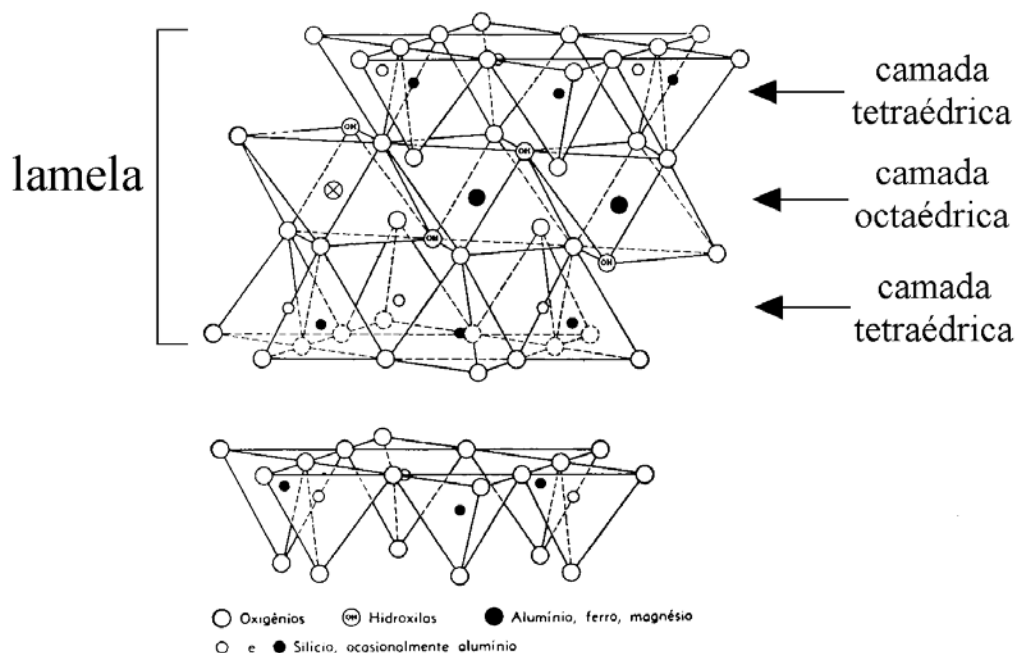


Figura 1 – Representação esquemática da estrutura das esmectitas(Dana, 1983).

As bentonitas podem apresentar maior ou menor capacidade de inchamento. Essa propriedade depende de muitos fatores, tais como: natureza do cátion interplanar, carga lamelar, natureza dos sítios geradores de carga, interestratificação e presença de contaminantes (sais solúveis, substâncias orgânicas, etc.). De uma forma geral, o fator mais importante costuma ser a natureza do cátion interplanar, uma vez que se o íon sódio, que se hidrata muito facilmente, estiver presente em quantidades apreciáveis, a esmectita apresenta alta capacidade de inchamento, enquanto que se outros íons, como o cálcio ou o potássio, forem predominantes, sua hidratação pouco intensa não permite uma grande separação das camadas (DARLEY e GRAY, 1988).

A bentonita possui características peculiares e importantes para um diversificado campo de utilização industrial, destacando-se usos como: (a) componente de fluidos utilizados para perfuração de poços de petróleo (b) aglomerante de areias de moldagem usadas em fundição; (c) pelotização de minério de ferro; (d) descoramento de óleos e clarificação de bebidas; (e) impermeabilizante de solos; (f) absorvente sanitário para animais de estimação; (g) carga mineral, em produtos farmacêuticos, rações animais, produtos cosméticos e outros; (h) agente plastificante para produtos cerâmicos, (i) composição de cimento, entre outros (MURRAY, 2000).

As propriedades das bentonitas podem variar bastante, fazendo com que nem todas apresentem interesse comercial. Além disso, muitas bentonitas podem apresentar propriedades adequadas a um uso específico e inadequadas para outros. A bentonita Wyoming, por exemplo, é excelente para uso em fluidos de perfuração e fundição, mas é inadequada para descoramento de óleos ou fabricação de catalisadores. Por sua vez, algumas bentonitas do Mississipi são boas para uso em descoramento de óleos e fundição, mas não podem ser usadas em perfuração de poços. A causa destas diferenças de propriedades recai, em geral, sobre a composição da esmectita e a natureza de seus cátions trocáveis (GRIM, 1968).

Para uso como componente dos fluidos de perfuração de poços, as bentonitas devem ser do tipo sódica, com alto grau de inchamento, enquanto que para uso como descorante, as bentonitas preferidas são normalmente as que apresentam Ca^{+2} e/ou Mg^{+2} como cátions trocáveis. As bentonitas usadas na fabricação de catalisadores apresentam baixos teores de ferro e bentonitas portadoras tanto de Na^+ como de Ca^{+2} podem ser adequadas à aplicação em moldes de fundição. As sódicas propiciam alta resistência a seco e mais baixa resistência “a verde”, enquanto as cálcicas apresentam efeitos opostos.

Os principais depósitos mundiais de bentonita estão localizados nos Estados Unidos da América, com reserva estimada em 12 milhões de toneladas distribuídas, principalmente, nos estados de Wyoming, Montana e South Dakota. Os Estados Unidos são os únicos produtores mundiais da bentonita sódica.

No Brasil, as reservas são estimadas em 39 milhões de toneladas (TRINDADE, 2000), concentrando-se nos estados da Paraíba (62%), São Paulo (28%), Bahia, Minas Gerais e Paraná (10%). O estado da Paraíba é responsável por 96% da bentonita beneficiada (TRINDADE, 2000). Toda a produção de bentonita é oriunda do município de Boa Vista, enquanto que o beneficiamento é feito nos municípios de Soledade, Boa Vista, Campina Grande e Pocinhos (Tabela 2). O beneficiamento consta, basicamente, de desagregação, ativação com carbonato de sódio, homogeneização, extrusão, cura, secagem, moagem, classificação e ensacamento (LUZ, et al. 2001).

A produção brasileira atual não é suficiente para atender às necessidades de consumo. No entanto, a importação de bentonita resulta de fatores como insuficiência de capacidade produtiva, preços internacionais competitivos e problemas tecnológicos. Considerando-se apenas as reservas de Boa Vista-PB e os níveis atuais de consumo, estima-se uma disponibilidade suficiente para mais de 50 anos (BRAZ, 2002).

Tabela 2 – Empresas beneficiadoras de bentonita na Paraíba (TRINDADE, 2000).

EMPRESA	LOCALIZAÇÃO
BENTONISA – Bentonita do Nordeste S/A	Boa Vista
BUN – Bentonit União Nordeste S/A	Boa Vista e Campina Grande
DOLOMIL – Dolomita Minérios Ltda	Campina Grande
DRESCON S/A – Produtos de Perfuração	Boa Vista
EBM – Empresa Beneficiadora de Minérios Ltda	Pocinhos
MIBRA Minérios Ltda	Pocinhos
NERCON	Boa Vista
PEGNOR – Pegmatitos do Nordeste Ltda	Soledade
MPL – Mineração Pedra Lavrada Ltda	Soledade

Para uso como componente de fluidos de perfuração de poços de petróleo, a Petrobrás consome anualmente cerca de 10 mil toneladas de bentonita (BRAZ, 2002). O principal consumo de bentonita no Brasil é em fundição, como aglomerante de areias de moldagem (45%) e pelotização de minério de ferro (30%) (TRINDADE, 2000).

2. FUNÇÃO DA BENTONITA NOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

A bentonita é o segundo insumo mineral mais usado na formulação de fluidos de perfuração de poços de petróleo. Devido a características físico-químicas inerentes (como pequeno tamanho de partículas, elevada área superficial, alta carga elétrica superficial e capacidade de expansão), as suspensões de bentonitas possuem excelentes propriedades reológicas (tixotropia).

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 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.

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 camada de baixa permeabilidade nas paredes do poço. A Tabela 3 apresenta as especificações para uso de bentonita em fluidos de perfuração de poços de petróleo (DARLEY e GRAY, 1988).

Tabela 3 – Especificação (API RP-13B) para uso de bentonita em fluidos de perfuração.

PROPRIEDADES	REQUISITO
Resíduo na peneira de 200 malhas (ASTM)	Máximo: 4%
Viscosidade – Leitura a 600 rpm ^(*)	Mínimo: 30
Limite de Escoamento, lb/100 pés ² ^(*)	Máximo: 3 X Viscosidade Plástica
Filtrado ^(*)	Máximo: 13,5 cm ³

(*) - Suspensão de 22,5g de bentonita em 350 cm³ de água destilada, após agitação de 20 minutos, repouso de 24 horas e nova agitação por 5 minutos (API RP-13B – “Standard Procedure for Testing Drilling Fluids”).

3. CARACTERIZAÇÃO DE BENTONITAS BRASILEIRAS

Amostras representativas de importantes variedades de bentonitas brasileiras (Tabela 4) foram coletadas, na Mina Bravo, município de Boa Vista, PB (Figura 2) e na Fazenda Cotia, Anagé, BA. Foi efetuada comparação com amostras oriundas de GreyBull, Wyoming, Estados Unidos (bentonita sódica) e Toledo, Espanha (bentonita cálcica).

Tabela 4 – Identificação adotada para as bentonitas incluídas no estudo de caracterização.

AMOSTRA	ORIGEM	CÓDIGO	COR
Chocolate	PB	BCLB	Marrom
Chocobofo	PB	BCBB	<i>Intermediária*</i>
Bofe	PB	BBFB	Bege
Verde Lodo	PB	BVLB	Verde
A	BA	BVCA	Marrom
B	BA	BVCB	Cinza
C	BA	BVCC	Cinza
Wyoming	EUA	BGWY	Cinza

* - presente na interface entre os tipos Chocolate e Bofe, com cor intermediária entre as destes.

Após britagem, classificação e homogeneização, as amostras foram caracterizadas por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), capacidade de troca de cátions (CTC), viscosidade plástica, grau de inchamento e teor de finos (ARANHA et al, 2002; OLIVEIRA, 2003).

Os resultados da fluorescência de raios X (Tabela 5) mostram que as amostras provenientes da Paraíba, em relação às amostras da Bahia, apresentam maior teor de Ca, Fe, K, Na, P, Si e Ti e menor de Al, enquanto nas últimas foi determinado maior valor de perda ao fogo. É importante destacar: o alto teor de Fe nas bentonitas brasileiras, dificultando eventual aplicação em catálise, e o alto teor de Na na amostra

americana, justificando sua denominação tradicional de bentonita sódica, ao contrário das brasileiras que apresentaram valores bem menos expressivos. O baixo valor da soma de Na, K e Ca nas bentonitas baianas pode ser um indicativo da menor carga lamelar da esmectita e/ou da maior presença de contaminantes.

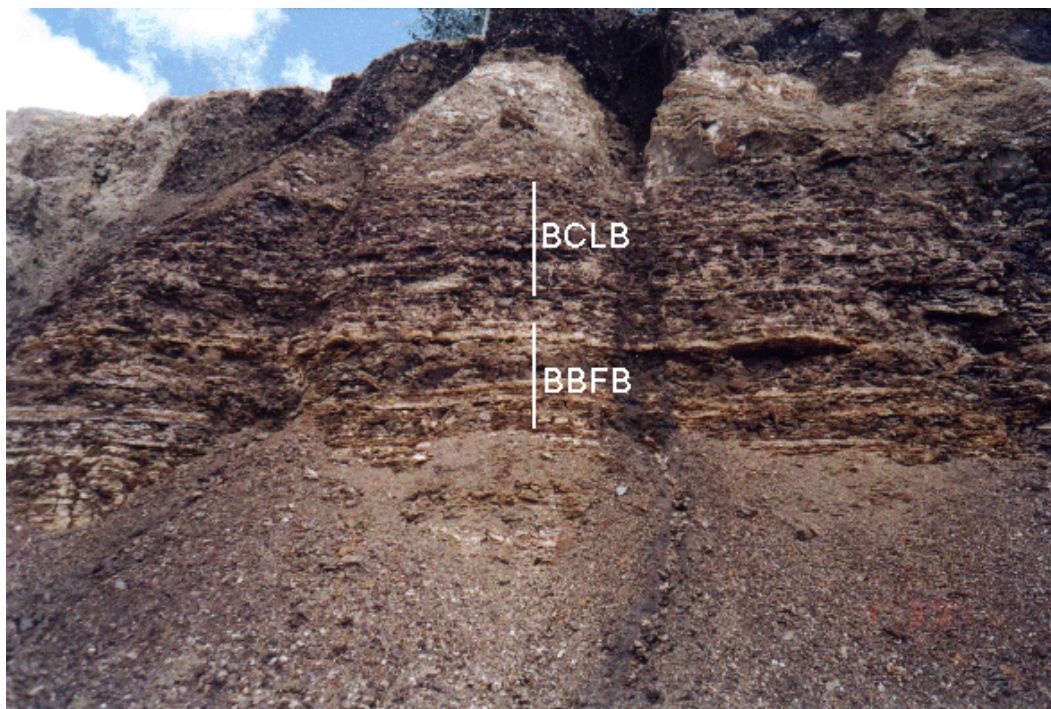


Figura 2 - Frente de lavra de bentonita (mina Bravo), evidenciando os horizontes.

Tabela 5 – Composição química das amostras por fluorescência de raios-X.

AMOSTRA ^(*)	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.
BCLBTOT	15,8	0,63	10,4	0,42	2,8	0,01	0,75	0,23	54,3	0,8	12,68
BCBBTOT	14,7	0,65	9,8	0,49	2,6	0,03	0,53	0,26	62,1	0,72	7,85
BBFBTOT	14,7	0,47	7,5	0,24	2,0	0,01	0,49	0,05	64,9	0,71	8,35
BVLBTOT	20,5	0,43	9,2	1,30	2,3	0,04	0,45	0,05	53,6	1,20	10,03
BVCATOT	22,0	0,07	7,9	0,12	2,8	0,01	0,00	0,01	52,2	0,38	13,41
BVCBTOT	23,6	0,07	7,3	0,05	2,9	0,20	0,30	0,00	52,6	0,37	12,25
BVCCTOT	23,3	0,08	7,2	0,05	2,4	0,10	0,00	0,00	51,5	0,37	13,81
BGWYTOT	15,9	1,20	3,5	0,45	2,1	0,05	1,80	0,09	65,3	0,14	9,80

(*) – A terminação TOT adicionado aos códigos das amostras refere-se à integralidade da amostra.

Segundo as análises por difração raios X (Tabela 6 e Figuras 3, 4 e 5), as amostras apresentaram-se bastante variadas do ponto de vista mineralógico, com diferentes contaminantes apesar de todas serem bem ricas em esmectita. Destaca-se: a menor presença de quartzo nas amostras da Bahia, a caolinita encontrada nas amostras da Bahia e Verde Lodo (sinal fraco na Bofe), e a composição bem distinta da americana.

Verifica-se uma diferença na distância interplanar da esmectita presente na bentonita do Wyoming em relação às brasileiras, possivelmente causada pela diferente ocupação dos sítios interplanares (Na x Ca). No difratograma da amostra de Wyoming, além da

montmorilonita, está também indicado outro membro do grupo das esmectitas, a beidelita.

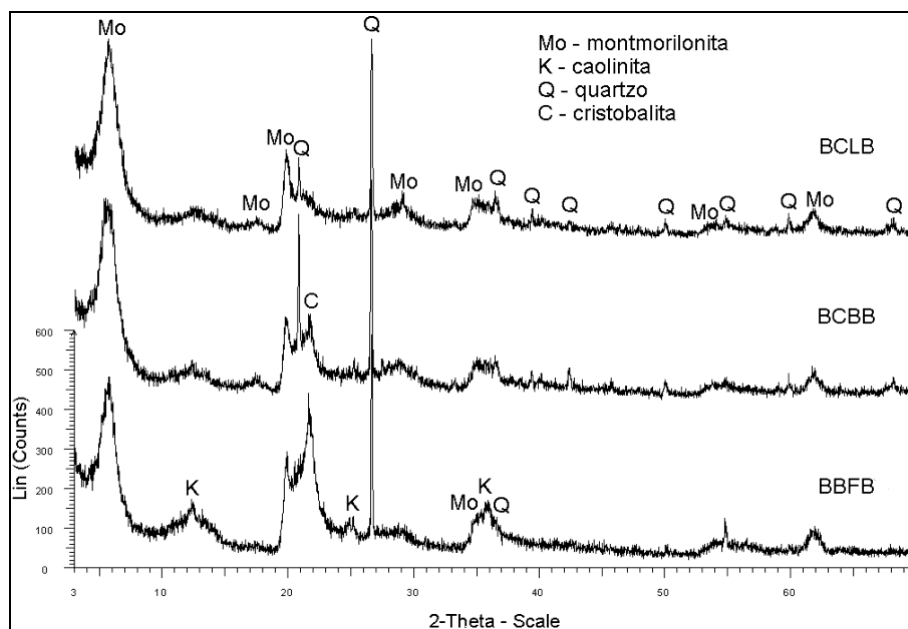


Figura 3 - Difratoformas de raios X das amostras BCLB, BCBB e BBFB.

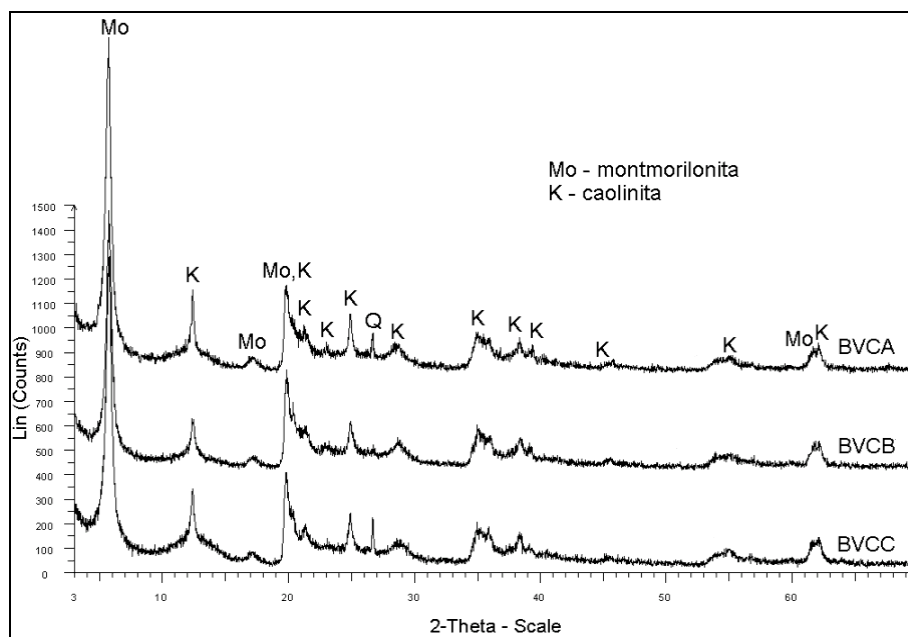


Figura 4 – Difratoformas de raios X das amostras BVCA, BVCB e BVCC.

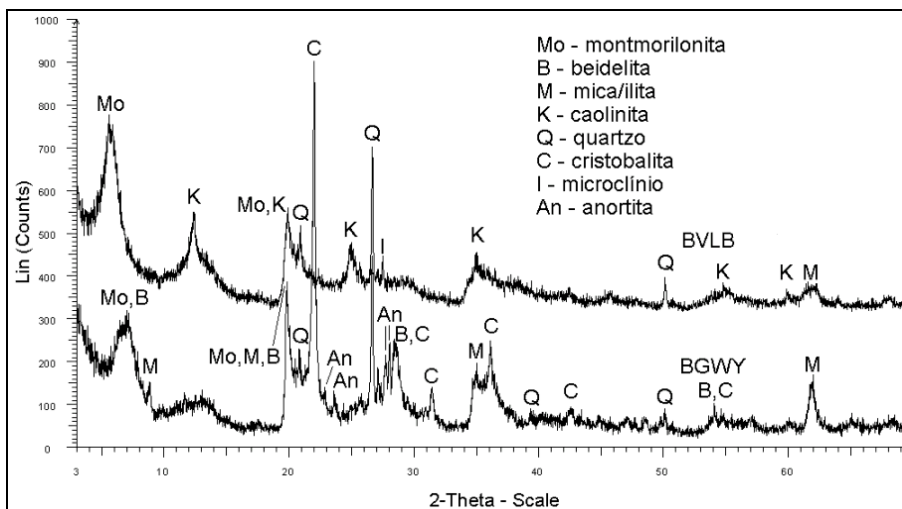


Figura 5 – Difratoformas de raios X das amostras BVLB e BGWY.

Tabela 6 - Fases cristalinas indicadas pela DRX (** presente; * - vestígio).

AMOSTRA	Esmectita	Quartzo	Cristobalita	Caolinita	Microclínio	Ilita	Anortita
BCLBTOT	**	**					
BCBBTOT	**	**	*				
BBFBTOT	**	**	**	*			
BVCATOT	**	*		**			
BVCBTOT	**			**			
BVCCTOT	**	*		**			
BVLBTOT	**	**		**	*		
BGWYTOT	**	**	**			*	*

De acordo com as capacidades de troca catiônica medidas (Tabela 7), pode-se dividir as amostras de bentonita em três grupos: (a) ALTA CTC – BCLB, (b) MÉDIA CTC – BBFB e amostras da Bahia (BVCA, BVCB e BVCC), e (c) BAIXA CTC – BCBB, BVLB e BGWY.

Considerando-se que das fases cristalinas identificadas nas análises por DRX, apenas as esmectitas possuem poder de troca elevado, o valor determinado é o resultado do balanço entre o teor de esmectita contido na bentonita e a CTC específica da esmectita pura. Os valores obtidos encontram-se na faixa de CTC esperada para bentonitas (de 60 a 170 meq/100g), estando a BVLB ligeiramente abaixo deste valor, provavelmente, devido à presença de contaminantes.

Tabela 7 – Capacidade de troca catiônica (CTC) das amostras de bentonita.

AMOSTRA	CTC (meq/100g)
BCLBTOT	106
BCBBTOT	61
BBFBTOT	74
BVCATOT	78
BVCBTOT	85
BVCCTOT	84
BVLBTOT	54
BGWYTOT	62

Os ensaios de determinação de viscosidade plástica e inchamento (Tabela 8) indicaram a performance expressivamente melhor da amostra do Wyoming em relação às brasileiras. A BGWY foi a única que se enquadrou na especificação de viscosidade plástica da API. Dentre as bentonitas brasileiras, as oriundas da Paraíba apresentaram resultados superiores às da Bahia. As bentonitas da Bahia e a Chocolate não apresentaram teor de material passante em 74 μm adequado ao uso em fluidos de perfuração, entretanto esse critério não foi determinante para justificar os resultados dos ensaios de viscosidade plástica e grau de inchamento livre.

Tabela 8 – Ensaio Viscosidade plástica e grau de inchamento livre.

AMOSTRA	Viscosidade Plástica (cP)	Grau de Inchamento Livre (%)	Passante em 74 μm (%)
BCLB	5,0	6	94,6
BCBB	4,0	6	96,1
BBFB	3,0	6	98,2
BVLB	2,5	6	98,2
BVCA	3,0	3	93,0
BVCB	3,0	3	—
BVCC	3,0	3	—
BGWY	26,0	25	96,6
Especificação API	> 10,0	—	> 96,0

Os argilominerais apresentam tamanhos de partícula menores do que poucos micrômetros, e por isso foi realizado o fracionamento por sedimentação de suspensões de bentonita bastante diluídas, obtendo-se frações com diâmetro esférico equivalente menor do que 2,5 μm (Tabela 9). Estas frações finas, livres de boa parte dos contaminantes, são mais adequadas para o estudo das esmectitas presentes nas bentonitas. As amostras chocolate e verde lodo apresentaram teores próximos aos 79% da amostra de Wyoming, enquanto que as demais continham menos finos. Cabe ressaltar que as bentonitas da Bahia apresentaram dificuldades de formar suspensões estáveis, e portanto uma parte de seus finos pode não ter dispersado.

Tabela 9 – Percentagem de finos (abaixo de 2,5 μm) contida nas bentonitas.

AMOSTRA	FINOS (%)
BCLB	77
BCBB	68
BBFB	67
BVLB	78
BVCA	57
BVCB	59
BVCC	58
BGWY	79

As frações finas obtidas (< 2,5 μm) foram submetidas a: análises térmicas gravimétrica (ATG) e diferencial (ATD), espectroscopia no infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), determinação de área superficial e ressonância magnética nuclear (OLIVEIRA, 2003).

Nas análises térmicas foram avaliadas as perdas de massa e as alterações térmicas (absorção e liberação de calor) ao longo do aquecimento programado de cada amostra (Figuras 6 e 7, e Tabela 10). As transformações observadas foram:

- (a) < 200°C - desidratação (perda de umidade);
- (b) ≈ 250°C - desidroxilação de oxi-hidróxido de ferro (goethita, se cristalino, ou amorfo). A pequena perda de massa acusada indica pouca quantidade deste material que, por isso, se sob forma de goethita, não foi detectado na DRX);
- (c) ≈ 500°C – desidroxilação das esmectitas das bentonitas brasileiras (ricas em Fe_{oct}, que desloca a desidroxilação para temperaturas baixas, aproximando-se da nontronita), não ocorrendo na Wyoming (pouco Fe_{oct});
- (d) ≈ 600°C - desidroxilação da caolinita, presente nas amostras da Bahia, que ao DRX já apresentavam picos intensos. A caolinita identificada em amostras da Paraíba deve estar em pequena quantidade ou com baixa cristalinidade (deslocando a desidroxilação para menores temperaturas, ocorrendo simultaneamente à desidroxilação da esmectita);
- (e) ≈ 700°C - desidroxilação da esmectita da bentonita do Wyoming (rica em Al_{oct}, e por isso apresentando o padrão de desidroxilação convencional das esmectitas aluminosas);
- (f) 900°C - rearranjo da estrutura da esmectita pós-desidroxilação, gerando novas fases cristalinas;
- (g) 1100°C - geração de outras fases cristalinas.

Tabela 10 – Transformações verificadas nas análises térmicas.

AMOSTRA	T _{máx} < 200°C	T _{máx} ≈ 250°C	T _{máx} ≈ 500°C	T _{máx} ≈ 600°C	T _{máx} ≈ 700°C	T _{máx} ≈ 900°C	T _{máx} ≈ 1100°C
BCLBFIN	*	*	*			*	*
BCBBFIN	*	*	*			*	*
BBFBFIN	*	*	*			*	*
BVLBFIN	*		*			*	*
BVCAFIN	*		*	*		*	
BVCBFIN	*		*	*		*	
BVCCFIN	*		*	*		*	
BGWYFIN	*				*	*	
Perda de Massa	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Não

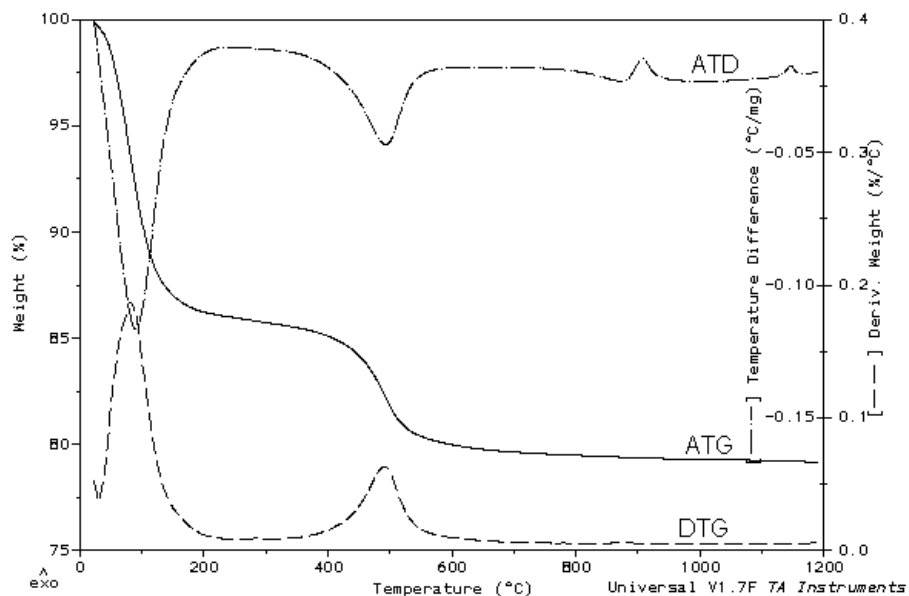


Figura 6 – Curvas de análise térmica: fração < 2,5 μm da Verde Lodo (BVLBFIN).

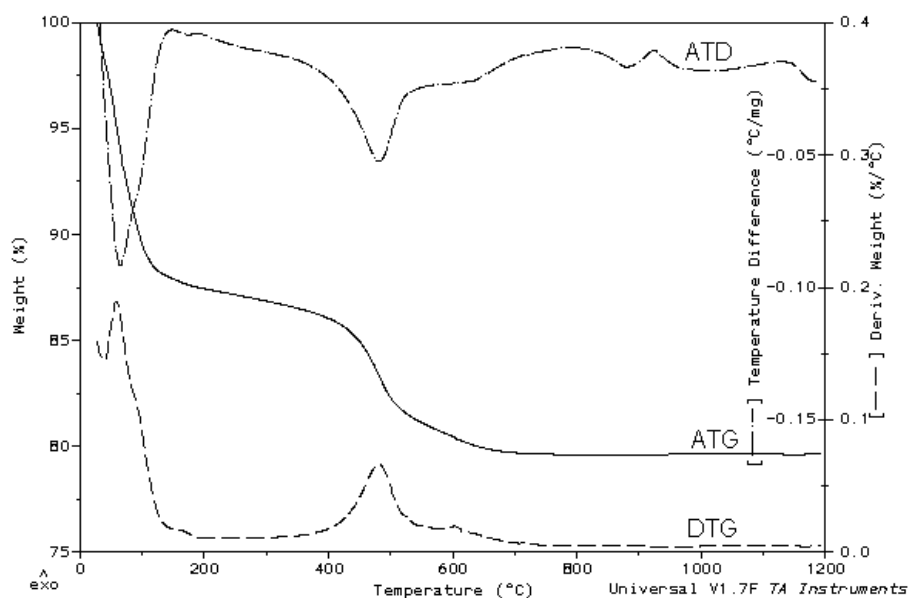


Figura 7 – Curvas de análise térmica: fração < 2,5 μm da amostra A (BVCAFIN).

A espectroscopia na faixa do infravermelho indicou a presença de caolinita nas amostras BVCAFIN, BVCBFIN, BVCCFIN, BBFBFIN e BVLBFIN (Figuras 8 e 9), confirmando os dados obtidos na DRX.

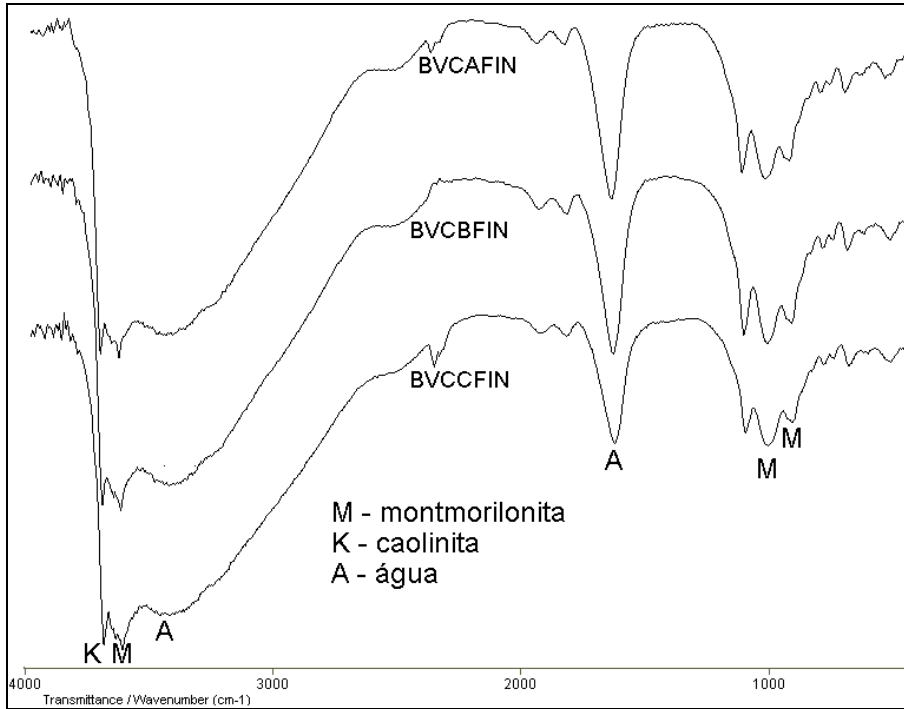


Figura 8 – Espectros de Infravermelho (IV) de BVCAFIN, BVCBFIN e BVCCFIN.

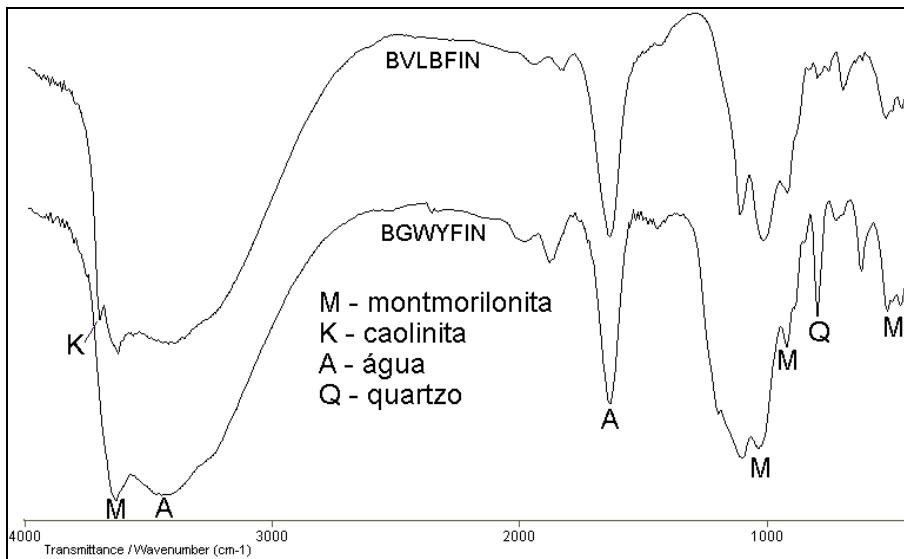


Figura 9 – Espectros de Infravermelho (IV) de BVLBFIN e BGWYFIN.

Imagens geradas em MEV com detetor de elétrons secundários (SE), em condições de média resolução, mostram as diferentes texturas das amostras (Figuras 10 e 11). As amostras da Bahia BVCAFIN, BVCBFIN e BVCCFIN apresentaram aspecto muito assemelhado, bastante liso com ondulações suaves e pequenas partículas mais claras. As amostras BCLBFIN, BCBBFIN e BBFBFIN apresentaram aspecto granular, sendo a textura da BCLBFIN um pouco mais fina (partículas menores). Por sua vez, a imagem

da amostra BVLBFIN mostra superfície ligeiramente rugosa sem grãos evidentes, diferentemente das outras amostras da Paraíba. A imagem de BGWYFIN apresenta superfície de aspecto retorcido e emaranhado, coerente a descrição de Sousa Santos (1975) de imagens de MEV de montmorilonitas como filmes extremamente delgados que se enrolam na secagem assumindo formas dendríticas e/ou estreladas.

Imagens geradas em condições de alta resolução mostram maiores detalhes das estruturas componentes das amostras (Figura 12). As partículas da BCLBFIN possuem menos de 1 μm de diâmetro, enquanto que as de BCBBFIN e BBFBFIN apresentam partículas maiores. A imagem sugere a existência de uma fase lisa (pequeníssimo tamanho de grão) unindo as partículas maiores. Os grãos da amostra BCBBFIN parecem ser aglomerados de grãos menores. As bentonitas BVLBFIN e BGWYFIN apresentam-se compostas por partículas com tamanho na faixa de 100 nm unidas por intermédio de uma matriz contínua tipo "gel", provavelmente, formada por partículas com tamanhos de grãos muito menores. A diferença marcante entre essas amostras é a maior quantidade de matriz e menor de partículas visualizáveis observada na amostra de Wyoming (BGWYFIN).

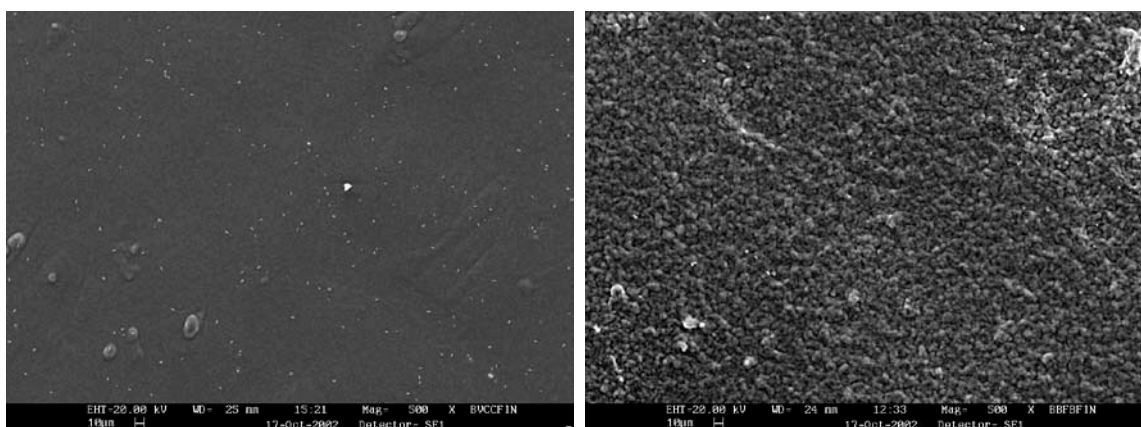


Figura 10 – Imagens de MEV/SE (média resolução) de BVCCFIN e BBFBFIN.

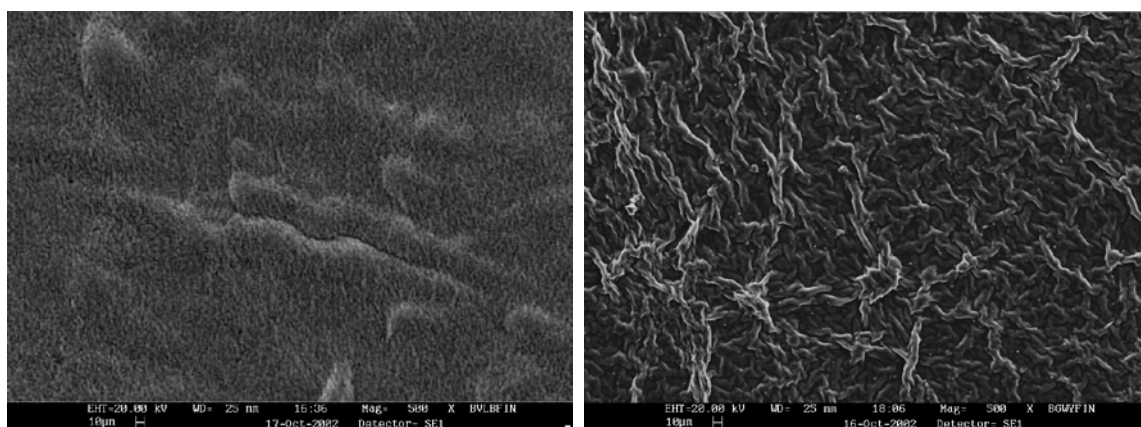


Figura 11 – Imagens de MEV/SE (média resolução) de BVLBFIN e BGWYFIN.

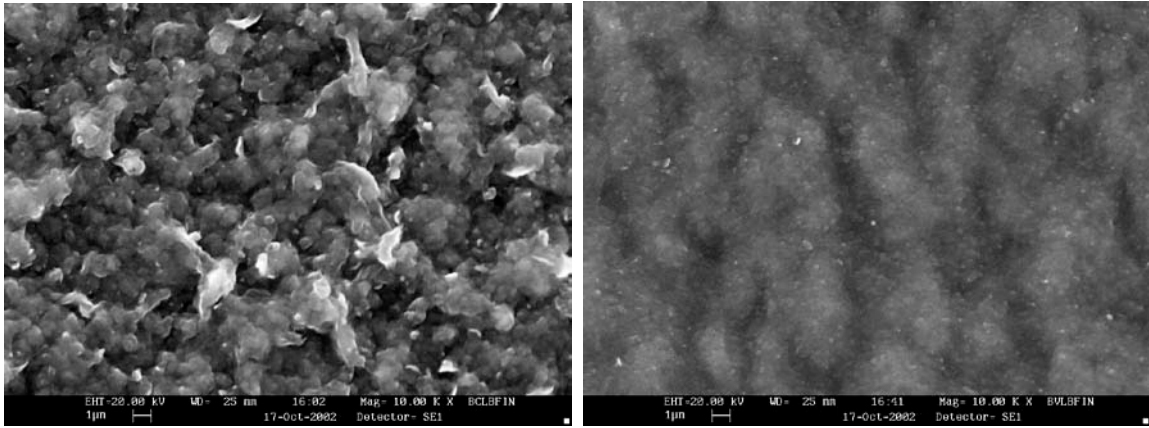
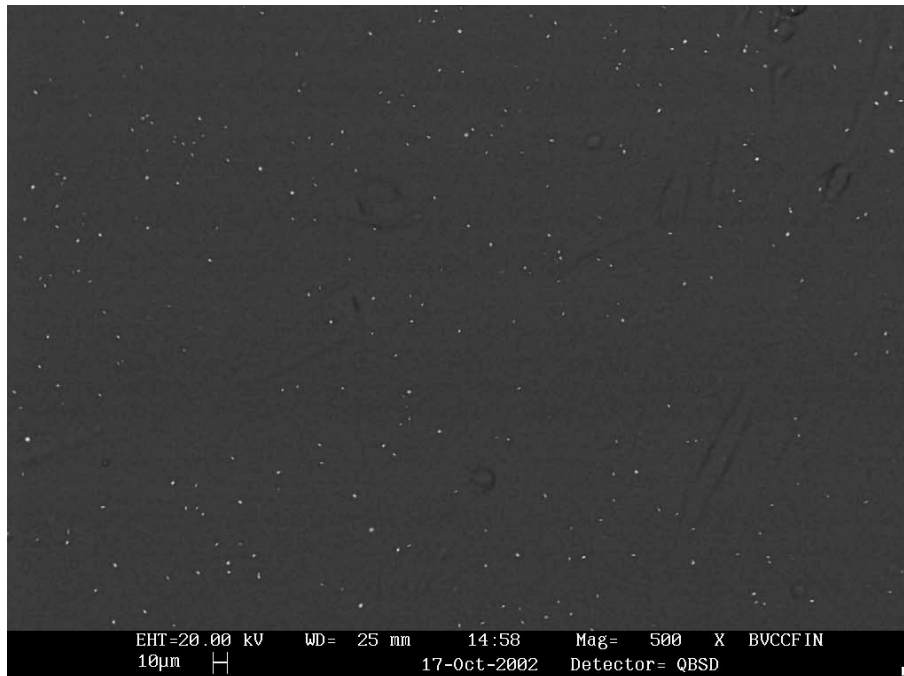


Figura 12 – Imagens de MEV/SE (alta resolução) de BCLBFIN e BVLBFIN.

Imagens capturadas com o uso de detector de elétrons retro-espalhados (BS), para a avaliação de contaminantes presentes, mostraram partículas brancas (identificadas como barita por detector de EDS (microanálise por dispersão de energia) nas bentonitas da Bahia (Figura 13). O mesmo tipo de procedimento aplicado à BBFBFIN, indicou que os grãos mais claros são componentes mais ricos em Fe do que a matriz, indicando poderem ser os oxi-hidróxidos de ferro verificados na análise térmica.



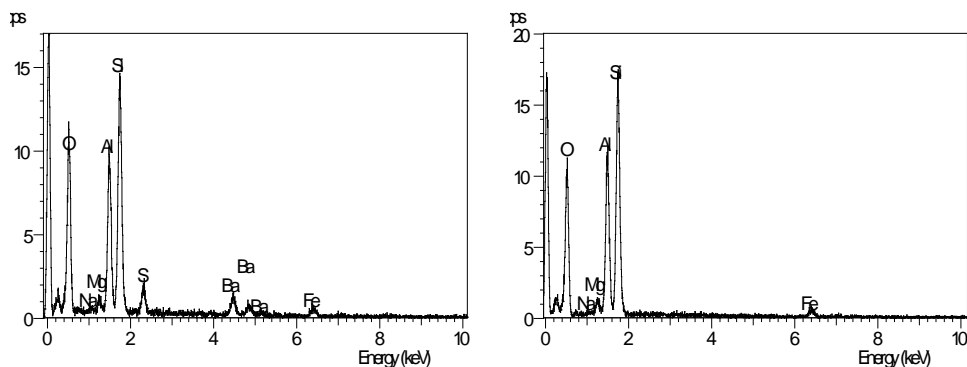


Figura 13 – Imagem de MEV/BS de BVCCFIN, acompanhada de espectros de EDS de pontos claros (esquerda) e matriz cinza (direita).

A área superficial das amostras foi determinada por sorção de N₂ (isoterma BET). Os resultados (Tabela 11) mostraram valores mais elevados para as bentonitas brasileiras em relação à americana. Em geral, as amostras com as maiores áreas superficiais foram as que não apresentaram menos contaminantes (fases não-esmectíticas) nos DRX dos finos (OLIVEIRA, 2003).

Tabela 11 – Área superficial determinada por sorção de N₂.

AMOSTRA	ÁREA SUPERFICIAL EXTERNA (m ² /g)
BCLBFIN	94
BCBBFIN	98
BBFBFIN	95
BVCAFIN	60
BVCBFIN	64
BVLBFIN	87
BGWYFIN	51

As análises por Ressonância Magnética Nuclear de Alumínio, ²⁷Al MAS-NMR, (Tabela 12) indicaram que a bentonita de Wyoming (Figura 14) apresenta maior quantidade de alumínio em sítios tetraédricos em comparação com as amostras brasileiras (Figuras 15 e 16). É importante ressaltar que a carga lamelar de origem tetraédrica das esmectitas das bentonitas brasileiras é muito menor do que indicam os valores de Al_{tet}/Al_{tot} (Tabela 12), já que a maior parte dos sítios octaédricos destas é ocupada por Ferro e não por Alumínio (dados de desidroxilação térmica das esmectitas nas análises térmicas). Desta forma, tais resultados, indicam que:

a) a esmectita componente da bentonita do Wyoming apresenta ocupação dos sítios intermediário entre a beidelita (Al_{tet} ↑ e Fe_{oct} ↓) e a montmorilonita (Al_{tet} ↓ e Fe_{oct} ↓);

b) as esmectitas componentes das bentonitas brasileiras apresentam ocupações dos sítios assemelhadas à suposta esmectita do campo não preenchido na Tabela 1, (Al_{tet} ↓ e Fe_{oct} ↑), diferentemente tanto de uma montmorilonita (Al_{tet} ↓ e Fe_{oct} ↓) quanto de uma nontronita (Al_{tet} ↑ e Fe_{oct} ↑).

Tabela 12 – Abundância dos sítios tetraédricos ocupados por Al (^{27}Al MAS-NMR).

Amostra	$\text{Al}_{\text{tet}}/\text{Al}_{\text{total}}$ (%)
BCLBFIN	1
BCBBFIN	3
BBFBFIN	3
BVCBFIN	1
BVCCFIN	1
BVLBFIN	1
BGWYFIN	8
Montmorilonita*	0
Beidelita*	14
Nontronita*	100

* - calculados a partir das fórmulas ideais (Tabela 1).

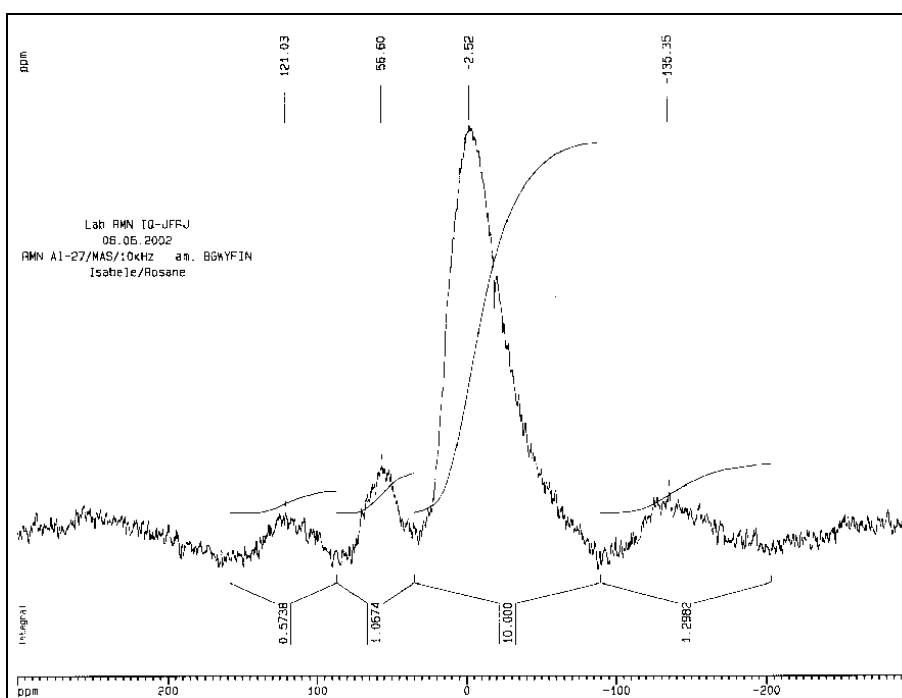


Figura 14 – Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al de BGWYFIN.
($\text{Al}_{\text{tet}} \approx 60$ ppm; Al_{oct} demais picos)

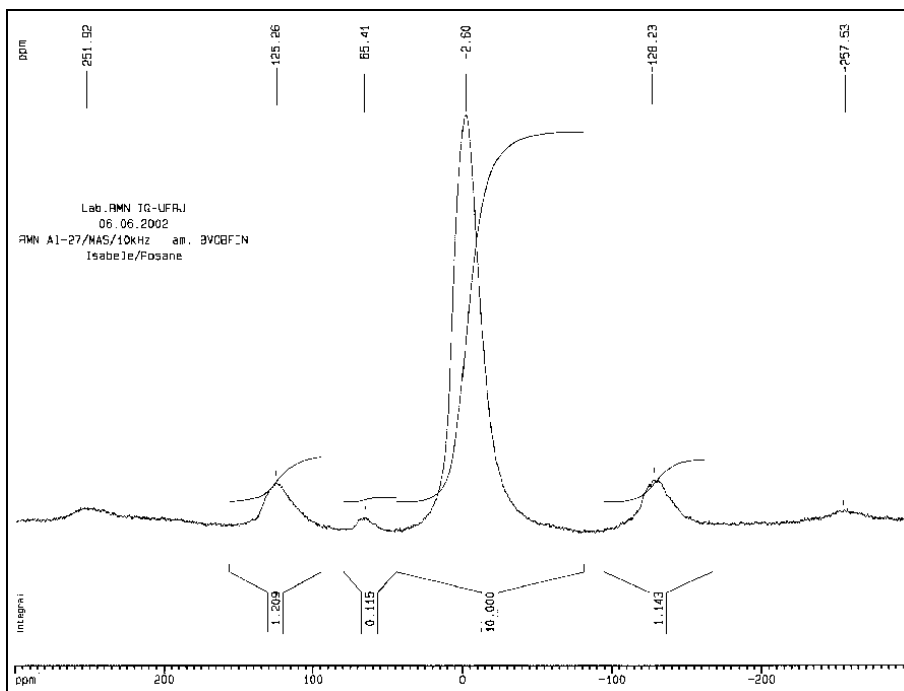


Figura 15 – Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al de BVCBFIN.
($\text{Al}_{\text{tet}} \approx 60 \text{ ppm}$; Al_{oct} demais picos)

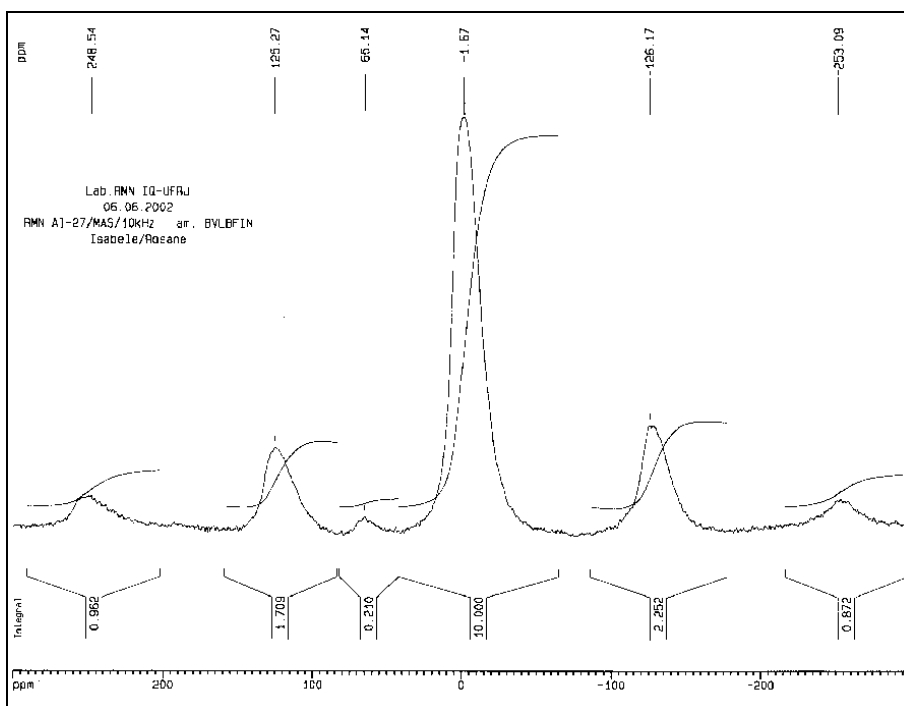


Figura 16 – Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al de BVLBFIN.
($\text{Al}_{\text{tet}} \approx 60 \text{ ppm}$; Al_{oct} demais picos)

4. ATIVAÇÃO DE BENTONITA CÁLCICA

O afastamento das lamelas de uma esmectita (expansão) pode ocorrer por dois diferentes mecanismos: o cristalino e o osmótico. O primeiro é consequência da adsorção de camadas monomoleculares de água nas superfícies basais. A presença dessas camadas de água resulta em um aumento da distância basal de 10 para 15 Å. Este inchamento é consequência da hidratação dos cátions de compensação. O segundo mecanismo deve-se à diferença de pressão osmótica entre os espaços lamelares, resultando na penetração de mais água entre as lamelas da esmectita e, conseqüentemente, em maior expansão. Tal processo pode aumentar bruscamente o espaçamento entre as lamelas para valores de 30-40 Å e continuar até algumas centenas (LUCKHAM e ROSSI, 1999).

A quantidade de água entre as camadas depende principalmente da tendência à hidratação do cátion de compensação e da energia de interação entre as lamelas (STUMM, 1992).

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.

As bentonitas sódicas são mais eficientes para aplicação em fluidos de perfuração de poços à base de água do que as bentonitas cálcicas, que necessitam de ser ativadas com carbonato de sódio, transformando-as (pelo menos parcialmente) em bentonitas sódicas.

As Figuras 17 e 18 evidenciam que as bentonitas Verde Lodo e Chocobofe, da Paraíba e a do tipo C da Bahia, foram as mais sensíveis ao tratamento de ativação com carbonato de sódio (MACHADO, et al. 2002). Somente as amostras Verde Lodo e Chocobofe, quando tratadas com quantidades superiores a 3,5% de carbonato de sódio, atendem à especificação de viscosidade aparente mínima exigida para uso em fluidos de perfuração (15 cP). Esse valor é maior do que os 2,5% Na_2CO_3 sugeridos por YILDIZ et al. (1999) para uma bentonita da Turquia.

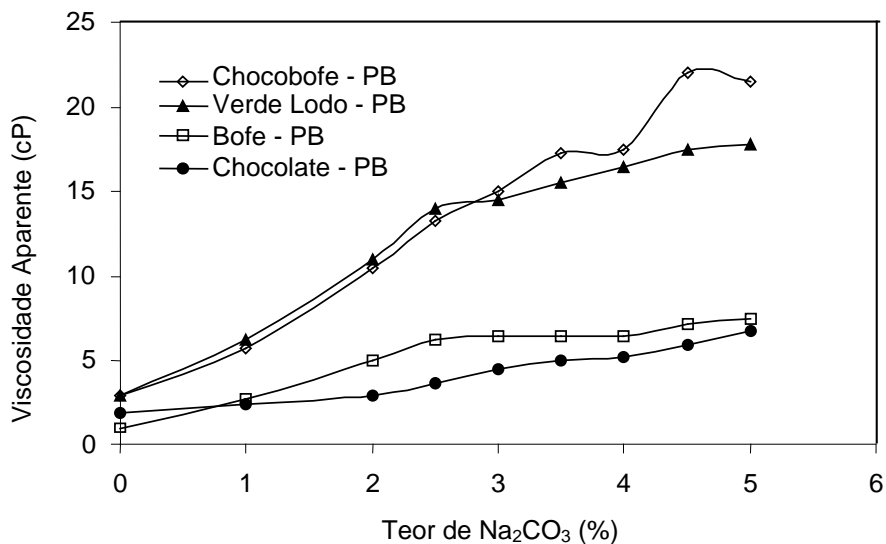


Figura 17 – Influência da adição de carbonato de sódio na viscosidade aparente de suspensões formadas pelos diferentes tipos de bentonita da Paraíba.

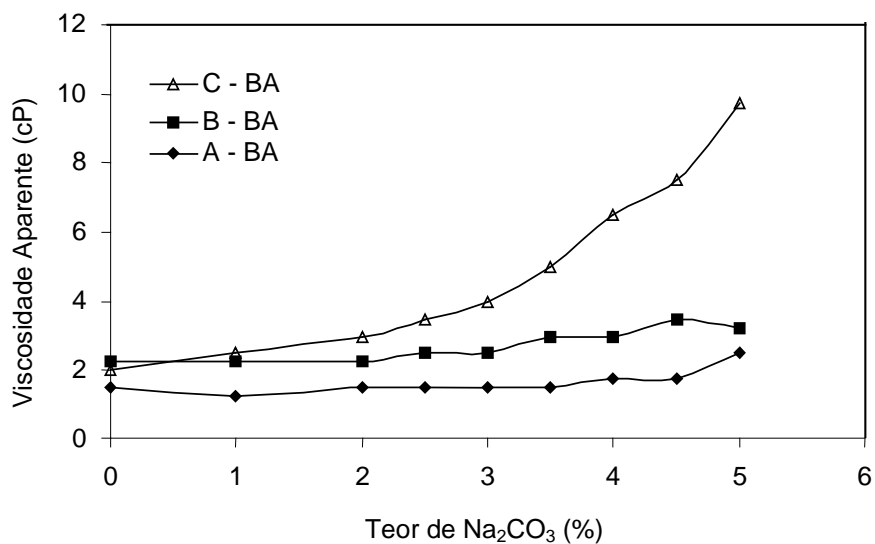


Figura 18 – Influência da adição de carbonato de sódio na viscosidade aparente de suspensões formadas pelos diferentes tipos de bentonita do Estado da Bahia.

5. MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL

Em algumas situações especiais, como na abertura de poços sob condições de alta temperatura e pressão, usa-se fluidos de perfuração à base de óleo. Nesses fluidos, as bentonitas naturais, sódicas ou cálcicas, perdem as suas propriedades tixotrópicas.

A utilização de bentonita nos fluidos à base de óleo, portanto, exige uma prévia modificação superficial (DARLEY e GRAY, 1988). A modificação é conseguida com uso de um sal orgânico de amônio, cujo cátion substitui o contra-íon inorgânico existente entre as lamelas, dando origem a uma bentonita-orgânica ou oleofílica (XU e BOYD, 1995; PENNER e LAGALY, 2000).

LYKLEMA (1994) acredita que a adsorção de sais quaternários de amônia em argilos-minerais envolve a soma de interações eletrostáticas e químicas entre a parte polar da molécula do surfatante e a superfície mineral; hidrofóbicas, entre cadeias hidrocarbônicas do surfatante e outras interações de natureza química ou hidrofóbica entre a superfície adsorvente e a cadeia orgânica do reagente. Uma cobertura superficial de aproximadamente 50% é suficiente para o desenvolvimento de propriedades oleofílicas na bentonita (JORDAN, 1950).

As bentonitas modificadas podem, também, ser utilizadas como agente espessador em tintas e cosméticos, como agente estabilizador em lubrificantes e para remoção de poluentes orgânicos. Em geral, a eficiência na remoção de poluentes aumenta com a densidade de adsorção do surfatante e com o comprimento da cadeia hidrocarbônica (ZHU et al, 1997).

A Figura 19 mostra a variação da tensão superficial de uma solução de amina em função da concentração (na ausência de bentonita) e compara essa curva de referência com as curvas obtidas com o filtrado após tempo de contato de 2 minutos com a amostra. A curva referente à bentonita Verde Lodo foi a que mais se afasta da curva de referência, sugerindo uma maior adsorção do surfatante nessa amostra. A tensão superficial do filtrado, no caso dessa bentonita, independe da concentração inicial do surfatante, indicando que praticamente toda a amina foi adsorvida. O mesmo fato não é observado nas demais amostras testadas. A Tabela 13 mostra a tensão superficial dos filtrados obtidos com cada bentonita após condicionamento com o surfatante em concentração de 10^{-3} M. Desta forma, dentre as bentonitas brasileiras, a Verde Lodo apresenta a maior facilidade para hidrofobização (BALTAR, et al, 2002).

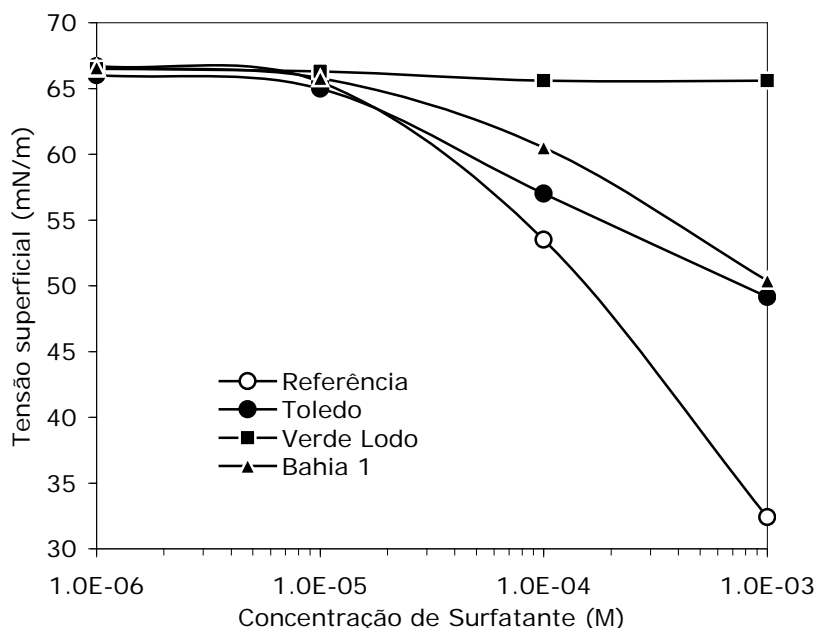


Figura 19 - Tensão superficial da solução de surfatante após contato com bentonitas.

As propriedades elétricas superficiais das bentonitas brasileiras foram comparadas com as das amostras procedentes de Wyoming (EUA) e Toledo (Espanha). As amostras da Paraíba apresentam maior excesso de carga elétrica negativa se comparada à amostra

da Bahia (Figura 20). A amostra Verde-Lodo tem a superfície mais negativa em qualquer faixa de pH. Entre as amostras da Paraíba, a bentonita *chocolate*, mais oxidada, possui menor excesso de carga elétrica superficial.

Tabela 13 – Tensão Superficial da solução de surfatante após contato com bentonitas.

AMOSTRA	TENSÃO SUPERFICIAL ^(*) , mN/m
Verde Lodo	65,6
Chocolate	54,0
Bofe	60,3
Bahia – A	50,4
Bahia – B	52,0
Bahia – C	59,0

(*) – Tensão superficial do filtrado após condicionamento com o surfatante em concentração de 10^{-3} M.

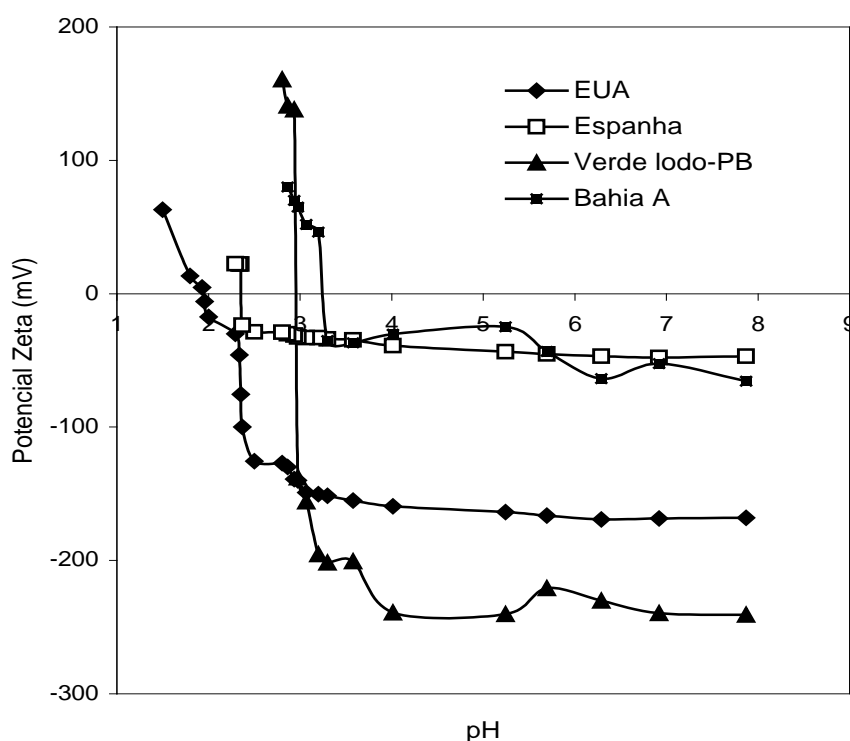


Figura 20 - Potencial zeta das bentonitas em função do pH.

As amostras da Bahia apresentam ponto isoelétrico mais alto, entre o pH 3,2 e o pH 3,5 (Tabela 14). No outro extremo está a bentonita de Wyoming, com ponto isoelétrico em pH 1,9. Dentre as amostras da Paraíba, as bentonitas Verde Lodo e Bofe são as de ponto isoelétrico mais baixo (pH 2,9).

A Figura 21 mostra que a curva do potencial zeta em função do pH para a amostra "A" da Bahia praticamente não é alterada na presença de diferentes concentrações de amina, refletindo uma indiferença da superfície com relação à presença do surfatante. Ao contrário, as curvas potenciométricas da bentonita Verde Lodo (Figura 22) aproximam-se do eixo das abscissas à medida que a concentração da amina aumenta, indicando uma crescente adsorção do surfatante.

Tabela 14 – Ponto Isoelétrico das diferentes bentonitas obtido através de técnica eletroacústica com um Sistema ESA-9800 da MATEC.

AMOSTRA	PONTO ISOELÉTRICO, pH
Verde Lodo	2,9
Chocolate	3,0
Bofe	2,9
Bahia – A	3,2
Bahia – B	3,5
Bahia – C	3,3
Wyoming	1,9
Toledo	2,3

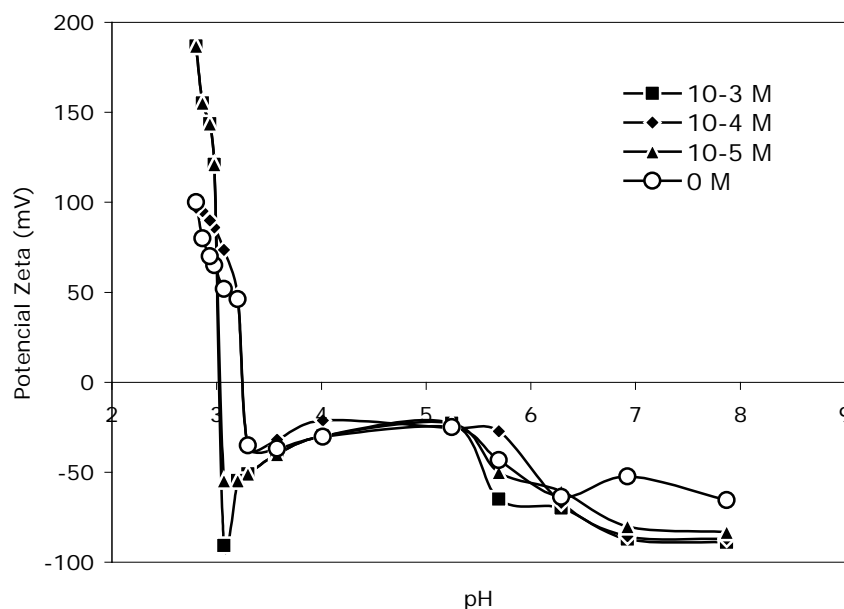


Figura 21 - Potencial zeta de BVCA em função do pH e da concentração de surfatante.

A cor da bentonita pode variar de azul a amarelo conforme aumenta o grau de oxidação (ELZEA e MURRAY, 1994). Por sua vez, o excesso de carga negativa na superfície da bentonita diminui com o aumento da oxidação. Dentre as amostras brasileiras estudadas, a cor da amostra Verde Lodo é a que mais se aproxima da azul, portanto, indicando um menor grau de oxidação, e explicando porque ela apresenta maior excesso de carga elétrica negativa superficial. Esse fato está relacionado à maior disponibilidade de sítios para a adsorção do surfatante catiônico. A quantidade de cátions orgânicos adsorvidos aumenta com o excesso de carga elétrica negativa da superfície. Portanto, a maior suscetibilidade para modificação superficial da amostra Verde Lodo parece estar relacionada ao menor grau de oxidação da amostra.

Dentre as amostras brasileiras, a bentonita Verde-Lodo apresenta os melhores resultados não só em termos de capacidade de adsorção de amina, mas também com relação ao limite de escoamento (Figura 23) e à expansão (Tabela 15), sendo a mais

aproxima-se da amostra de Wyoming. Comparando-se as variações estudadas da bentonita da Bahia, a amostra B, cinza (menos oxidada), tem melhor desempenho do que a avermelhada (amostra A).

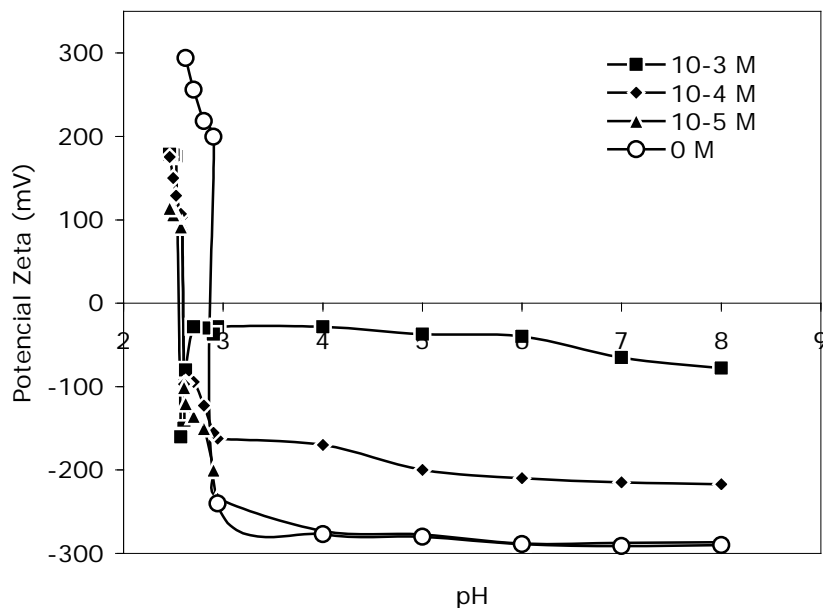


Figura 22 - Variação do potencial zeta da bentonita *verde-lodo* em função do pH e da concentração de surfatante.

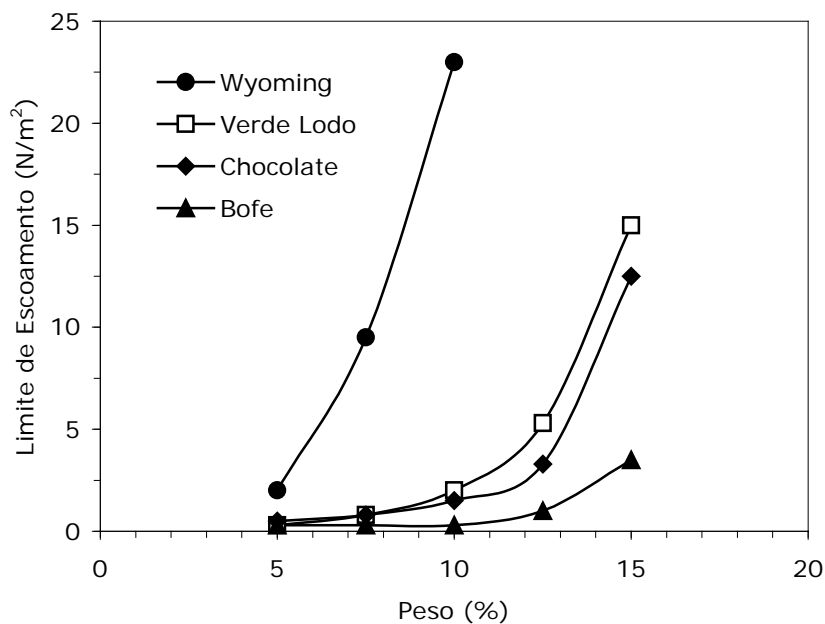


Figura 23 – Limite de Escoamento, em função da concentração de sólidos, a temperatura ambiente.

Tabela 15 – Valor da expansão obtida com as diferentes amostras de bentonita.

AMOSTRA	EXPANSÃO ^(*) , %
Verde Lodo	40,0
Chocolate	28,6
Bofe	20,0
Bahia – A	11,0
Bahia – B	11,0
Toledo	42,9

(*) – Os valores de expansão foram obtidos em água, de acordo com a metodologia descrita por JORDAN, 1949).

As bentonitas brasileiras apresentam semelhanças, tais como o alto teor de ferro na estrutura das esmectitas e o baixo teor de sódio como cátion interplanar. As bentonitas da Paraíba são mais ricas em esmectita do que as da Bahia, que apresentam maior incidência de caolinita.

O estudo micromorfológico apresentou texturas bem diversas, evidenciando o mais alto teor de partículas muito finas na bentonita Verde Lodo.

Os ensaios de troca iônica com barrilha mostraram que as bentonitas Verde Lodo e Chocobofofe são passíveis de ativação, atendendo à especificação de viscosidade necessária para emprego em fluidos de perfuração de petróleo.

A bentonita Verde Lodo possui maior susceptibilidade à modificação superficial, tendo maior facilidade para tornar-se oleofílica.

Um maior teor de esmectitas muito pequenas e uma expressiva carga superficial são fundamentais para o bom desenvolvimento de propriedades tixotrópicas adequadas à aplicação em fluidos de perfuração.

6. BIBLIOGRAFIA REFERENCIADA

- ARANHA, I.B.; OLIVEIRA, C.H.; NEUMANN, R.; ALCOVER NETO, A.; LUZ, A.B. Caracterização Mineralógica de Bentonitas Brasileiras. In.: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Volume 1. BALTAR, C.A.M.; OLIVEIRA, J.C.S.; BARBOSA, J.P. (Editores). Recife, p. 554-561, 2002.
- BALTAR, C.A.M.B.; CUNHA, A.S.F. da; MAIA, A.B.L.M. Caracterização de bentonitas brasileiras com vistas à possibilidade de modificação superficial. In.: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Volume 1. BALTAR, C.A.M.; OLIVEIRA, J.C.S.; BARBOSA, J.P. (Editores). Recife, p. 584-590, 2002.
- BENNA, M.; KBIR-ARIGUIB, N.; MAGNIN, A.; BERGAYA, F. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 218, 442-455, 1999.
- BRAZ, E. Análise da adequação do mercado produtor de barita e de bentonita para perfuração de poços de petróleo. In.: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Volume 2. BALTAR, C.A.M.; OLIVEIRA, J.C.S.; BARBOSA, J.P. (Editores). Recife, p. 10-17, 2002.
- Dana, J. D. Manual de Mineralogia. Rio de Janeiro : Livros Técnicos e Científicos. 1983. 642 p.
- DARLEY, H.C.H.; GRAY, G.R. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. Fifth Edition, Gulf Publishing Company, 643 p, 1988.

- ELZEA, J.; MURRAY, H.H. Bentonite. In.: *Industrial Minerals e Rocks*, 6th Edition, D. D. Carr (Editor), Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 125-134, 1994.
- 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.
- JORDAN, J.W. Organophilic Bentonite. I – Swelling in Organic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry*, 53, 294-306, 1949.
- JORDAN, J.W. Organophilic Bentonite. II – Organic Liquid Gels. *The Journal of Physical Chemistry*, 54, 1196-1208, 1950.
- LYKLEMA, J. Adsorption of ionic surfactants on clay minerals and new insights in hydrophobic interactions. *Progress Colloid & Polymer Science*, 95, 91-97, 1994.
- LUCKHAM, P.F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82, 43-92 (1999).
- LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; ARAÚJO NETO, M.A. UBM – União Brasileira de Mineração. In.: *Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil*. Sampaio, J.A.; Luz, A.B. da; Lins, F.A.F. (Editores), CETEM-MCT, 371-376, 2001.
- MACHADO, A.O.D.V.; ARAÚJO, J.M.M. Influência do carbonato de sódio em dispersões de bentonita. In.: *XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Volume 1*. BALTAR, C.A.M.; OLIVEIRA, J.C.S.; BARBOSA, J.P. (Editores). Recife, p. 570-573, 2002.
- MURRAY, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17, 207-221, 2000.
- OLIVEIRA, C.H. *Caracterização Tecnológica De Bentonitas*. Rio de Janeiro: CETEM (RI 2003-022-01). 2003. 55 p.
- PENNER, D.; LAGALY, G. Influence of organic and inorganic salts on the coagulation of montmorillonite dispersions. *Clays and Clay Minerals*, 48, 2, 246-255, 2000.
- QUIRK, J.P.; MARCELJA, S. Application of double-layer theory to the extensive crystalline swelling of Li-montmorillonite. *Langmuir*, 13, 6241-6248, 1997.
- SOUZA SANTOS, P. *Tecnologia das Argilas*. Edgard Blücher, v.1, 340 p, 1975.
- STUMM, W. *Chemistry of the Solid-Water Interface*. John Wiley & Sons, Inc., 428p, 1992.
- TRINDADE, M. H. P. A. Bentonita. In.: *Sumário Mineral 2000*. Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília. p. 31-32, 2000.
- YILDIZ, N.; SARIKAYA, Y.; ÇALIMLI, A. The effect of the electrolyte concentration and pH on the rheological properties of the original and the Na₂CO₃ activated Kütahya bentonite. *Applied Clay Science*, 14, 319-327 (1999).
- XU, S.; BOYD, S.A. Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates. *Langmuir*, 11, 2508-2514, 1995.
- ZHU, L.; LI, Y.; ZHANG, H. Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water. *Environmental Science Technology*, 31, 1407-1410, 1997.

CARACTERIZAÇÃO E BENEFICIAMENTO DA BARITA DE MIGUEL CALMON-BA

Carlos Adolpho Magalhães Baltar, UFPE
Adão Benvindo da Luz, CETEM
Reiner Neumann, CETEM

1. INTRODUÇÃO

O mineral barita é um sulfato de bário ($BaSO_4$) que pode ser encontrado em rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares. A barita pura tem densidade de $4,5 \text{ g/cm}^3$ e contém 58,8% de Ba, sendo a mais importante fonte comercial desse elemento. O produto comercial apresenta teor mais baixo devido à presença de minerais contaminantes como quartzo, calcita, gipsita, anidrita, óxidos de ferro e sulfetos. Com exceção dos sulfetos e dos óxidos de ferro, os demais minerais de ganga contribuem também para a redução do peso específico do concentrado de barita. Os sulfetos podem sofrer oxidação, resultando na formação de sais solúveis que são prejudiciais ao desempenho do fluido.

A barita pode apresentar cores variadas (sendo as mais comuns a branca, a marrom escura e a preta), e dureza entre 2,5 e 3,5 na escala de Mohs (BROBST, 1994). A barita é praticamente insolúvel em água e não reage com os outros componentes do fluido de perfuração. Essa característica permite o uso desse mineral como material quimicamente inerte. Além disso, é um mineral não tóxico e que possui baixa abrasividade (CASTELLI, 1994).

Devido à sua inércia química e densidade elevada, a barita é amplamente utilizada nos fluidos de perfuração de poços de petróleo e gás, com a função de agente modificador de densidade. O controle da densidade do fluido torna-se importante devido à pressão hidrostática requerida na coluna para evitar os “blowouts”, ou seja, a penetração no poço de fluidos (gás, óleo ou água) pressurizados, durante a passagem por rochas permeáveis que poderão ser encontradas durante a perfuração. Possíveis substitutos para a barita, como modificadores de densidade, são hematita, celestita, ilmenita e galena. A maior abrasividade destes minerais, no entanto, determina a preferência pelo uso de barita.

Outras aplicações industriais importantes para a barita incluem a obtenção do elemento Ba e seus compostos químicos (sulfatos, óxidos, peróxido, cloreto, carbonato, sulfeto, titanato, nitrato, silicato e cromato, entre outros) e o uso, como carga, na fabricação de tintas, papel, borracha e plástico. É também utilizado na fabricação de vidros, cerâmicas, vernizes, lonas de freio, impermeabilizantes, revestimentos anti-ácido, isolantes e outros. Em 2001, o consumo aparente (produção + importação – exportação) de barita beneficiada no Brasil ficou em torno de 68 mil toneladas, com predomínio das indústrias química (50%) e petrolífera (35%).

A barita ocorre, freqüentemente, como mineral de ganga em depósitos de chumbo, zinco, prata, fluorita e terras raras. Em algumas ocorrências, o estrôncio pode substituir o bário na estrutura cristalina da barita, devido à similaridade dos raios iônicos existente entre os dois metais no estado bivalente.

A reserva mundial de barita (considerando-se as medidas mais indicadas lavráveis) é de 490 milhões de toneladas. A China (com 30,6% da reserva mundial), os Estados Unidos (21,2%) e a Índia (6,5%) possuem as maiores reservas do mineral. Os maiores produtores mundiais de barita, em 2000 (DNPM, 2001) são a China (3.800.000 t), a Índia (650.000 t) e os Estados Unidos (400.000 t).

2. A BARITA NO BRASIL

O Brasil possui apenas 0,4% das reservas mundiais de barita (DNPM, 2001). As principais ocorrências estão localizadas nos Estados da Bahia, Minas Gerais, Paraná e Goiás (Tabela 1). Apenas as ocorrências da Bahia têm importância econômica. Essas reservas estão distribuídas em doze municípios, sendo as mais importantes as de Aramari, Camamu, Campo Formoso, Ibitiara e Miguel Calmon. As reservas dos outros estados são pequenas e apresentam problemas que inviabilizam seu aproveitamento econômico. Em Minas Gerais, a jazida de Araxá (Complexo Carbonatítico do Barreiro), que representa 99,0% das reservas brasileiras, além do baixo teor de barita, apresenta níveis de radioatividade que interferem na perfilagem gama dos poços de perfuração, muito usada na fase de exploração de petróleo. As reservas de Goiás e do Paraná são pequenas e apresentam dificuldades de beneficiamento (BRAZ, 2002).

Tabela 1 – Distribuição das reservas brasileiras de barita.

ESTADO	QUANTIDADE (t)				
	Medida			Indicada	Inferida
	Minério	Contido, t	Teor, %		
Bahia	2.517.534	1.670.313	66,35	1.674.419	1.058.649
Minas Gerais	48.522.365	8.303.593	17,11	37.570.949	456.263.281
Paraná	173.530	139.124	80,17	131.851	-
Goiás	3.590	2.513	70,00	1.220	-
TOTAL	51.217.019	10.115.543	19,75	39.378.439	457.321.930

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro 2001

O Brasil produz, anualmente, em torno de 55 mil toneladas de concentrado, o que representa aproximadamente 1% da produção mundial. As principais empresas produtoras de barita são: a Química Geral do Nordeste S/A (QGN), controlada pelo Grupo Carbonor/Church & Dwight Co., com unidade industrial instalada em Feira de Santana; Baroid Pigmina Comercial e Industrial Ltda., controlada pela Halliburton Ltda., instalada na Ilha Grande, município de Camamu; e Mamoré Mineração Ltda., controlada pelo Grupo Paranapanema, com jazida em Seabra e unidade de moagem em Maiquinique (DNPM, 2001).

De acordo com o Sumário Mineral Brasileiro (DNPM, 2001), a Bahia é responsável por 96% da produção nacional e por 85% da oferta de produtos beneficiados. Os produtos incluem a barita bruta, barita grau-lama (API - 325 malhas), grau tinta, grau metalúrgico, barita micronizada, barita concentrada e diversos sais de bário.

O depósito de barita de Altamira localiza-se na fazenda homônima, 1 km a sul da vila de Itapura, município de Miguel Calmon, Bahia. A área mineralizada é constituída por quartzitos, biotita-clorita xistos, gnaisses, pegmatitos e anfibolitos. A reserva medida é da ordem de 364.000 t, com teor médio de 85,72% de BaSO₄.

3. ESPECIFICAÇÃO PARA USO NOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Para utilização como agente modificador de densidade de fluidos usados na perfuração de poços de petróleo, a barita deve atender às especificações normalizadas internacionalmente pelo American Petroleum Institute (API) e pela Oil Companies Materials Association (OCMA). No Brasil, as especificações são determinadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e pela PETROBRAS.

Fatores como gradiente de pressão dos poços, profundidade e tempo de perfuração, entre outros, afetam as características das lamas de perfuração e, conseqüentemente, a quantidade de barita necessária. As principais especificações requeridas para a barita como componente dos fluidos de perfuração são relacionadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Especificações requeridas para uso da barita como componente dos fluidos de perfuração de poços de petróleo.

ESPECIFICAÇÕES	
teor em BaSO ₄	≥ 92%
peso específico mínimo	≥ 4,2 kg/m ³
metais alcalinos terrosos solúveis	≤ 250 mg/kg
carbonatos	≤ 3000 mg/L
sulfetos	≤ 50 mg/L
óxidos de ferro	≤ 5%
granulometria acima de 75 µm	abaixo de 75 µm ≤ 3%
abaixo de 44 µm	≥ 90%
abaixo de 6 µm	≤ 30%
viscosidade	≤ 60 cP

Fontes: [CASTELLI, 1994; BROBST, 1994; VÉRAS, 2001]:

4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

A composição química da barita é apresentada na Tabela 3. A análise foi realizada por fluorescência de raios X, em pastilhas fundidas com tetraborato de lítio.

Tabela 3 - Composição química da amostra representativa da barita de Miguel Calmon.

COMPOSTO	TEOR (% em massa)	COMPOSTO	TEOR (% em massa)
BaSO ₄	86,6	K ₂ O	0,04
SrO	0,67	MgO	< 0,10
Al ₂ O ₃	0,36	Na ₂ O	< 0,10
Fe ₂ O ₃ (total)	0,4	SiO ₂	11,4
CaO	0,04	P.F.	0,0
		TOTAL	99,51

Observa-se que o teor de barita é bastante elevado, e que o contaminante principal é a sílica. A ausência de perda ao fogo é questionável, pois indica ausência de carbonatos e minerais hidratados (anfíbolios, micas, caulinitas), estes dois últimos raros, porém observados na amostra. Assim, foi realizada uma análise termogravimétrica e termogravimétrica. A perda de massa entre 200 e 1000°C foi de 0,9%, e a análise termogravimétrica e a sua primeira derivada estão reproduzidas na Figura 1.

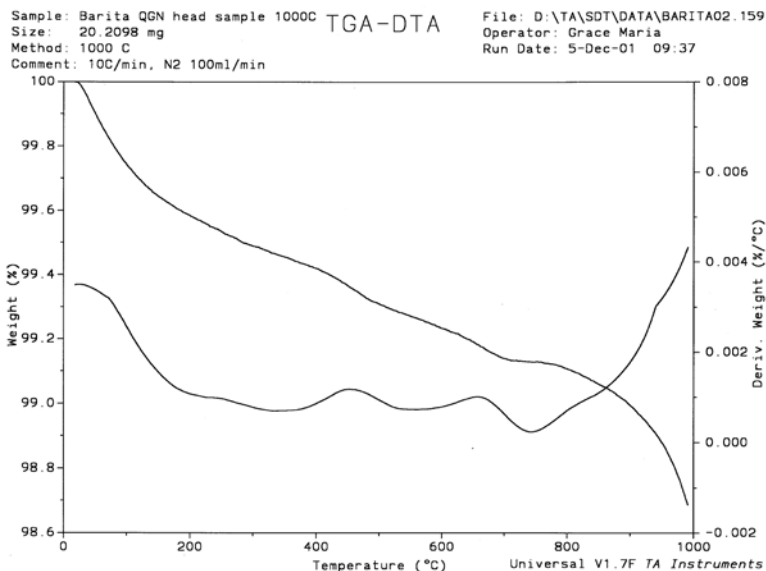


Figura 1 – Análise termogravimétrica (TG) da barita, e primeira derivada da perda de massa com a temperatura.

A composição mineralógica da amostra é, basicamente, barita, quartzo, feldspato rico em bário, e, eventualmente, alguns óxidos/hidróxidos de ferro, caulinita e mica. Óxidos/hidróxidos de Fe e caulinita são raros, e a sua perda de água sequer é detectada na análise termogravimétrica. A mineralogia independe da classe granulométrica estudada. A imagem da Figura 2 apresenta uma visão geral do minério, com a barita predominante e alguns minerais de ganga, obtida em microscópio eletrônico de varredura (MEV), detetor de elétrons retro-espalhados (BSD), acoplado a sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS).

Barita é o mineral que predomina largamente no minério. A análise semiquantitativa de EDS de diversos pontos revela uma composição com poucas variações, muito próxima à estequiométrica, como pode ser verificado na Tabela 4. Apesar de conter quase 1% de SrO, certamente pela substituição de Ba por Sr, determinou-se que a sua fórmula estrutural média é $BaSO_{4,1}$, com base em 1 enxofre.

A barita escura proveniente da mina em Miguel Calmon contém 86,6% de $BaSO_4$. O quartzo (11,4%) é o principal mineral de ganga, o único realmente importante, ocorrendo com muita frequência intercrescido e como inclusões na barita. Outros contaminantes são subordinados.

Além de barita e quartzo, o minério é composto por feldspatos (potássico, hialofânio e rara celsiana), biotita, caulinita e óxidos/hidróxidos de ferro raros. A Tabela 5 apresenta a composição mineralógica quantitativa do minério, calculada a partir de sua análise química (Tabela 4) e das composições dos minerais.

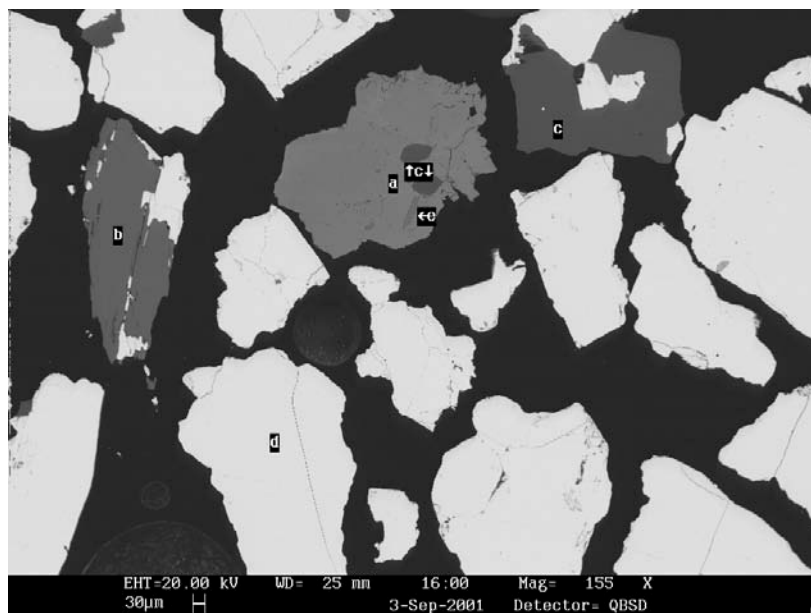


Figura 2 - Imagem do minério de barita, onde (a) – feldspato rico em bário, (b) e (e) – mica (provável biotita), (c) – quartzo e (d) – barita. MEV/BSD.

Tabela 4 – Composição química média, e valores mínimo e máximo analisados em 4 grãos de barita (% em massa). MEV/EDS.

COMPOSTO	MÉDIA	VARIAÇÃO
Al ₂ O ₃	0,10	0,0 a 0,2
SiO ₂	0,17	0,1 a 0,3
SO ₃	33,46	33,3 a 33,6
SrO	0,94	0,8 a 1,0
BaO	65,33	65,0 a 65,5

Tabela 5 – Composição mineralógica do minério de barita escura de Miguel Calmon (% massa).

MINERAL	TEOR (% em massa)
barita	87,3
quartzo	10,6
hialofânio	1,6
Óxidos e hidróxidos de ferro	0,4

O feldspato é uma impureza acessória, de importância secundária no minério, mas, como geralmente contém bário, merece uma análise um pouco mais detalhada, já que é carreador do elemento que controla a eficiência do processamento do minério, o que poderia gerar conclusões equivocadas. Além de feldspato potássico, foram identificados dois tipos de feldspato com bário: hialofânio e celsiana. No hialofânio, o feldspato mais comum identificado neste minério, ocorre uma substituição parcial de potássio pelo bário. O hialofânio apresentou teor médio de 17,6% em BaO. Celsiana, por sua vez, apresentou teor médio de 38,4% em BaO. Os resultados foram obtidos através de 3 análises pontuais em MEV/EDS (NEUMANN *et al.*, 2002).

A imagem da Figura 3 mostra um grão de hialofânio, e a da Figura 4 um intercrescimento de hialofânio, quartzo e barita com celsiana, um feldspato onde o bário predomina largamente entre os elementos alcalinos ou alcalinos terrosos, e que não é comum no minério de Miguel Calmon.

O teor de barita é superior ao de $BaSO_4$, pois o mineral incorpora até 1% de SrO . O feldspato predominante hialofânio, por outro lado, contém 17,6% de BaO , mas como a quantidade deste mineral no minério analisado é baixa, a perda do elemento em carreadores além da barita é reduzida. Seguindo este raciocínio, a celsiana, que contém teores bem mais elevados de BaO , mas está presente como traço, seqüestra uma quantidade desprezível do elemento.

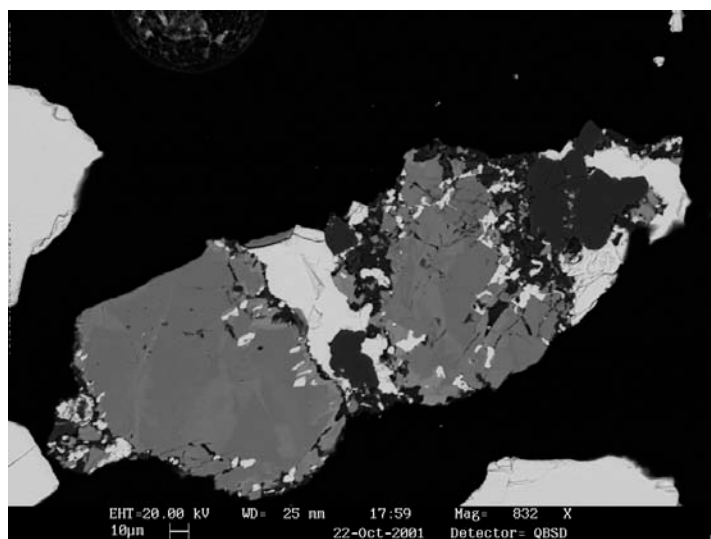


Figura 3 – Grão de feldspato potássico, com porções de cinza mais claro de hialofânio, intercrescido e com inclusões de barita (branca). MEV/BSD.

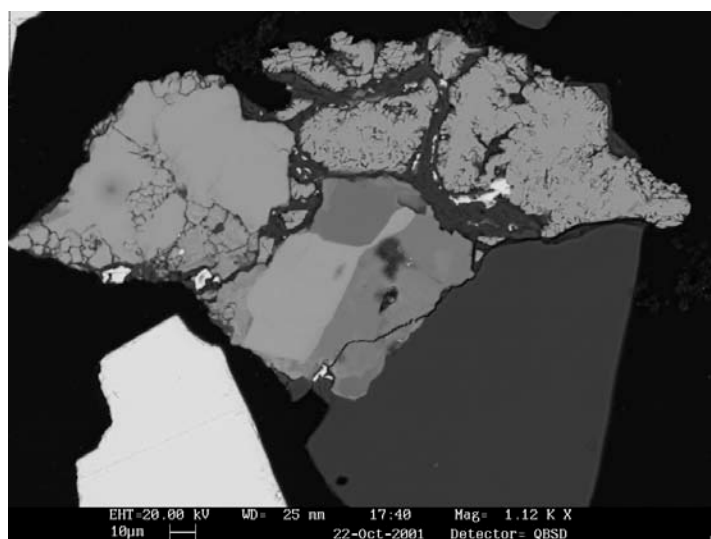


Figura 4 – Celsiana (cinza claro) intercrescido com quartzo (cinza escuro) e hialofânio (cinza intermediária), e com inclusões de barita (branca). MEV/BSD.

O espectro de liberação da barita de sua ganga foi determinado por análise de imagens digitais, processada em software MMIA™ e com conversão esterológica calculada pelo

software Stereosoft™. Observa-se que a liberação da barita em relação à sua ganga, essencialmente quartzo, não é completa até 53 μm , como pode ser observado no gráfico da Figura 5, apesar do alto teor de partida do minério, com quase 90% de barita. A ganga torna-se bem liberada a partir de 208 μm , mas predominam, entre as partículas ricas, aquelas que contêm entre 0 e 10% (vol) de ganga.

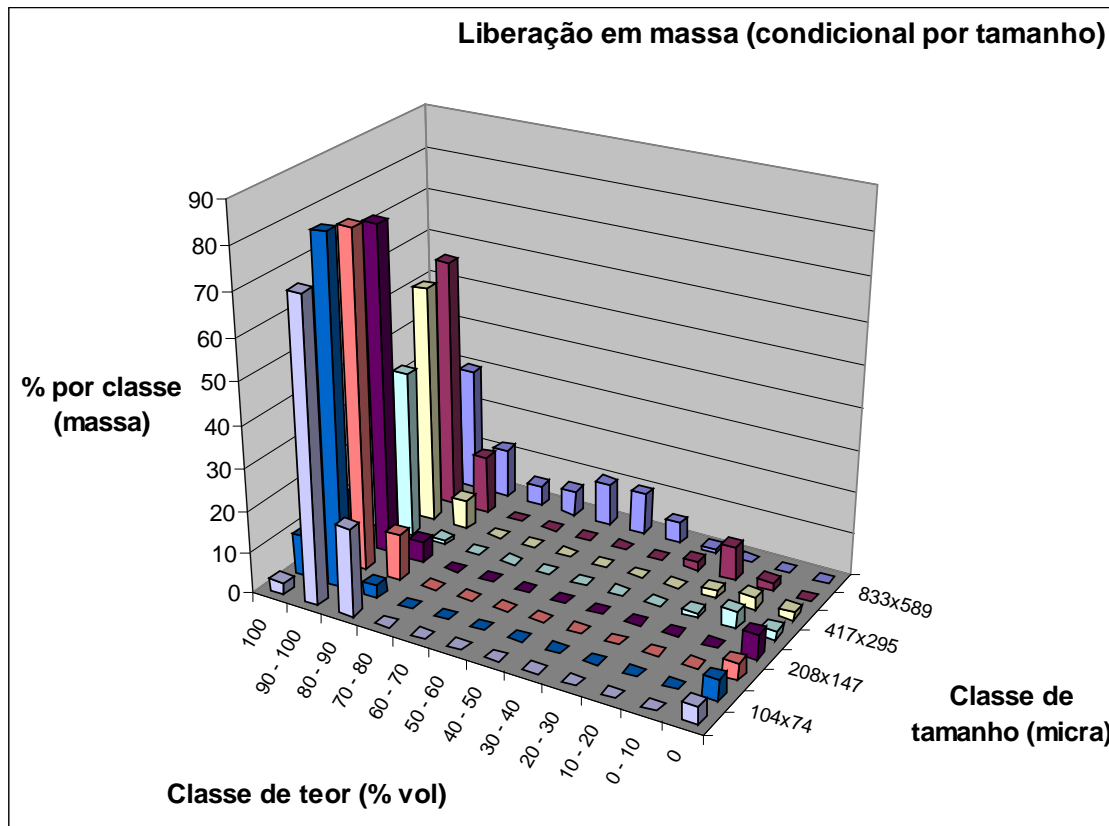


Figura 5 - Liberação em massa, condicional por tamanho, do minério de barita de Miguel Calmon.

A partir de 208 μm , a distribuição de composição das partículas varia muito pouco, e torna-se pior na classe mais fina analisada, de 53 a 74 μm . Esta peculiaridade do minério de barita de Miguel Calmon, em termos de liberação, deve-se a finas inclusões de quartzo na barita, cuja importância aumenta com a diminuição do tamanho das partículas, e conseqüentemente com a necessidade de maiores ampliações para gerar as imagens. É possível que a pior liberação nas frações mais finas indique uma tendência de liberação das inclusões em tamanhos de partícula menores, mas em termos de processamento de minério isto seria inócuo. As imagens da Figura 6 referem-se às frações 589 a 833 μm (esquerda) e 53 a 74 μm (direita). Observa-se uma grande variação de composição das partículas grossas, que obviamente se reflete na má liberação aferida para a classe de tamanho e representada no gráfico da Figura 5. Na conversão para 3 dimensões, esta impressão visual de má liberação em 2 dimensões se potencializa. Por outro lado, nas partículas finas a liberação é consideravelmente melhor, mas são observadas ainda inclusões, notadamente de quartzo na barita, justamente a causa da não-liberação.

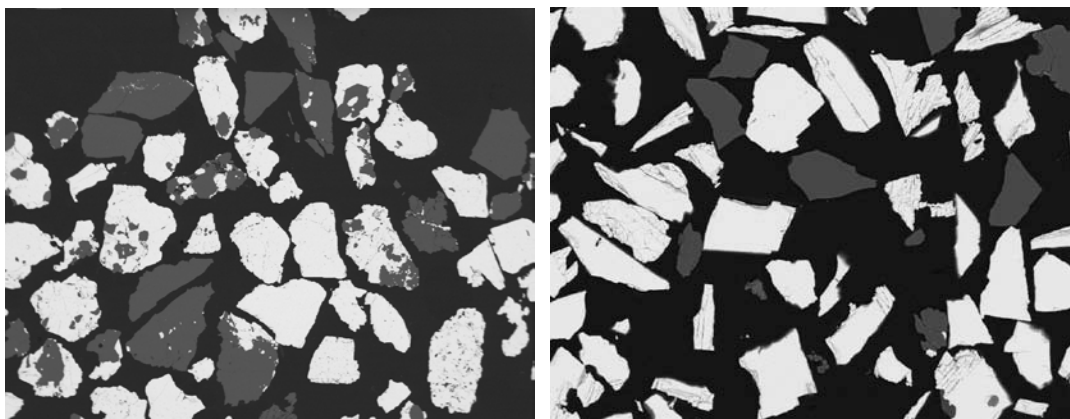


Figura 6 - Imagens de diferentes classes de tamanho da barita: frações 589 a 833 μm (esquerda) e 53 a 74 μm (direita), mostrando a relação entre o quartzo (mais escuro) e a barita (mais clara). MEV/BSD.

5. BENEFICIAMENTO DA BARITA

No Brasil, a produção de barita tem sido tradicionalmente obtida por lavra seletiva e catação manual de blocos de alto teor, que são escolhidos em função da aplicação industrial (fluido de perfuração, indústria química, cerâmica etc.). No entanto, o processo de flotação está sendo introduzido visando um melhor aproveitamento do minério. O quartzo apresenta-se como principal mineral de ganga.

A seletividade barita-quartzo é conseguida com facilidade usando-se ácidos carboxílicos ou os seus sais ou sulfato de sódio dodecil (HOLYSZ e CHIBOWSKI, 1992). Esses coletores adsorvem-se seletivamente na superfície da barita conferindo-lhe a hidrofobicidade necessária à flotação.

As dificuldades surgem nas frações granulométricas mais finas do minério (SHOUCI e ZONGFU, 1988). Os finos apresentam diversos problemas num processo de flotação. Os principais estão relacionados à pequena massa, elevada superfície específica e alta energia superficial (CHANDER, 1978; WARREN, 1984). As partículas finas têm: (a) pequeno volume – característica que diminui a probabilidade de colisão com as bolhas de ar e (b) pequena quantidade de movimento – por isso têm dificuldade para superar a barreira energética para o contato e adesão à bolha de ar. Esse fato quase sempre é refletido em uma baixa eficiência na separação dos finos na flotação convencional.

Diversas técnicas alternativas têm sido estudadas visando minimizar os problemas inerentes à concentração dos finos: flotação em coluna, flotação por ar dissolvido, eletroflotação, floculação seletiva, flotação carreadora e agregação seletiva hidrofóbica, entre outras (SASTRY, 1978; KOH e WARREN, 1979; SCHULZE, 1993; ROSA *et al.*, 1998).

A agregação seletiva hidrofóbica ("*shear-flocculation*") foi inicialmente proposta por WARREN (1975). A técnica baseia-se em um processo que envolve três etapas: (1) hidrofobização seletiva, (2) agregação hidrofóbica e (3) separação, geralmente por flotação, peneiramento ou sedimentação (JARRETT e WARREN, 1977).

A amostra proveniente de Miguel Calmon-BA apresentou uma densidade de $4,3 \text{ g/cm}^3$. A distribuição granulométrica da amostra, após uma etapa de cominuição realizada no laboratório, é apresentada na Figura 7. A amostra tem granulometria média de $9,1 \mu\text{m}$, e uma área superficial, calculada dos equivalentes esféricos da distribuição de tamanho de partícula, de $1,49 \text{ m}^2/\text{g}$.

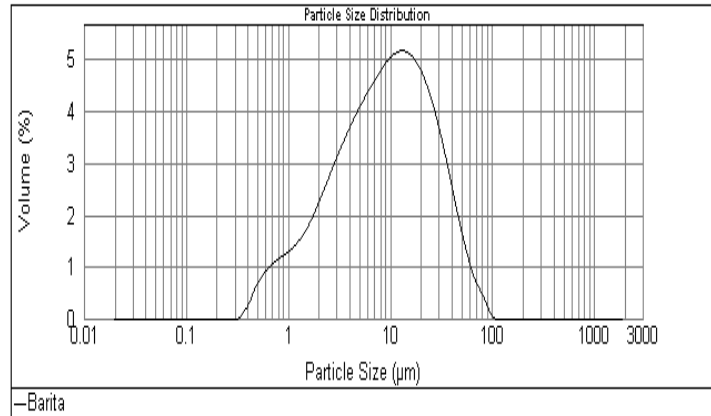


Figura 7 – Distribuição granulométrica da amostra de barita, equivalente esférico, obtida em granulômetro a laser MALVERN Mastersizer 2000, módulo Hidro 2000MU.

A Figura 8 mostra as curvas potenciométricas para a barita antes e depois do condicionamento com o surfatante. O potencial zeta assume valores mais negativos após o contato da barita com o coletor, o que evidencia a adsorção do oleato na superfície do mineral. A adsorção resulta na formação de oleato de bário na superfície, composto de solubilidade extremamente baixa (DOBIÁS, 1993), proporcionando a hidrofobização das partículas.

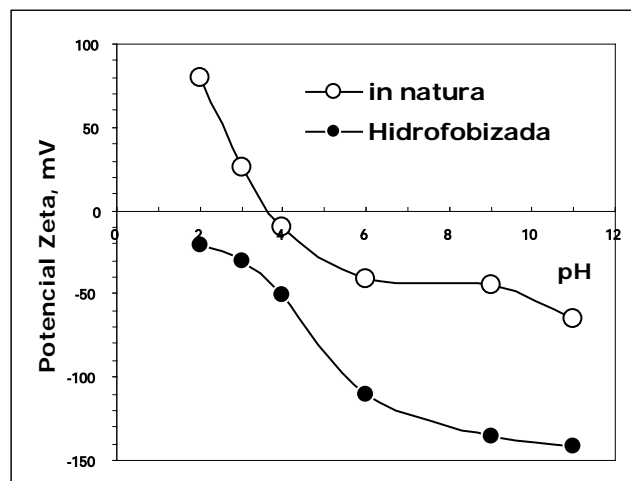


Figura 8 – Variação do potencial zeta da barita, em função do pH, para a amostra “in natura” e após contato com uma solução de oleato de sódio em concentração de 100 g/t .

Partículas hidrofobizadas de barita agregam-se sob forte agitação. Os resultados apresentados na Figura 9 mostram um deslocamento, para tamanhos de partícula maiores, da curva do passante acumulado da amostra, após o condicionamento com o

coletor sob agitação intensa. A barita hidrofobizada, após o condicionamento à alta velocidade, apresentou um diâmetro médio de 88,6 μm , o que representa um aumento de 9,7 vezes em relação ao tamanho original (Figura 7). Em pH 6,8, a barita hidrofobizada apresenta um potencial zeta de cerca de -120 mV (Figura 8). A nuvem eletrônica correspondente a esse valor de potencial impediria a aproximação e, conseqüente, agregação das partículas por forças de van der Waals. A agregação, refletida no aumento do tamanho (Figura 9), só pode ser atribuída a interações hidrofóbicas (BALTAR e ALMEIDA, 2002).

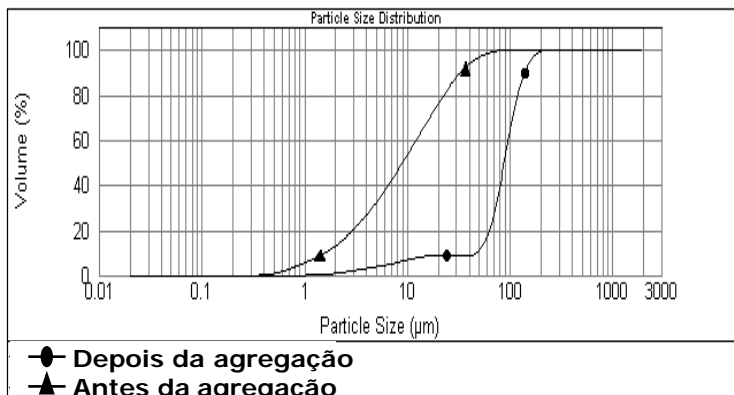


Figura 9 – Curvas de distribuição de tamanho de partículas, passante acumulado, mostrando a influência da agregação hidrofóbica na granulometria da amostra. O deslocamento da curva para tamanhos maiores, após agitação intensa, reflete a aglutinação das partículas de barita.

A Figura 10 apresenta os resultados obtidos na flotação da barita nas duas situações: flotação antecedida, ou não, da agitação intensa. A curva dos resultados da flotação antecedida de agregação hidrofóbica apresenta um maior coeficiente angular no início do processo, acusando um aumento na velocidade de flotação, motivado pela formação do agregado e, conseqüentemente, pela maior probabilidade de colisão com as bolhas de ar. Com o condicionamento intensamente agitado, a recuperação final da barita na flotação subiu de 65,8% para 84,2%, um ganho da ordem de 28%.

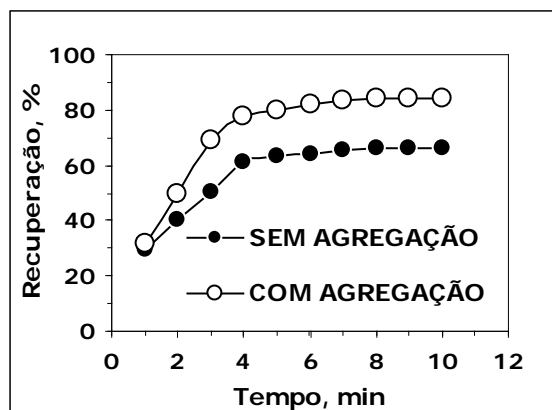


Figura 10 – Recuperação da barita em função do tempo de flotação, com e sem agregação hidrofóbica prévia. Testes realizados com 100 g/t de oleato de sódio, em pH natural (6,8) e com 20% de sólidos na polpa.

A eficiência da flotação cresce com o nível de hidrofobização da superfície mineral. A adsorção do coletor ocorre através da formação do oleato de bário na superfície da barita. A formação desse composto químico exige um determinado tempo de condicionamento para a reação. Os resultados apresentados na Figura 11 mostram que a recuperação da barita na flotação cresceu de cerca de 62% para 84% quando o tempo de condicionamento aumentou de 1 para 5 minutos.

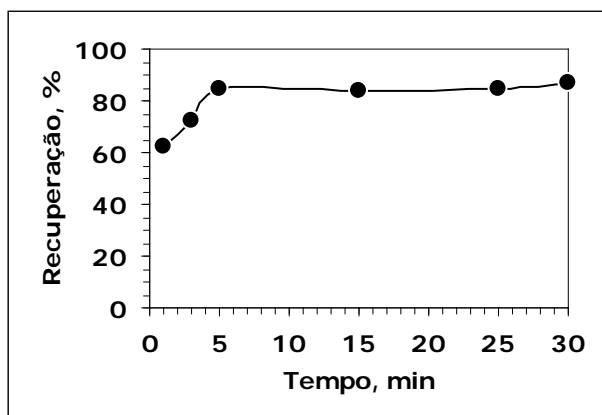


Figura 11 – Influência do tempo de condicionamento do coletor na recuperação da barita por flotação antecedida de agregação hidrofóbica. Testes realizados com 100 g/t de coletor, em pH natural (6,8) e 20% de sólidos durante a agitação intensiva.

6. BIBLIOGRAFIA REFERENCIADA

- BALTAR, C.A.M.; ALMEIDA, A.B.L.de. Influência de uma agregação hidrofóbica prévia na flotação de finos de barita. In.: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Baltar, C.A.M.B.; Oliveira, J.C.S.; Barbosa, J.P. (Editores). Volume 1, p. 595-602. Recife, 2002.
- BROBST, D.A. Barium Minerals. In.: Industrial Minerals e Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Editor), Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 125-134, 1994.
- BRAZ, E. Análise da adequação do mercado produtor de barita e de bentonita para perfuração de poços de petróleo. In.: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Volume 2. BALTAR, C.A.M.; OLIVEIRA, J.C.S.; BARBOSA, J.P. (Editores). Recife, p. 10-17, 2002.
- CASTELLI, A.V. Well drilling materials. In.: Industrial Minerals e Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Editor), Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 1113-1118, 1994.
- CHANDER, S. Recent developments in floatability of fines particles – a review. Transactions of the Indian Institute of Metals. 31,1, 12-19, 1978.
- DNPM – Departamento Nacional da Produção Mineral. Sumário Mineral Brasileiro, Brasília, 2001.
- DOBIÁS, B. Surfactant adsorption and dispersion stability in mineral flotation. In.: Coagulation and Flocculation – Theory and Application. Dobiás, B. (editor), Marcel Dekker, Inc. Chapter 12, 539-625, 1993.
- HOLYSZ, L.; CHIBOWSKI, E. Surface free energy components and flotability of barite precovered with sodium dodecyl sulfate. Langmuir, 8, 303-308, 1992.

- JARRETT, R.G; WARREN, L.J. Shear-Flocculation in mixtures of scheelite and garnet. Proc. Australasian Institute Min. Metall. 262, 57-65, 1977.
- KOH, P.T.L.; WARREN, L.J. Flotation of an ultrafine scheelite ore and the effect of shear-flocculation. Proceedings of International Mineral Processing Congress, 13th, Warsaw, 263-293, 1979.
- NEUMANN, R.; MENEZES, R.O.G. de; ALCOVER NETO, A. Caracterização tecnológica da barita de Miguel Calmon, BA. In.: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Baltar, C.A.M.B.; Oliveira, J.C.S.; Barbosa, J.P. (Editores). Volume 1, p. 686-693. Recife, 2002.
- ROSA, J.J. da; RODRIGUES, R.T.; RUBIO, J. Condicionamento em alta intensidade para aumentar a recuperação de finos de minério por flotação. In.: XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Águas de São Pedro, 521-542, 1998.
- SASTRY, K.V.S. Flotation of mineral fines. In.: Beneficiation of Mineral Fines Problems and Research Needs. Somasundaran, P.; Arbiter, N. (editors), 24, 283-290, 1978.
- SCHULZE, H.J. Flotation as a heterocoagulation process: Possibilities of calculating the probability of flotation. In.: Coagulation and Flocculation. Dobiás, B. (Editor), 7, 321-353, 1993.
- SHOUCI, L.; ZONGFU, D. Separation of ultrafine mineral particles by hydrophobic aggregation methods. In.: Production and Processing of Fine Particles, Plumpton (ed.). Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 317-327, 1988.
- WARREN, L.J. Shear-flocculation of ultrafine scheelite in sodium oleate solutions. Journal of Colloid Interface Science, 50, 307-318, 1975.
- VÉRAS, A.M. Barita. In.: Balanço Mineral Brasileiro. DNPM – Departamento Nacional da Produção Mineral. Brasília, 2001.

CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO DE VERMICULITAS PARA FLUÍDOS DE PERFURAÇÃO DE PETRÓLEO

Elbert Valdiviezo Viera, UFCG

1. INTRODUÇÃO

A vermiculita é um mineral semelhante às micas (filossilicatos), constituída de silício, alumínio, magnésio, ferro e água, em proporções variáveis. Este mineral apresenta clivagem basal paralela e ocorre em placas constituídas por finíssimas lamínulas superpostas com espessuras em torno de 9,3 Å (Angstroms). Para ser atingida uma espessura de 1 mm, são necessárias mais de 1 milhão dessas placas. O espaçamento entre as lamínulas é variável e, na maioria das vezes, depende da natureza e tipo de moléculas localizadas na região de separação entre elas. No estado natural, os espaços interlamelares ocupados por água são da ordem de 14,2 Å. Essa água interlamelar não está submetida a ligações fortes, podendo ser quase ou totalmente removida através de aquecimento moderado. Quando há total remoção da água, o espaçamento se retrai para cerca de 9,3 Å, que corresponde à espessura de uma lamínula.

Uma propriedade interessante da vermiculita é a sua excelente capacidade de troca iônica. Este comportamento deve-se a que suas lamínulas individuais são constituídas por duas placas ligadas a uma placa central composta de íons divalentes positivos como Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+ . As ligações desses íons presentes no espaço, entre as lamínulas, são relativamente fracas, permitindo que os mesmos sejam removidos e substituídos estequiometricamente, sem alteração da estrutura das lamínulas.

A vermiculita possui uma célula unitária do tipo 2:1, constituída por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica entre elas. As folhas tetraédricas são compostas por tetraedros de silício (SiO_4), onde ocasionalmente o silício pode ser substituído isomorficamente pelo alumínio. As folhas octaédricas são formadas de átomos de alumínio, oxigênio e hidrogênio, compondo $Al(OH)$, onde o alumínio pode ser substituído por magnésio, ferro, ou por outros elementos. As camadas TOT (tetraedro-octaedro-tetraedro) são separadas por duas ou mais camadas de moléculas de água arranjadas em um formato ou estrutura hexagonal, onde os cátions trocáveis, principalmente o magnésio, e também o cálcio e o sódio, encontram-se localizados entre as folhas de moléculas de água (ROSENBERG, 1969; PARENTE e OLIVEIRA, 1986; SANTOS E NAVAJAS, 1981; VALDIVIEZO et al, 2002).

A estrutura cristalina da vermiculita, e as cargas envolvidas nela, encontram-se desbalanceadas, principalmente por substituições isomórficas nas camadas tetraédricas do Si^{4+} pelo Al^{3+} . Essas substituições podem ser parcialmente compensadas por outras substituições; porém, existe um excesso de cargas negativas, ou seja há uma deficiência de cargas positivas, as quais conduziriam a manter a eletroneutralidade do sistema. Esta deficiência de cargas é compensada pelos cátions trocáveis, que conforme foi colocado anteriormente, são o magnésio, o cálcio, o alumínio e o sódio (ASSUNÇÃO, 1985).

A principal característica que a diferencia de outras micas, como a moscovita, é que quando as placas de vermiculita são submetidas a temperaturas acima de 900 °C, a água de hidratação contida entre as suas milhares de lâminas se transforma em vapor,

expulsando-a de modo irreversível, constituindo flocos. A esfoliação ou piroexpansão ocorre na direção perpendicular ao plano basal e provoca um aumento de até 30 vezes o volume inicial. Esses flocos, denominados de vermiculita esfoliada ou expandida, apresentam uma elevada área superficial específica e pequena massa, em comparação à vermiculita natural. Esta propriedade especial concede ao mineral uma grande importância industrial, em decorrência da diversidade de aplicações, seja como isolante térmico e acústico, na purificação de águas residuais ricas em sais dissolvidos e na remoção de camadas poluentes de petróleo na superfície de águas oceânicas, entre muitas outras.

O processamento da vermiculita pode ser efetuado através de dois métodos, que são: (a) via seca; e (b) via úmida ou combinação úmida/seca. No caso de processamento a seco, o minério é previamente submetido a secagem. Em regiões de baixos índices pluviométricos pode ser realizada em pátios, com o calor do sol. Em lugares onde os índices de pluviometria são altos, o minério deve ser primeiramente seco em secadores rotatórios. Por outro lado, quando o minério está associado a argilas, o processamento a úmido é aconselhável (Castro, 1996).

Em geral, a concentração de vermiculita visa a obtenção de produtos classificados, conforme citados mais adiante, limitando ao máximo o conteúdo de impurezas não expansíveis. Com isso, melhora-se o rendimento dos fornos expansores. No processo a seco utilizam-se com bastante frequência peneiras convencionais para as granulometrias grosseiras e peneiras especiais para as granulometrias finas.

A operação de moagem normalmente é feita em moinhos de impacto, que produzem a separação das placas de maior espessura, evitando a cominuição excessiva do produto. É importante ressaltar que os processos de lavra e de beneficiamento devem manter a granulometria com o mínimo de alterações possíveis, já que o valor do concentrado decresce com o decréscimo da granulometria. A primeira etapa de concentração separa os pós, que correspondem a maior parte da massa que alimenta a usina. A seguir, se classifica o minério, em 4 ou 5 faixas granulométricas, para finalmente cada uma dessas faixas serem separadas por gravimetria em um separador pneumático. Estes nada mais são do que um túnel de vento, no qual as partículas são separadas em função de sua densidade. A separação ocorre pelas diferentes trajetórias das partículas quando submetidas à corrente de ar. As placas de vermiculita são arrastadas e depositadas em coletores de produto; enquanto que as pedras ou partículas esféricas são depositadas em coletores de rejeito (Castro, 1996).

Os processos em via úmida ou úmida/seca variam em função dos seguintes fatores: (a) do tipo de jazida; (b) da composição do minério; (c) da disponibilidade de água; (d) da quantidade de reservas; e (e) capacidade da usina de beneficiamento. O minério associado a minerais argilosos, deve ser primeiro deslamado em classificadores helicoidais, e separados da ganga por gravimetria utilizando-se espirais, mesas vibratórias ou ainda jiques. Os produtos devem ainda por razões de economia de energia serem submetidos a desaguamento e em seguida a secagem em secadores rotatórios. Nestes últimos, a temperatura do ar não deve ser superior a 200 °C, sob risco de produzir pré-expansão da vermiculita. Os produtos secos devem ser separados em faixas granulométricas através de peneiras e concentrado em classificadores pneumáticos (Castro, 1996).

A vermiculita tem uma vasta aplicação industrial, após a sua expansão térmica. No processo de esfoliação térmica da vermiculita, a água interlamelar é expulsa de forma irreversível, gerando um considerável aumento do volume, em relação ao

volume original. Esta propriedade tem sido decisiva para a grande quantidade de aplicações na indústria e tem sido um fator na determinação da qualidade do minério e dos produtos finais (concentrados), ao ponto de ser objeto de padronização por diversas entidades como a ASTM, a ABNT e a *The Vermiculite Association* (Castro, 1996). Entre as propriedades utilizadas para se avaliar a qualidade dos concentrados encontram-se a granulometria, densidade, massa específica aparente (*m.e.a*), teor de vermiculita (%), condutividade térmica, temperatura de amolecimento e umidade, entre outras.

O presente estudo visou a obtenção de subsídios tecnológicos referentes aos minérios de vermiculita de Queimada Nova e de Santa Luzia, localizados nos estados do Piauí e Paraíba, respectivamente, em relação à composição mineralógica e química, concentração e esfoliação térmica, os quais são de grande importância para aproveitamento industrial e, principalmente, para aplicações em fluídos de perfuração de poços de petróleo.

2. VERMICULITA NO BRASIL

No Brasil, os principais depósitos de vermiculita situam-se nos estados de Goiás, Bahia, Piauí, Paraíba e Paraná. Ocorrências são citadas, no Anuário Mineral Brasileiro de 2001, nos estados de Minas Gerais, Ceará, Maranhão, São Paulo e Rio de Janeiro, fazendo um total de 17,7 milhões de toneladas de reservas medidas, indicadas e inferidas do mineral. Os dados estatísticos sobre reservas e produção mundial indicaram que no Brasil, as reservas correspondem a 8,13% do total e a produção brasileira em 2000 participou com 4,08% do total produzido, concedendo ao país o quarto lugar na produção global de concentrado de vermiculita. Quatro empresas foram responsáveis por essa produção: (a) *Eucatex Mineração do Nordeste S.A.*, que opera no estado do Piauí, responde por 57,0%; (b) *Mamoré Mineração* e (c) *Minertec Mineração e Comércio Ltda.*, ambas em Goiás; e (d) *Mineração Phoenix*, na Bahia, produziram o restante.

No ano 2000, a *Eucatex* produziu 14.107 toneladas de concentrado de vermiculita, sendo a maior parte destinada ao mercado interno, cerca do 76% do material produzido. Atualmente, a maioria de aplicações da vermiculita esfoliada está direcionada tradicionalmente para a construção civil e setor industrial. Porém, aplicações na agricultura e especialmente na horticultura, vêm ganhando espaço e já ocupam uma posição de destaque, principalmente, no cenário internacional.

Dados estatísticos fornecidos pela *Eucatex Mineração do Nordeste S.A.*, com base no Relatório Anual de Lavra, mostraram que em 2001, a produção de concentrados de vermiculita foram de: (a) Prêmio 0 t; (b) Grande 117 t; (c) Médio 1.754 t; (d) Fino 4.157 t; (e) SuperFino 8.542 t; e (f) MicroFino 0 t. No caso da União Brasileira de Mineração, que opera no município de Santa Luzia, estado da Paraíba, produziu três tipos de concentrados: Médio, Fino e SuperFino. A quantidade de rejeitos gerados pela usina da *Eucatex* nos últimos anos foi de: (a) 100.500 t (1999); (b) 93.853 t (2000); e (c) 97.133 t (2001). Ao longo de 10 anos de atividades a usina produziu em torno de 1 milhão de toneladas.

Embora, para os próximos anos, há bastante incerteza quanto à evolução do mercado mundial de vermiculita, propiciados, entre outros fatores, pelo: (a) crescimento de sua substituição por outros materiais ou minerais; (b) contaminação com asbestos (tremolita); (c) decréscimo cada vez mais acentuado das frações nobres, denominadas no mercado de Prêmio (8-16 mm), Grande (4-8 mm) e Médio (2-4 mm); e (d) aumento das frações finas, denominadas de Fina (1-2 mm), SuperFina (0,5-1 mm) e

MicroFina (0,3-0,5 mm), as quais apresentam preços relativamente inferiores. No mercado internacional, o concentrado de vermiculita "Grande" é cotado ao preço de US\$ 220,00 a 225,00 por tonelada. Enquanto que, o concentrado "SuperFino" é cotado de US\$ 70 a 80 por tonelada.

3. ESPECIFICAÇÕES PARA USO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

Existe grande variedade de minerais industriais são usados para reduzir as perdas de circulação de fluídos em poços de petróleo. Entres esses, podem ser citados mica, diatomita, perlita e vermiculita, os quais têm a função de selar cavidades e fisuras da formação que está sendo perfurada. A mica é o mineral mais comumente usado para diminuir as perdas de circulação de fluído. A bentonita e as argilas organofílicas podem também auxiliar quando ocorrem perdas de fluídos do poço para a formação. A Tabela 1 apresenta uma lista dos principais minerais industriais usados contra as perdas de circulação de fluído, forma de dosagem e especificações.

Tabela 1 - Minerais industriais usados para diminuir as perdas de circulação de fluído.

Mineral	Forma de dosagem	Especificações
Diatomita	Pó	Nenhuma
Mica	Placas	Moscovita: 90% mín. Grosseira: espessura 100 microns máx. Granulometria: (-1,0+3,3) mm. Fina: espessura 50 microns máx. Granulometria: (-0,25+0,83) mm.
Perlita	Pó	Nenhuma
Asbestos	Fibras	Não é muito usado devido aos riscos à saúde durante o manuseio.
Vermiculita	Placas	Nenhuma

Ref.: *American Petroleum Institute Specifications*, 1991.

4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

As amostras de vermiculita foram submetidas a análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG), fluorescência de raios-X (FRX) e capacidade de troca catiônica (CTC). As amostras, em placas, foram obtidas através de catação manual da fração granulométrica entre 4 e 8 mm, obtida por peneiramento a úmido do minério (r.o.m) britado a uma granulometria abaixo de 5 mm.

As análises por Difração de Raios-X (DRX) foram efetuadas com amostras cominuidas a uma granulometria abaixo de 0,074 mm, em um difratômetro da marca Siemens, empregando-se o método qualitativo do pó. Os minerais identificados qualitativamente através de difração de raios-X nos minérios de vermiculita de Queimada Nova e Santa Luzia, encontram-se apresentados nas Tabelas 2 e 3, respectivamente. Nessas tabelas, o número de asteriscos representa a proporção do mineral, sendo que para a espécie predominante (****), quando o mineral é acessório (**), apenas em pequena proporção (*).

Tabela 2 - Minerais identificados qualitativamente por DRX em cada uma das frações granulométricas selecionadas do minério de Queimada Nova-PI.

MINERAL	FAIXA GRANULOMÉTRICA, mm					
	-1,168+0,833	-0,833+0,500	-0,295+0,208	-0,147+0,104	-0,104+0,074	-0,074
Vermiculita	n.a	****	****	****	****	****
Hidrobiotita	n.a	*	**	**	**	**
Augita	n.a	**				
Enstatita	n.a		**	*	*	
Diopsídio	n.a		**	*	*	
Tremolita	n.a	*	*	**	*	**
Calcita	n.a	*	*	*		*
Siderita	n.a	*	*	*	*	*
Dolomita	n.a					*
Microclínio	n.a		*	*		
Albita	n.a					*
Caolinita	n.a				*	*
Montmorillonita	n.a				*	*

n.a: faixa granulométrica não analisada

Os resultados das análises como o minério do Piauí mostraram que: entre os filossilicatos, a vermiculita foi identificada como o mineral predominante, seguida da hidrobiotita, e pequenas proporções de caolinita e montmorillonita; entre os piroxênios foram identificados augita, diopsídio e enstatita; ientre os anfibólios, a tremolita; entre os feldspatos, microclínio e albita; e, entre os carbonatos, calcita, dolomita e siderita.

No minério de vermiculita da Paraíba foram identificados os filossilicatos vermiculita, como mineral principal, hidrobiotita, biotita, talco e serpentina; o piroxênio detectado foi o diopsídio; entre os anfibólios, a hornblenda; o feldspato microclínio; e os carbonatos calcita e dolomita. Observaram-se ainda pequenas proporções de óxidos de ferro na forma de goethita.

Tabela 3 - Minerais identificados qualitativamente por DRX em cada uma das frações granulométricas selecionadas do minério de Santa Luzia-PB.

MINERAL	GRANULOMETRIA, mm					
	1,168x0,833	0,833x0,500	0,500x0,295	0,147x0.104	0.104x0,074	-0,074
Vermiculita	****	n.a	****	****	****	****
Hidrobiotita	**	n.a	**	**	**	**
Diopsídio		n.a	*	*		
Hornblenda	***	n.a	**	**	**	**
Calcita	*	n.a		*	*	**
Dolomita	**	n.a	**	**	**	**
Microclínio	*	n.a	**	*		
Serpentina	*	n.a	*	*	*	*
Biotita	*	n.a	*	*	*	*
Talco		n.a	*	*	*	*
Goethita	*	n.a	*			

n.a: faixa granulométrica não analisada

Os difratogramas obtidos com amostras de concentrados de vermiculita-PI e vermiculita-PB são apresentados nas Figuras 1 e 2, respectivamente. As amostras estudadas foram obtidas a partir de produtos comerciais processados na usina de beneficiamento.

Eucatex, Amostra 36

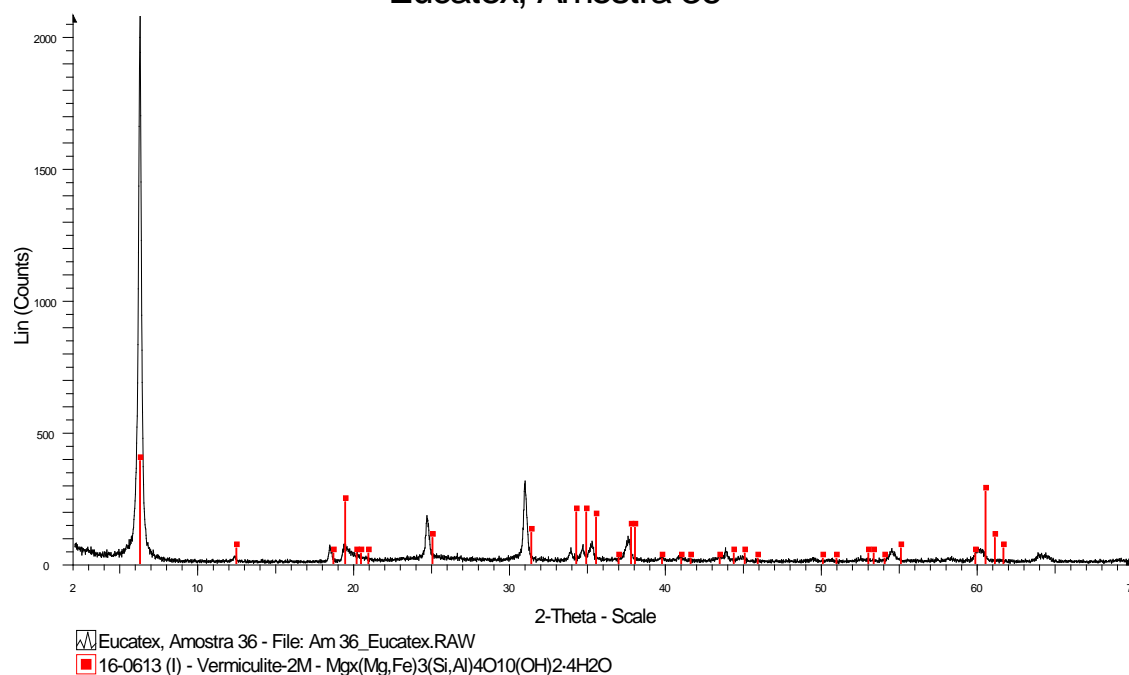


Figura 1 - Difratoograma de uma amostra representativa da vermiculita de Queimada Nova-PI.

O difratograma apresentado na Figura 2, mostra os picos característicos da vermiculita de Santa Luzia-PB. Um aspecto interessante, que pode ser ressaltado nesta figura, é que o difratograma apresentou um pico localizado na posição $2\theta = 6,90$ ($12,98 \text{ \AA}$). Este pico pode ser interpretado como sendo devido à presença de biotita ou à interstratificação de vermiculita+biotita. Este resultado corroboraria os trabalhos realizados por HENNIES e STELLIN (1978), ASSUNÇÃO (1985), MACHADO (2000) e MARTINS *et al.* (2001).

Outros minerais também foram identificados através de DRX, além dos mencionados anteriormente. No minério de Queimada Nova-PI foram identificados filossilicatos, como pirofillita e illita; entre os anfibólios, a actinolita; e entre os silicatos, o quartzo. No minério de Santa Luzia-PB foram detectados, entre os filossilicatos, moscovita e illita; e entre os anfibólios, actinolita.

UBM, Amostra 12

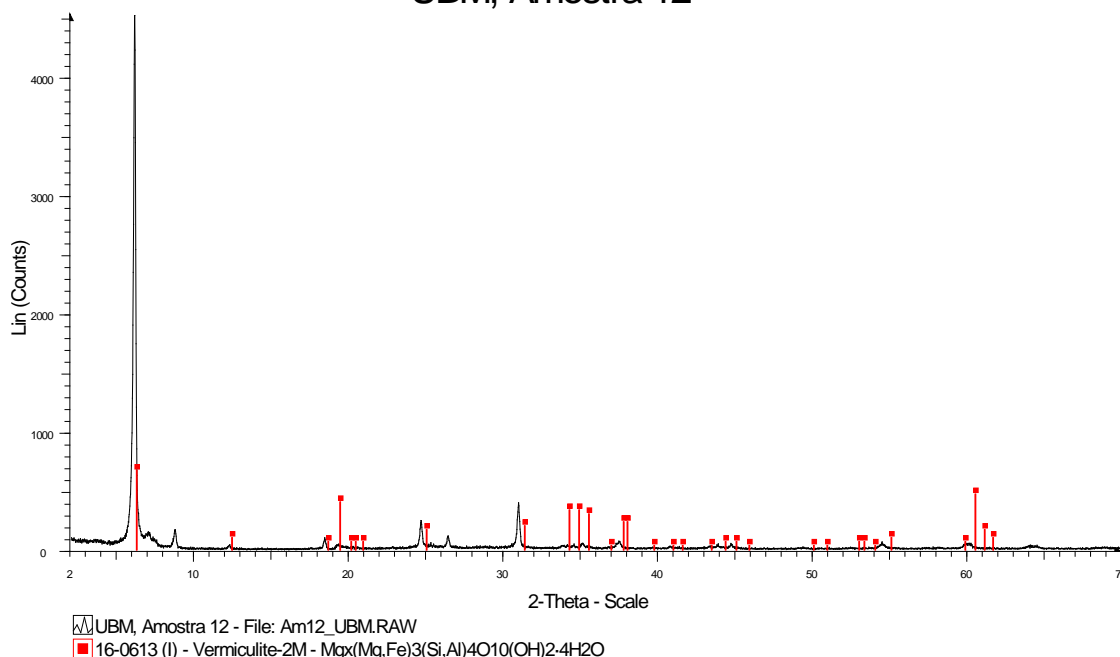


Figura 2 - Difratoograma de uma amostra representativa da vermiculita de Santa Luzia-PB.

As análises por microscopia eletrônica de varredura, realizadas com amostras de concentrado, foram realizadas em microscópio modelo Leica S440, acoplado com analisador de imagens, analisador de energia dispersiva de Raios-X (EDS) e detectores de elétrons secundários e retroespalhados, com feixe eletrônico de 20 kV e WD (distância de trabalho) de 25 mm. As placas foram acondicionadas em recipientes de PVC de 2,5 cm de diâmetro e cobertas com resina epóxi. As lâminas foram polidas com pasta de diamante e alumina e metalizadas com ouro.

As imagens obtidas para o minério de Queimada Nova-PI são apresentadas nas Figuras 3 e 4. A vermiculita apresenta-se em lâminas constituindo placas, de dimensões variadas, devido à natureza friável do mineral. As placas apresentam superfícies limpas, embora não possuam uniformidade mineralógica na superfície dos planos. A Figura 4 mostra um detalhe de uma partícula da vermiculita do Piauí (centro da micrografia) no qual foi detectado óxido de manganês (parte mais clara da partícula), compondo depósitos e distribuídos na superfície do plano basal. O teor de MnO determinado por fluorescência de raios-X em duas amostras de vermiculita foi de 0,10 e 0,16, respectivamente.

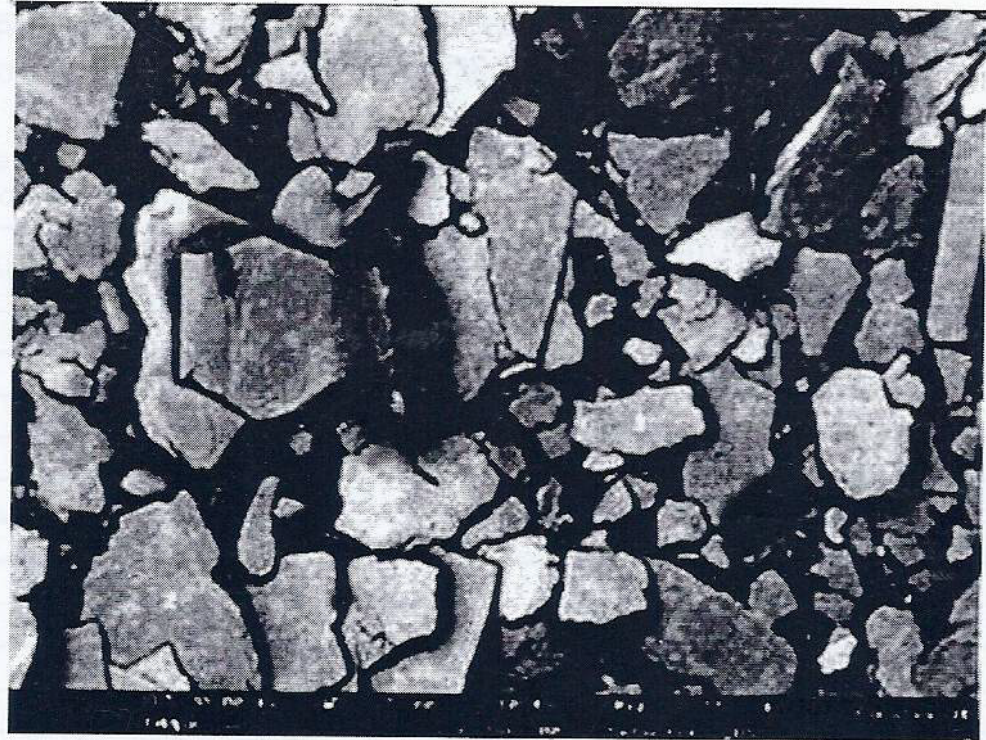


Figura 3 - Micrografia da amostra do concentrado de vermiculita de Queimada Nova, Piauí, com aumento de 55x.

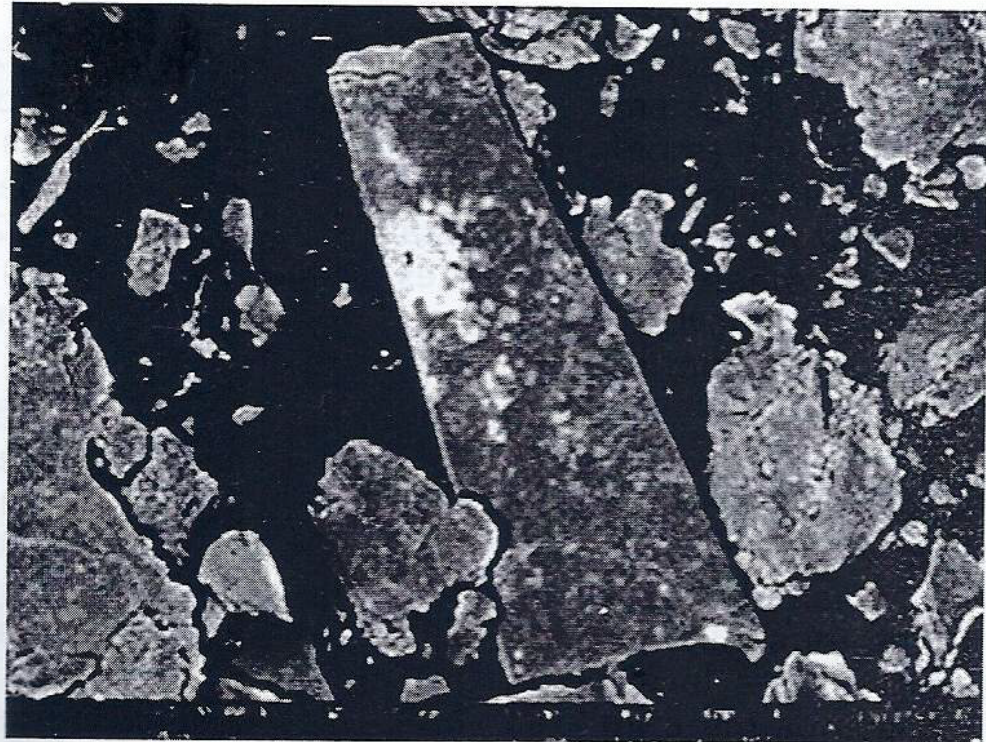


Figura 4 - Micrografia mostrando em detalhe uma placa de vermiculita contendo um depósito de óxido de manganês (parte mais clara), com aumento de 400x.

Estes teores são baixos e encontram-se dentro da faixa estabelecida para produtos comerciais de concentrado de vermiculita. Os estudos realizados por ASSUNÇÃO (1985) e por MACHADO (2000) com amostras da mesma procedência analisaram o teor de MnO através de absorção atômica e microsonda eletrônica e encontraram teores de 0,03% e 0,06%. Comparado à vermiculita de Phalabora, que apresenta 0,3 % de MnO, os teores de MnO da vermiculita-PI podem ser considerados normais.

As partículas assinaladas na micrografia (Figura 3) com os números 1 (centro da micrografia) e 2 (parte inferior esquerda da micrografia) foram analisadas por energia dispersiva de raios-X e os respectivos espectros são apresentados nas Figuras 5 e 6.

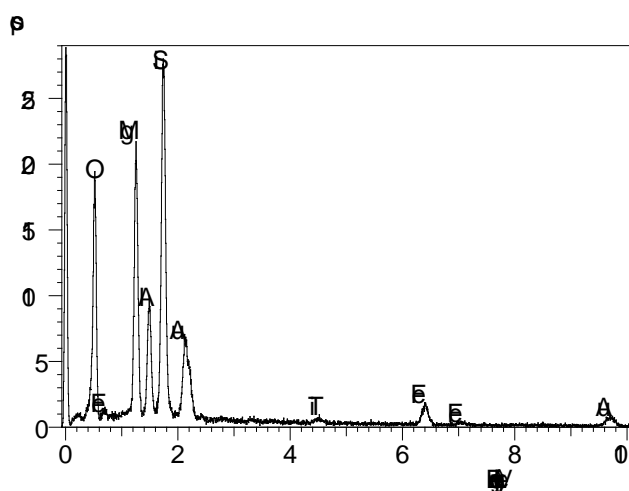


Figura 5 - Espectro EDS de uma placa de vermiculita da amostra do Piauí.

A partícula 2 trata-se provavelmente de uma biotita, já que contém os mesmos elementos que compõem uma vermiculita, porém o pico correspondente ao Fe apresenta maior intensidade, o pico do Mg é menor e aparecem picos dos elementos K e Ca (Figura 6). A presença do K é marcante na biotita, especialmente quando esse elemento encontra-se em teores acima de 2,5% (MACHADO, 2000). Com relação ao Ca, este pode ser proveniente de uma associação da biotita provavelmente com piroxênios (augita ou diopsídio). Em geral, a identificação da biotita através de MEV é bastante difícil e por essa limitação do método, a partícula 2 pode ser efetivamente uma biotita, bem como tratar-se de uma interestratificação de vermiculita+biotita.

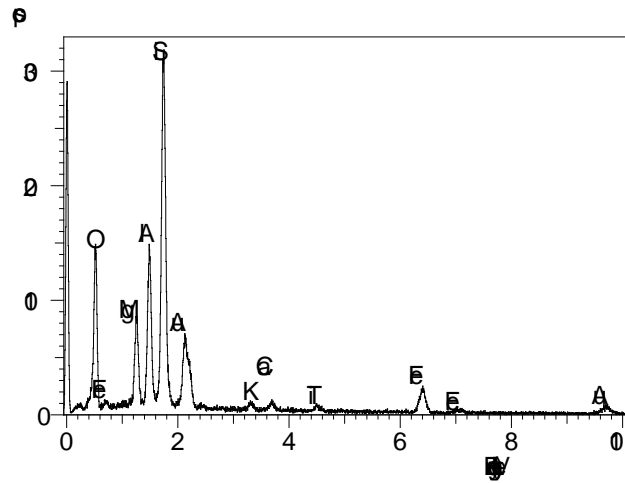


Figura 6 - Espectro EDS de uma placa de mica biotita ou interstratificação de vermiculita+biotita.

As Figuras 7 e 8 representam as micrografias referentes a concentrados de vermiculita de Santa Luzia-PB. Em comparação à vermiculita-PI, a vermiculita-PB apresenta as placas com superfícies menos limpas; algumas vezes a superfície exposta é mais lisa e em outras observa-se freqüentemente as placas compondo estruturas semelhantes a agregados. Também apresenta maior quantidade de finos, provavelmente, por ser mais friável e possuir pouca uniformidade mineralógica. Essa denominação de mica em agregados foi dada devido à textura das placas, que apresentam visíveis estados de alteração mineralógica (Figura 7). Segundo De la CALLE e SUQUET, citados por MACHADO (2000), o processo de alteração ocorre na seqüência de transformação seguinte: mica (biotita ou flogopita) → vermiculita → esmectita. Observa-se nas Figura 7 e 8 detalhes de placas de mica e sua associação com espinélio (fase mais clara na micrografia). Este mineral ocorre constituindo depósitos e cristais, com teores provavelmente pequenos. Análises de EDS indicaram tratar-se de um espinélio, contendo ferro, cromo e oxigênio. O estudo realizado por ASSUNÇÃO (1985) com amostras de diferentes procedências do estado da Paraíba determinou o teor de Cr_2O_3 através de absorção atômica e encontrou teores na faixa de 0,13% a 0,22%.

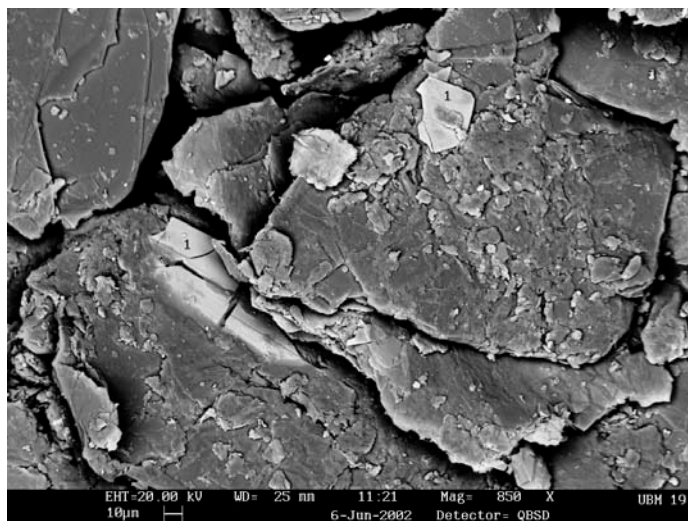


Figura 7 - Micrografia mostrando a morfologia e textura de amostra de concentrado de vermiculita-PB e sua associação com espinélio (fase mais clara), com aumento de 850x.

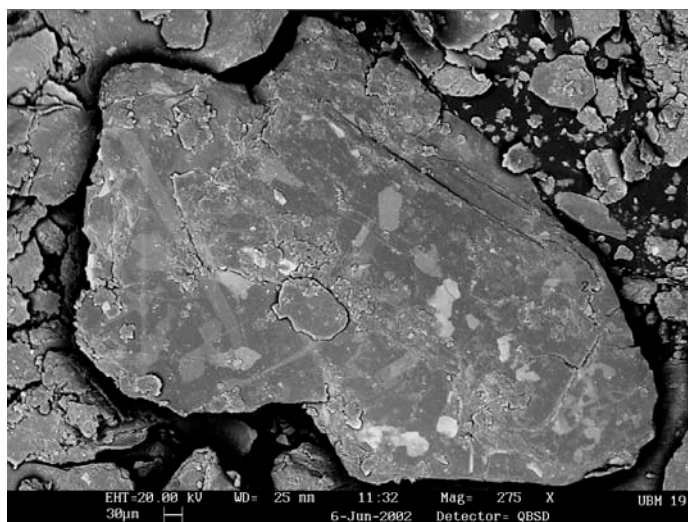


Figura 8 - Micrografia de uma placa de vermiculita-PB mostrando detalhes de sua associação com espinélio (parte mais clara), com aumento de 275x.

As Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD e TG) foram efetuadas em um equipamento modelo RB-3000 da BPEng., utilizando-se alumina como padrão, taxa de aquecimento de $12,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera de ar, temperatura máxima de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e a granulometria da amostra foi de $-0,074 \text{ mm}$. Os resultados são apresentados nas Figuras 9 e 10. As curvas de ATD e TG apresentam um comportamento muito semelhante para ambas as amostras de vermiculita-PI e vermiculita-PB. Os dois principais picos endotérmicos (Figura 9 e 10) aparecem nas temperaturas de 200 e $300 \text{ }^\circ\text{C}$, onde o primeiro é mais pronunciado que o segundo. Pequenas variações das curvas ATD foram observadas, em termos de intensidade e posição dos picos, entre 0 e $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Essas variações são mais intensas para a vermiculita-PB. As perdas de massa, referentes à evaporação de água que gerou um pico endotérmico com um mínimo em $200 \text{ }^\circ\text{C}$, foi de 12% para ambas as amostras. Segundo De La CALLE e SUQUET citados por Machado (2000), o segundo pico, a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, indica uma mudança da camada de água para uma fase anidra.

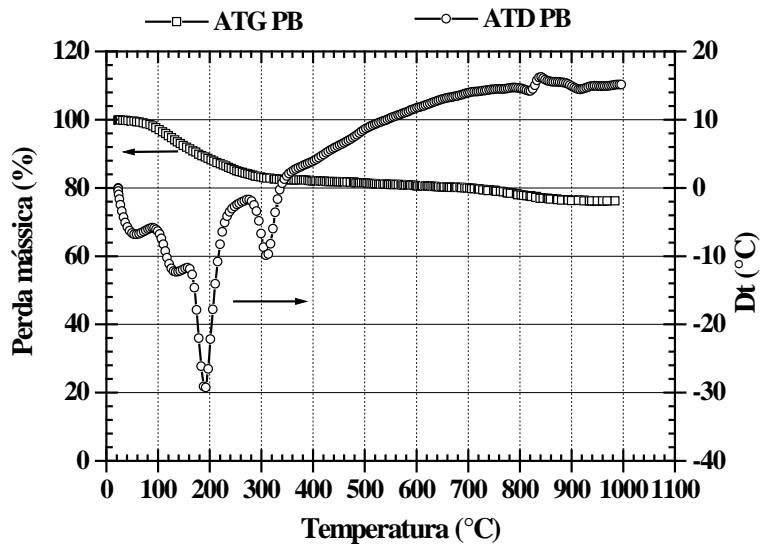


Figura 9 - Curvas ATD e TG de amostra de concentrado de vermiculita-PB.

A variação da massa, na faixa de temperatura entre 300 e 800 °C, foi de aproximadamente 5% para ambas as amostras. A amostra de vermiculita -PI apresenta dois picos endotérmicos, um a 750 °C e outro a 830 °C, enquanto que a amostra de vermiculita -PB apresenta apenas um pico endotérmico a 830 °C, caracterizando diferenciados processos de desidroxilação. Ambas as amostras apresentam um pico exotérmico a 840 °C. Acima desta temperatura, a decomposição térmica restringi-se à recristalização de uma nova fase mineralógica, com a destruição da anterior e perda de toda a água de desidroxilação. Esta fase mineral é a enstatita, que também foi confirmada através de DRX por outros autores (MACHADO, 2000; MARTINS *et al.*, 2001; LOWELL, 1977). A variação exotérmica apresentada por ambas vermiculitas entre a temperatura de 340 e 750 °C pode ser interpretada como sendo devida à oxidação do ferro Fe^{2+} em Fe^{3+} (MACKENZIE, 1957).

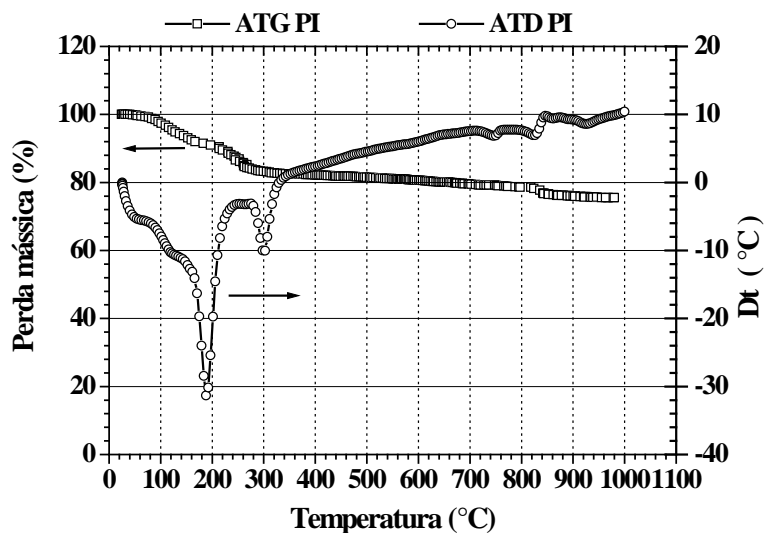


Figura 10 - Curvas ATD e TG de amostra de concentrado de vermiculita-PI.

A análise por Fluorescência de Raios-X foi empregada para determinar a composição química elementar da vermiculita. As amostras foram previamente submetidas à fusão com tetraborato de lítio e os resultados obtidos foram dados como óxido do elemento. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição química das vermiculitas da Paraíba e do Piauí.

ÓXIDO (%)	AMOSTRA	
	Queimada Nova	Santa Luzia
SiO ₂	39,18	39,65
Al ₂ O ₃	11,20	12,56
MgO	24,69	24,93
Fe ₂ O ₃	6,14	7,43
Na ₂ O	nd	nd
K ₂ O	0,48	2,73
P ₂ O ₅	0,15	0,03
MnO	0,16	0,07
TiO ₂	0,78	0,92
CaO	1,43	0,39
H ₂ O	15,58	10,31

nd – não determinado.

Os teores de SiO₂, Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃ e H₂O, para ambas as vermiculitas, encontram-se dentro das faixas estabelecidas para a maioria de vermiculitas de interesse econômico. Os outros teores, como K₂O, TiO₂ e CaO, em alguns casos, são ligeiramente inferiores aos valores comerciais; porém, devido às baixas concentrações em que eles se apresentam, não afetam a qualidade do concentrado de vermiculita. Em termos de composição química, a vermiculita-PB é mais semelhante à de Phalabora que à vermiculita-PI (Site: www.vermiculite.org, 2002).

A capacidade de troca de cátions foi determinada em amostras de vermiculita concentrada Superfina e cominuidas a -0,15 mm. A análise química do Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, K⁺ e Na⁺, contidos no material trocado foi determinada através dos métodos de absorção atômica, fotometria de chama e titulação volumétrica. Os resultados são apresentados na Tabela 5. A vermiculita do Piauí apresentou um CTC total de 88,98, enquanto a da Paraíba possui um CTC total de 118,62.

Tabela 5 – Capacidade de troca catiônica das amostras de vermiculita.

CÁTION	CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (meq por 100 g de amostra)	
	Queimada Nova	Santa Luzia
Ca ²⁺	34,00	18,25
Mg ²⁺	52,00	97,24
Al ³⁺	0,10	0,15
K ⁺	1,12	1,60
Na ⁺	1,76	2,02

Estes valores apesar de estar abaixo dos encontrados na literatura (ASSUNÇÃO, 1985; CASTRO, 1996) podem ser considerados aceitáveis. O valor mínimo de CTC de vermiculita é de 50 meq por 100 g de amostra. As capacidades de troca para os cátions Ca²⁺ e Mg²⁺, para ambas as amostras, encontram-se dentro dos valores normais. Uma observação interessante, é que a capacidade para troca de Ca²⁺ é quase duas vezes na vermiculita-PI e capacidade de troca do Mg²⁺ quase a metade nesta mesma amostra, em relação à vermiculita-PB.

5. CONCENTRAÇÃO

Resultados de análise granulométrica, a úmido, dos minérios de vermiculita (r.o.m) de Santa Luzia-PB e Queimada Nova-PI, mostram que o percentual total passante em 0,3 mm é de 31,6 % e 63,4 %, respectivamente. Como os produtos comerciais de vermiculita (Grande, Médio, Fino, Superfino e Microfino) são obtidos com a fração maior que 0,3 mm; o minério de Queimada Nova apresentaria, em termos percentuais, menor massa (36,6%) a ser beneficiada, em relação ao minério de Santa Luzia (68,4%).

A Tabela 6 apresenta os resultados da percentagem em massa retida e teor de vermiculita em cada uma das seis frações granulométricas obtidas a partir dos minérios r.o.m. No minério de Santa Luzia, a vermiculita encontra-se preferencialmente distribuída nas granulometrias (-2,36+1,0 mm), (-1,0+0,5 mm) e (-0,5+0,3 mm). No minério de Queimada Nova, encontra-se preferencialmente distribuída nas granulometrias (-1,0+0,5 mm), (-0,5+0,3 mm) e (-2,36+1,0 mm).

Para ambos os minérios, observou-se um aumento do teor de vermiculita com a diminuição da granulometria. Na fração (-0,5+0,3 mm), os teores de vermiculita foram de 45,1% (Santa Luzia) e 42,1% (Queimada Nova).

Tabela 6 - Distribuição em massa e teor de vermiculita dos minérios do Piauí e da Paraíba (r.o.m).

GRANULOMETRIA (mm)	AMOSTRA			
	Queimada Grande		Santa Luzia	
	% Retido	Teor, %	% Retido	Teor, %
4,0 x 8,0	13,6	3,4	11,1	11,7
2,36 x 4,0	3,4	22,1	8,6	6,9
1,0 x 2,36	6,4	33,3	24,5	20,8
0,5 x 1,0	16,8	37,9	26,6	39,1
0,3 x 0,5	18,0	42,1	10,9	45,1
- 0,3	41,8	---	17,3	---
total	100,0		100,0	

Massa de mostra = 1,0 kg.

Na Tabela 7 mostram-se os teores de vermiculita contidos nos concentrados e nos rejeitos, obtidos a partir da concentração gravimétrica. Para o minério do Piauí obteve-se concentrado com 27,6 % da massa total e teor de 71,1 %. Para o minério da Paraíba, obteve-se uma massa percentual do concentrado de 35,4 %, com teor de 71,6 %. O método de processamento gravítico poderia ser uma alternativa para o aproveitamento de vermiculita contida em frações finas ou menores que -0,5 mm.

Tabela 7 - Teores de vermiculita contidos nos concentrados e nos rejeitos obtidos a partir da concentração gravimétrica dos minérios de vermiculita do Piauí e da Paraíba.

GRANULOMETRIA (mm)	TEOR (%)			
	Queimada Nova		Santa Luzia	
	Concentrado	Rejeito	Concentrado	Rejeito
-1,00+0,50	68,1	13,7	56,4	16,5
-0,50+0,30	71,1	35,7	71,6	16,0

A Tabela 8 mostra resultados obtidos nos testes de separação magnética, com os produtos mistos obtidos na concentração gravimétrica das frações (-1,00+0,50 mm) e (-0,5+0,3 mm), bem como as frações (-4,00+2,36 mm) e (-2,36+1,00 mm). Utilizou-se um separador magnético de alta intensidade a seco. Os teores de vermiculita são maiores nos produtos magnéticos, com exceção de algumas frações.

Tabela 8 - Teores de vermiculita contidos nos concentrados obtidos a partir da separação magnética dos minérios de vermiculita do Piauí e da Paraíba.

GRANULOMETRIA (mm)	TEOR (%)					
	Queimada Nova			Santa Luzia		
	magnético	misto	não-mag	magnético	misto	não-mag
2,36 x 4,00	11,7	68,5	23,9	85,8	85,3	18,4
1,00 x 2,36	63,9	37,2	17,5	87,7	65,7	13,4
0,50 x 1,00	69,1	32,6	16,0	59,4	20,5	5,4
-0,30 x 0,05	51,0	27,8	8,8	52,1	11,9	--

Os testes de esfoliação, realizados a uma temperatura de 950 °C, em um forno-mufla elétrico da marca Quimis, modelo Q-318D24 de 4000 W, com termopar de NiCrNi e marcador digital de temperatura. Os resultados dos ensaios de esfoliação térmica encontram-se apresentados na Figura 11 e 12.

Os resultados de massa específica aparente (*m.e.a.*) mostraram que, após a esfoliação, a amostra de vermiculita-PI apresentou menores valores de *m.e.a.* em todas as cinco frações granulométricas, em relação à amostra-PB (Figura 11). Este comportamento deve-se, possivelmente, às diferenças na composição mineralógica e não ao conteúdo de água de hidratação presentes nessas amostras (VALDIVIEZO, *et al*, 2002). As diferenças na mineralogia referem-se ao grau de interstratificação de vermiculita+biotita (ou vermiculita+flogopita) que deve ser mais acentuada na amostra do Piauí. Quanto maior essa interstratificação, maior será a dificuldade de difusão das moléculas de água, propiciada pela presença de cátions potássio, no caso de uma interstratificação com a biotita, entre as camadas t-o-t.

As moléculas de água, em estado de vapor, exercem uma maior pressão sobre as camadas t-o-t e saem de uma forma mais explosiva, conduzindo ao aumento da esfoliação (MACHADO, 2000). Os ensaios foram efetuados à temperatura de 950 °C e tempo de residência de: 6 s (-8+4 mm), 5 s (-4+2 mm) e (-2+1 mm) e 4 s (-1+0,5 mm) e (-0,5+0,3 mm).

Por outro lado, a *m.e.a.* decresce com o aumento da granulometria. Esse comportamento deve-se a que nas placas de maiores tamanhos, as moléculas de água têm de se deslocar a maiores distâncias; isto é, as barreiras estruturais são maiores para saírem de dentro do espaço intercamada (SANTOS e NAVAJAS, 1981). Com isso, aumentando-se a granulometria das placas, aumenta-se a velocidade de rompimento da camada de água, gerando-se flocos mais esfoliados.

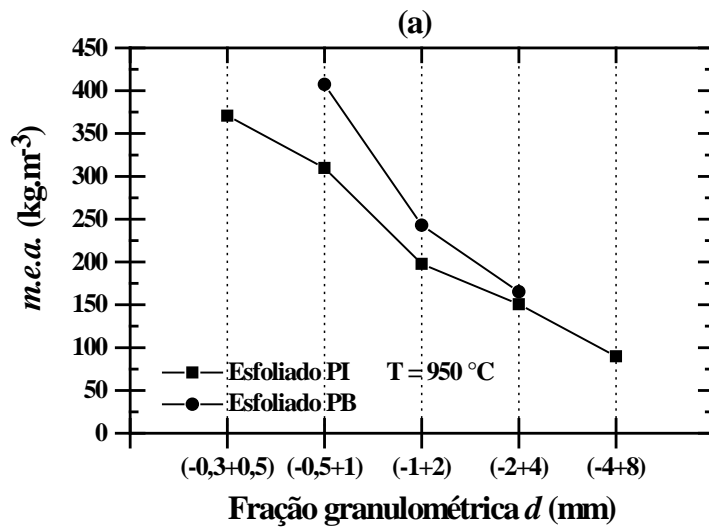


Figura 11 - Efeito da granulometria sobre a massa específica aparente ($m.e.a$) de amostras de concentrado de vermiculita do Piauí e da Paraíba.

O rendimento volumétrico da esfoliação quantifica o volume de material esfoliado em mL por cada grama de concentrado ou de minério. A Figura 12 representa a variação de η em função da granulometria do material. A vermiculita-PI apresentou maiores valores de η em relação à vermiculita-PB. Para ambas as amostras, observa-se um aumento do valor de η com o aumento da granulometria. Os melhores resultados de esfoliação foram obtidos com a vermiculita-PI.

Nas Figuras 13 e 14 está representado o efeito da temperatura e do tempo de residência sobre o rendimento volumétrico da esfoliação. A Figura 12 mostra que, para ambas as amostras, com o aumento da temperatura há um aumento do valor de η . O maior valor de η , que foi de 6,4 e de 5,9 para a amostra de PI e da PB, respectivamente, foi alcançado com 950 °C. Os ensaios foram realizados com concentrados de granulometria entre 2 e 4 mm e tempo de residência de 5 s. O aumento da temperatura influenciou diretamente na $m.e.a.$ e no teor de vermiculita. Nesta temperatura, observam-se os menores valores de $m.e.a.$ e maiores teores de vermiculita.

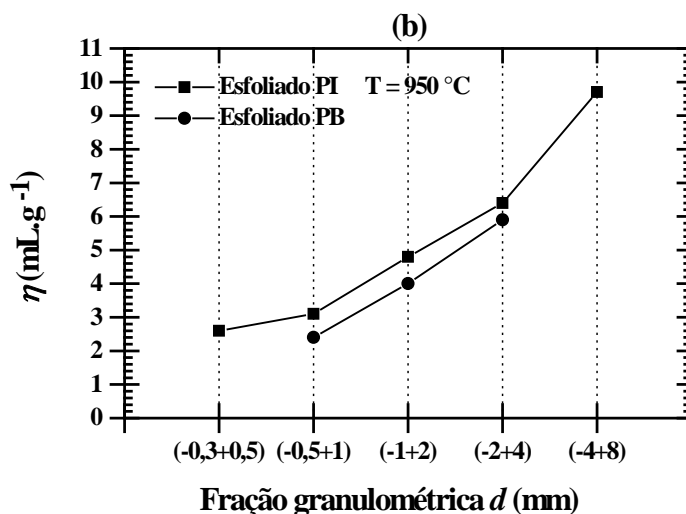


Figura 12 - Efeito da granulometria sobre o rendimento volumétrico da esfoliação (η) de amostras de concentrado de vermiculita do Piauí e da Paraíba.

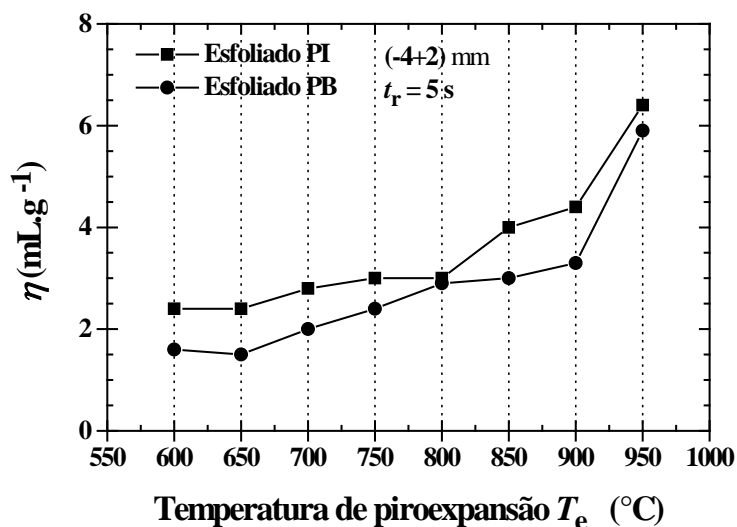


Figura 13 - Efeito da temperatura T_e sobre o rendimento volumétrico da esfoliação (η) de amostras de concentrado de vermiculita -PI e vermiculita -PB.

Em relação ao efeito do tempo de residência, observa-se um aumento muito mais acentuado de η entre 2 e 10 s (Figura 14). O aumento do tempo de residência influencia na *m.e.a.* e no teor de vermiculita. Uma diminuição da *m.e.a.* e um aumento do teor de vermiculita foi constatado ser mais pronunciado entre 2 e 10 s, alcançando uma estabilização acima de 10 e até 60 s. Os ensaios foram realizados com concentrados de granulometria (-4+2 mm) e temperatura de 950 °C.

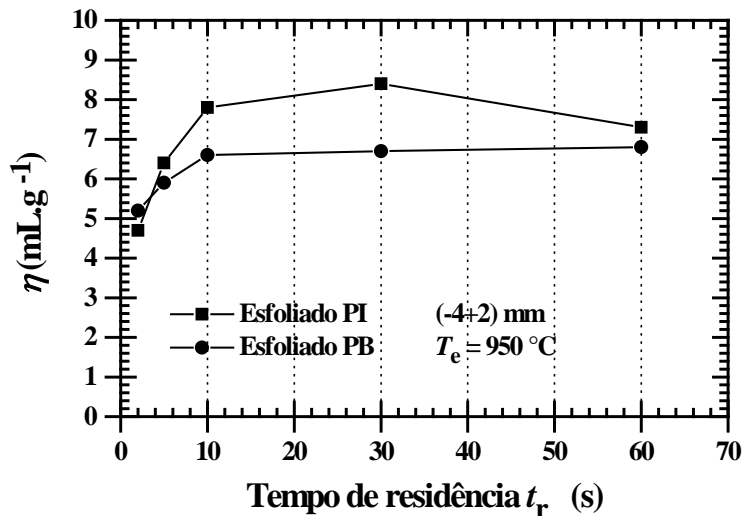


Figura 14 - Efeito do tempo de residência t_r sobre o rendimento volumétrico da esfoliação (η) de amostras de concentrado de vermiculita do Piauí e da Paraíba.

6. BIBLIOGRAFIA REFERENCIADA

- AMORIM, L.V.(2001). Otimização da reologia e da durabilidade de fluidos de perfuração de poços de petróleo. Seminário de Doutorado em Engenharia de Processos. UFPB, Campina Grande-PB, Brasil, 69p, Maio 2001.
- ASSUNÇÃO, L.M.C. Estudos da expansão e caracterização de vermiculitas nordestinas. Dissertação de Mestrado. Engenharia Química - UFPB, Campina Grande - PB, Brasil, 93p, 1985.
- CASTRO, O.G.(1996) A vermiculita e suas aplicações. Relatório Técnico: Aporte Consultores e Associados Ltda., São Paulo, Brasil, 54p, 1996.
- DNPM. Anuário Mineral Brasileiro, Brasília, Brasil, 2001.
- HENNIES, W.T. e STELLIN, J.A. A jazida de vermiculita de Paulistana, Estado do Piauí. Relatório Técnico: Eucatex Mineração Ltda., São Paulo, Brasil, 1983.
- LOWELL, A.D. Vermiculites. In: Minerals in Soil Environments. Soil Science Society of America Pub., Madison, Wisconsin, EUA, p. 259-295, 1977.
- MACHADO, L.C.R. Caracterização de vermiculitas visando sua esfoliação e hidrofobização para a adsorção de substâncias orgânicas. Dissertação de Mestrado. Departamento de Geologia - UFOP, Ouro Preto - MG, Brasil, 150p, 2000.
- MACKENZIE, R.C. The differential thermal investigations of clays. Mineralogical Society, London, England, p. 191-204, 1957.
- MARTINS, J., MACHADO, L.C.R., MARCOS, C. e ZACARIAS, C.M. Caracterização tecnológica de vermiculitas brasileiras. In.: XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e VI SHMMT, Anais. Barbosa, J.P. *et al.* (editores). Volume 3. Rio de Janeiro, Brasil, 2001.

PARENTE, R.C. E OLIVEIRA, U.L.(1986) Perfil analítico da vermiculita. Ministério das Minas e Energia - DNPM, Boletim n. 60, Brasília, Brasil, 38p, 1986.

ROSENBERG, J.P.(1960) Vermiculitas brasileiras e usos industriais. Cerâmica, v.15, 59, p.195-208, 1960.

SANTOS, P.S. E NAVAJAS, R.(1981). Estudos sobre piroexpansão de vermiculitas brasileiras - uma revisão. Cerâmica, v.27, n.143, p. 423-441, 1981.

Site: www.vermiculite.org, 2002

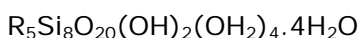
VALDIVIEZO, E.V., SOUZA, M.M., LEITÃO, T.J.V. E GUERRA, E.A. Caracterização e esfoliação térmica de vermiculitas dos estados da Paraíba e do Piauí. In.: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Baltar, C.A.M.B.; Oliveira, J.C.S.; Barbosa, J.P. (Editores). Volume 1, p. 562-569. Recife, 2002.

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E TECNOLÓGICA DE ATAPULGITAS DO PIAUÍ

Carlos Adolpho Magalhães Baltar, UFPE
Adão Benvindo da Luz, CETEM
Cristiano Honório de Oliveira, CETEM
Leila Magalhães Baltar, UFPE

1. INTRODUÇÃO

Atapulgita é um argilomineral pertencente ao grupo das hormitas, consistindo quimicamente de um silicato de magnésio hidratado que pode acomodar substituições isomórficas em seus sítios octaédricos. A atapulgita tem a seguinte fórmula aproximada:



onde o R é o cátion octaédrico da camada 2:1 (SOUZA SANTOS e SOUZA SANTOS, 1984).

A atapulgita apresenta estrutura constituída por folhas de tetraedros de sílica que se desenvolvem paralelas e cujos oxigênios apicais apontam, de quatro em quatro tetraedros, alternadamente para cima e para baixo (Figura 1). Entre os oxigênios apicais de duas folhas tetraédricas situa-se a folha octaédrica, composta por átomos de magnésio (podendo estar substituído por alumínio ou ferro), formando uma estrutura em fitas assemelhada à estrutura em cadeia dos piroxênios e anfibólios (HADEN E SCHWINT, 1967; SOUZA SANTOS e SOUZA SANTOS, 1984).

Dessa estrutura cristalina peculiar resulta uma morfologia fibrosa com espaços ocios sob forma de canais. As fibras são ripiformes com comprimentos de até 5 μm e largura de 50 a 100 Å, apresentando grande tendência para formar feixes (SOUZA SANTOS, 1975-a).

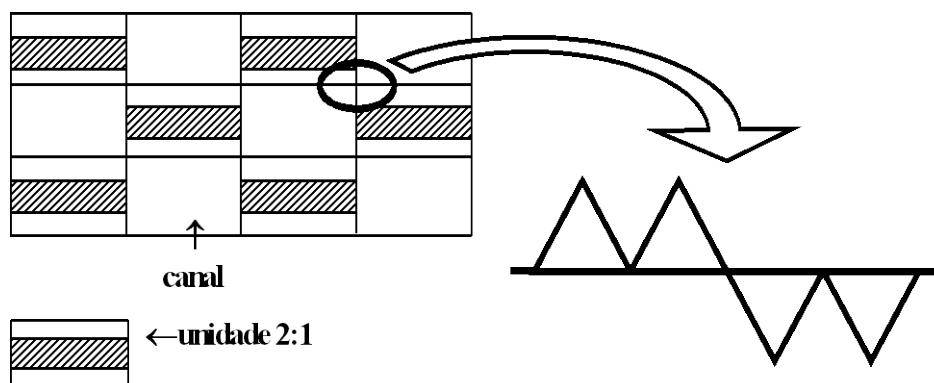


Figura 1 – Seção transversal das fibras de atapulgita, evidenciando a continuidade das folhas tetraédricas e a descontinuidade das octaédricas. (MOORE E REYNOLDS, 1989).

Apesar de sua estrutura cristalina ter muito em comum com as dos outros argilominerais 2:1 (Figura 2), possuem canais, assemelhando-se às zeólitas, que apresentam cavidades interconectadas. As “fitas” componentes de sua estrutura, ligadas entre si pelas arestas longitudinais, acarretam a formação dos canais, que contêm cátions trocáveis e moléculas de água, conferindo às atapulgitas alta área

superficial. A água é perdida nos processos de desidratação a baixas temperaturas, liberando os canais e fazendo com que apresentem excelentes propriedades adsorventes (SOUZA SANTOS, 1975-a; DARLEY E GRAY, 1988; MOORE E REYNOLDS, 1989; ESLINGER E PEVEAR, 1988; GRIM, 1968).

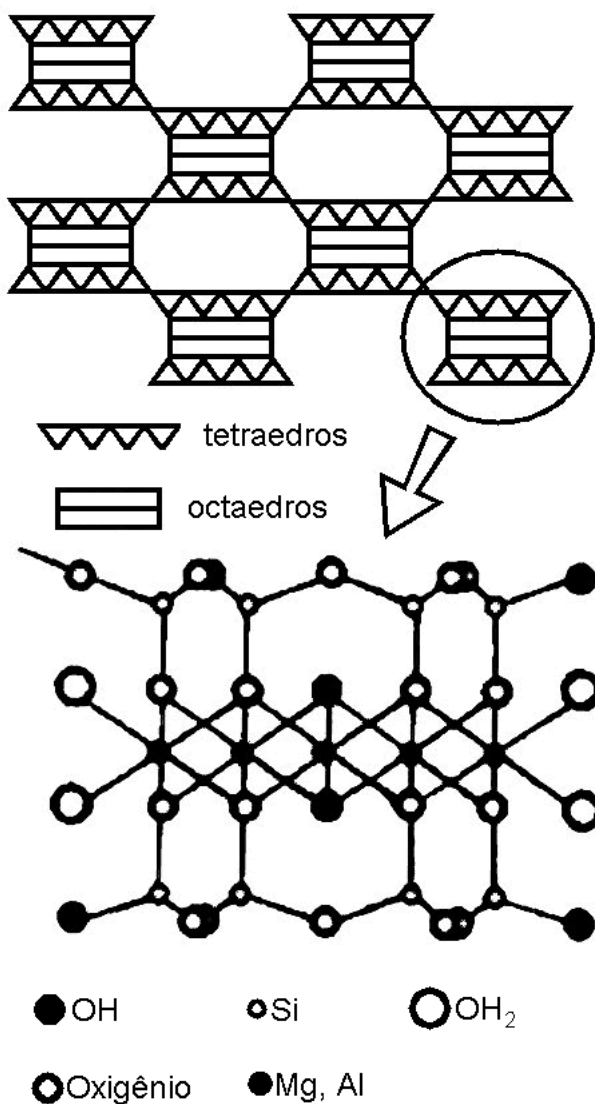


Figura 2 – Estrutura da atapulgita (González *et al*, 1992)

As principais características da atapulgita estão relacionadas a: alta superfície específica (geralmente entre 125 m²/g e 210 m²/g), alta capacidade de sorção (por isso é considerada "terra fuller"), considerável poder descorante, inércia química e manutenção das propriedades tixotrópicas na presença de eletrólitos. Quando colocada em água, a atapulgita não expande (incha) como a bentonita, mas pode ser dispersa por agitação vigorosa, desfazendo os feixes de cristais. As suspensões estáveis resultam da macroestrutura formada, cheia de vazios, que aprisiona água, e da grande área superficial disponível. Apresentam pouca substituição isomórfica geradora de carga, resultando em baixa carga superficial (diferentemente das bentonitas). Dessa forma, as propriedades reológicas de suas suspensões são mais dependentes da interação mecânica entre as longas tiras (ripas) do que das forças eletrostáticas entre

as partículas, tornando-a um excelente agente de suspensão para uso em água salgada (DARLEY e GRAY, 1988). As atapulgitas apresentam capacidade de troca catiônica entre 20 e 30 miliequivalentes por 100 g de argila (SOUZA SANTOS e SOUZA SANTOS 1984).

Essas características conferem à atapulgita grande interesse comercial para uma série de aplicações industriais, tais como: (1) descorante de óleos; (2) refino e processamento químico de derivados de petróleo; (3) carga para diversos produtos industriais (tinta, farmacêuticos, defensivos agrícolas, absorventes para limpeza de pisos, adesivos e colas); (4) agente tixotrópico estabilizante para carga plástica; (5) *pet litter* (absorvente de despejos fisiológicos de animais domésticos); (6) purificação de águas domésticas; (7) suporte catalítico e (8) em fluidos para perfuração de poços de petróleo, dentre outras (LUZ *et al.*, 1988 e PEREIRA NETO, *et al.*, 1993). Recentemente, tem sido sugerido o uso de atapulgita para remoção de contaminantes (GRUBER, *et al.*, 1996; MELAMED, *et al.*, 2002).

GRUBER *et al.* (1996) estudaram a estabilidade da bentonita e da atapulgita em presença de diferentes meios orgânicos e iônicos. Os autores observaram que a atapulgita foi mais estável em todas as condições testadas; enquanto a bentonita flocula em água do mar, baixando substancialmente sua viscosidade e mostrando significativa separação da água, a atapulgita manteve a eficiência.

As atapulgitas que despertam interesse comercial apresentam teores de 80 a 90%, sendo o restante composto, normalmente, por montmorilonita, sepiolita, outros argilominerais, quartzo, calcita e dolomita (DARLEY e GRAY, 1988).

Dentre as ocorrências brasileiras de atapulgita, as do centro-oeste do Estado do Piauí, no município de Guadalupe, são as que apresentam maior potencial de aproveitamento econômico. As reservas medidas são da ordem de 20 milhões de toneladas. A atapulgita também ocorre em outros municípios de Piauí como: Anísio de Abreu, Fronteiras, Paulistana, São Raimundo Nonato e Simões (<http://www.webone.com.br/opiaui/potencial.html>).

2. ATAPULGITA NOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Para ser usada em fluidos de perfuração de poços, a atapulgita deve ter no máximo 8% de partículas com granulometria acima de 200 malhas e apresentar uma viscosidade mínima de 30 cP a 600 rpm em uma suspensão com 20 gramas de minério em 350 cm³ de uma solução saturada de cloreto de sódio, agitada por 20 minutos (DARLEY e GRAY, 1988).

A atapulgita é usada nos fluidos de perfuração como agente tixotrópico e controlador de viscosidade. Os fluidos usados na perfuração de poços de petróleo devem ter propriedades tixotrópicas, permitindo à suspensão apresentar fluidez enquanto permanecer em movimento e assumir a forma de um gel quando ocorre a paralisação do bombeamento do fluido, impedindo a sedimentação dos fragmentos de rochas no fundo do poço. A bentonita é o mineral mais utilizado para essa finalidade, apresentando excelente tixotropia em ambientes de água doce, mas quando em contato com sais, tende a coagular, diminuindo a sua viscosidade e perdendo as propriedades tixotrópicas.

Suspensões de atapulgita, ao contrário, não são afetadas, formando suspensões viscosas na presença de sais dissolvidos e conservando suas propriedades reológicas.

Por isso, é utilizada na formulação de fluidos apropriados para casos de poços perfurados em plataformas marinhas ou que atravessam camadas de sais solúveis.

O rendimento da atapulgita pode ser aumentado com o uso de aditivos químicos como óxidos de magnésio e copolímeros solúveis em água. O desempenho da atapulgita contra perda de circulação pode ser melhorado com o uso de aditivos como a dextrina, amido, carboximetilcelulose, e óleo diesel, entre outros (HADEN, Jr. e SCHWINT, 1967).

3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

As características química e mineralógica de três amostras brasileiras de atapulgita, provenientes de Guadalupe-PI, sendo uma amostra da mina Boa Vista (Mineração Coimbra Ltda.) e duas amostras (clara e escura) da mina São Pedro (Atapulgita Mineração Ltda) foram determinadas por meio de técnicas como: (1) análise química por Fluorescência de raios X (FRX); (2) Difração de raios X (DRX); (3) Análise Termogravimétrica (ATG) e Termodiferencial (ATD); (4) Espectroscopia no Infravermelho (IV); (5) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); e Determinação de área superficial através da isoterma de adsorção de N₂.

A composição química de três amostras representativas de atapulgitas de Guadalupe-PI (Tabela 1) foi determinada por Fluorescência de raios X (FRX). Há pouca diferença entre as amostras, destacando-se o teor mais elevado de Fe₂O₃ e mais reduzido de SiO₂ na atapulgita Boa Vista, em relação às amostras da mina São Pedro.

Tabela 1 – Composição química de amostras representativas de atapulgitas do Piauí, determinada por fluorescência de raios X (FRX).

TEOR	AMOSTRA		
	São Pedro Clara	São Pedro Escura	Boa Vista
SiO ₂	68,5	66,7	57,9
Al ₂ O ₃	10,3	9,1	12,1
Fe ₂ O ₃	4,0	3,7	7,2
MgO	5,6	7,4	4,9
CaO	0,17	0,17	0,10
K ₂ O	1,2	0,83	2,2
Na ₂ O	0,10	0,11	0,14
MnO	0,12	1,1	0,50
P ₂ O ₅	0,028	0,026	0,047
TiO ₂	0,70	0,60	0,61
P.F.	9,50	11,06	13,37

P.F. – Perda ao fogo

Comparando-se a composição química das atapulgitas brasileiras com atapulgitas de outras origens (Tabela 2), observa-se que a atapulgita Boa Vista apresenta mais elevado teor de Fe₂O₃, e que as amostras brasileiras têm teor de CaO mais baixo e o de K₂O mais alto. Essas diferenças podem ter origem no teor e natureza da atapulgita das amostras e/ou nos tipos e quantidade de minerais contaminantes.

Tabela 2 – Composição química de diversas amostras de atapulgitas de diferentes localidades.

TEOR (%)	NIZHNI-NOVGOROD, RÚSSIA ⁽¹⁾	TAODENI, SAARA, ARGÉLIA ⁽¹⁾	NERCHINSK, SIBÉRIA, RÚSSIA ⁽¹⁾	ATTAPULGUS, GEORGIA, EUA ⁽¹⁾	ATTAPULGUS, GEORGIA, EUA ⁽¹⁾	PADRÃO CMS, FLÓRIDA ⁽²⁾	PADRÃO OECD, FLÓRIDA ⁽²⁾
SiO ₂	51,17	54,71	46,67	55,03	57,85	60,9	75,2
Al ₂ O ₃	13,73	13,48	9,84	10,24	7,89	10,4	9,7
Fe ₂ O ₃	1,55	2,10	0,93	3,53	2,82	3,4	3,1
FeO	0,31		1,22				
MgO	6,40	5,44	8,94	0,49	13,44	10,2	8,35
CaO	2,89	2,79	8,36		0,30	1,98	2,03
K ₂ O				0,47	0,08	0,80	0,74
Na ₂ O					0,53	0,06	0,14
Umid.	10,29	8,65	8,29	9,73	16,95		
P.F.	13,24	12,63	15,84	10,13		10,31	

(1) GRIM (1968); VAN OLPHEN e FRIPIAT (1979)

As amostras analisadas são bastante ricas em atapulgita e apresentam poucos contaminantes, sendo o quartzo (SiO₂) o único presente em quantidades apreciáveis. Os difratogramas de raios X, DRX, (Figura 3) indicaram a presença de atapulgita e quartzo, em todas as amostras, e vestígios muito discretos de caolinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) e diásporo (AlOOH) nas amostras da mina São Pedro. Comparando-se a intensidade dos picos do quartzo relativamente aos da atapulgita, e admitindo-se que suas cristalinidades sejam semelhantes em todas as amostras, é possível estimar que o teor de quartzo seja decrescente, na seguinte ordem: atapulgita São Pedro Clara > atapulgita São Pedro Escura > atapulgita Boa Vista, concordando com os teores de sílica (Tabela 1) que obedecem à mesma ordem.

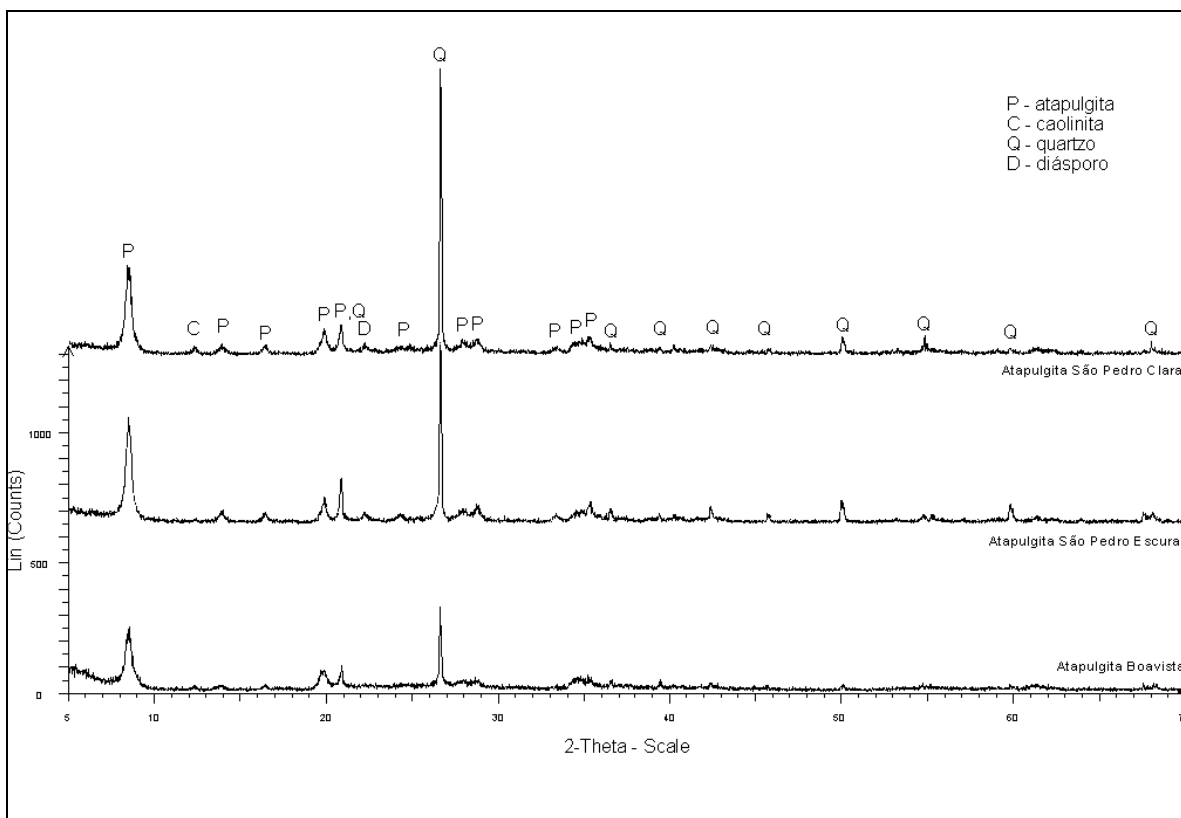


Figura 3 – Difratomogramas de raios X das amostras de atapulgitas do Piauí.

Com base nos resultados das análises químicas (Tabela 1) e nas fases cristalinas majoritárias indicadas pela DRX (atapulgita e quartzo), pode-se estimar o teor de quartzo e uma fórmula química para cada uma das amostras de atapulgita (Tabela 3). As fórmulas químicas calculadas mostram que:

- (1) O potássio é o principal cátion de compensação da estrutura (diferentemente de atapulgitas de outras origens);
- (2) O ferro é um componente importante dos sítios octaédricos (especialmente na amostra da mina Boa Vista);
- (3) A atapulgita Boa Vista apresenta teor tão alto de cátions trivalentes que sua estequiometria difere das outras duas: três hidroxilas estruturais ao invés de duas, e átomos de alumínio em sítios tetraédricos.

Tabela 3 – Estimativa do teor de quartzo e fórmula química das atapulgitas do Piauí.

AMOSTRA	TEOR DE QUARTZO (%)	FÓRMULA QUÍMICA
São Pedro Clara	18,0	$K_{0,2}(Mg_{1,3}Al_{1,9}Fe_{0,5}^{+3})Si_8O_{20}(OH)_2$
São Pedro Escura	15,5	$K_{0,2}(Mg_{1,7}Al_{1,7}Fe_{0,4}^{+3})Si_8O_{20}(OH)_2$
Boa Vista	8,2	$K_{0,4}(Mg_{1,1}Al_{2,0}Fe_{0,8}^{+3})Si_{7,8}Al_{0,2}O_{20}(OH)_3$

Estes resultados são apenas indicativos, uma vez que não foram contemplados no cálculo a caolinita e diásporo, mas mesmo assim permitiram estabelecer diferenças entre as amostras das duas minas, tais como: maior teor de quartzo nas de São Pedro e maior substituição isomórfica (octaédrica e tetraédrica) na atapulgita Boa Vista, causando inclusive maior desbalanceamento elétrico da estrutura (maior teor de potássio, cátion de compensação).

A Figura 4 apresenta as curvas de análise térmica da amostra Boa Vista, e a Tabela 4 mostra os resultados obtidos para cada uma das amostras. As atapulgitas apresentaram basicamente as seguintes transformações:

- Perdas de massa endotérmicas com $T_{\text{máx}} < 100^{\circ}\text{C}$;
- Perda de massa endotérmica com $T_{\text{máx}} \approx 200^{\circ}\text{C}$;
- Perda de massa endotérmica com $T_{\text{máx}} \approx 450^{\circ}\text{C}$;
- Transformação cristalina endotérmica a $T \approx 570^{\circ}\text{C}$;
- Transformação cristalina exotérmica a $T > 700^{\circ}\text{C}$.

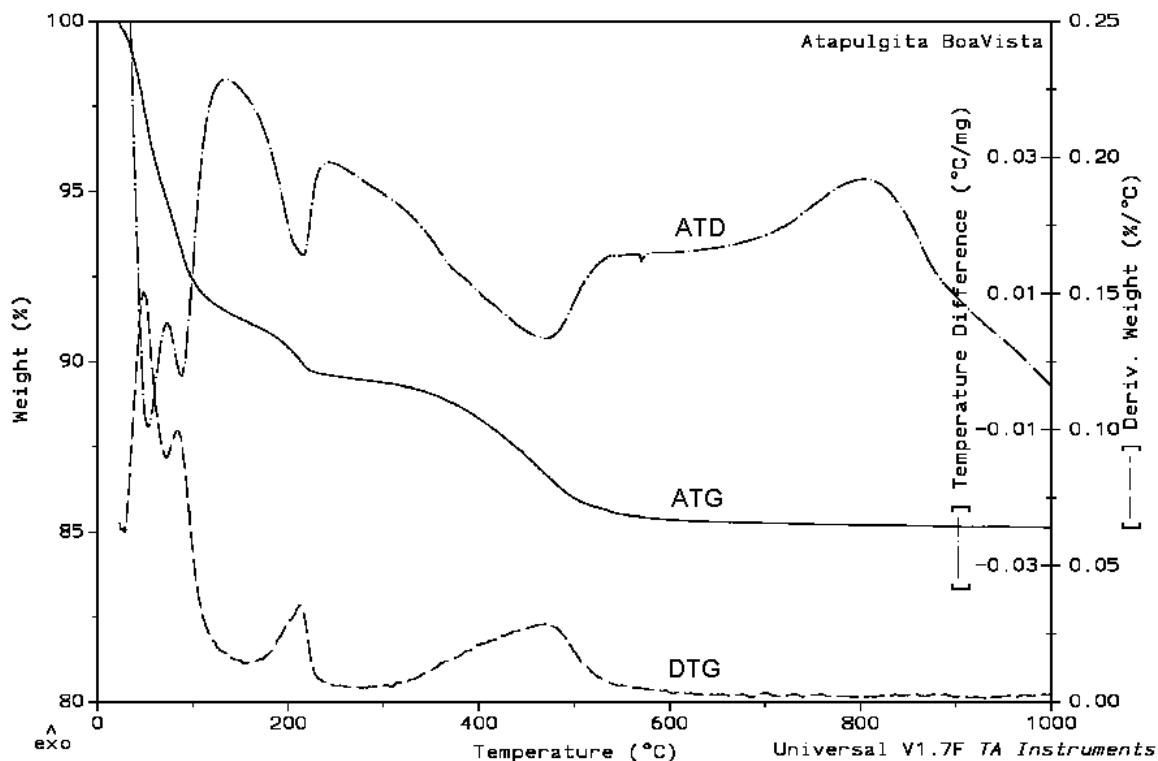


Figura 4 – Curvas de análise térmica da Atapulgita Boa Vista.

Os fenômenos endotérmicos a 570°C são indicativos da presença de quartzo (transformação α - β) em todas as amostras, e os exotérmicos a partir de 700°C são indicativos da formação de outras fases cristalinas a partir da matriz da atapulgita.

Tabela 4 – Perdas de Massa verificadas nas Análises Termogravimétricas.

ATAPULGITA	EXTENSÃO ($^{\circ}\text{C}$)	PERDA DE MASSA (%)	EXTENSÃO ($^{\circ}\text{C}$)	PERDA DE MASSA (%)	EXTENSÃO ($^{\circ}\text{C}$)	PERDA DE MASSA (%)
Boa Vista	t.a. a 150	8,8	150 a 250	1,7	300 a 600	4,0
São Pedro Clara	t.a. a 130	6,1	130 a 240	1,9	240 a 600	4,4
São Pedro Escura	27,2 a 150	7,7	150 a 250	2,4	250 a 600	4,2

As três regiões de perda de massa explicitadas na Tabela 4 seguem o comportamento convencional das atapulgitas, estando a primeira associada à dessorção de água adsorvida na superfície externa, a segunda à perda de água zeolítica e a terceira à eliminação de águas de coordenação e hidroxilas estruturais. (MACKENZIE, 1957;

MIFSUD *et al.*, 1978). Os valores de perda de massa são inferiores aos relatados na literatura em função da presença de quartzo e dos altos teores de Fe na estrutura.

Análises por Espectroscopia na faixa do infravermelho (Figura 5) indicaram a presença de atapulgita em todas as amostras e caolinita na São Pedro Clara e na Boa Vista, confirmando os dados de DRX.

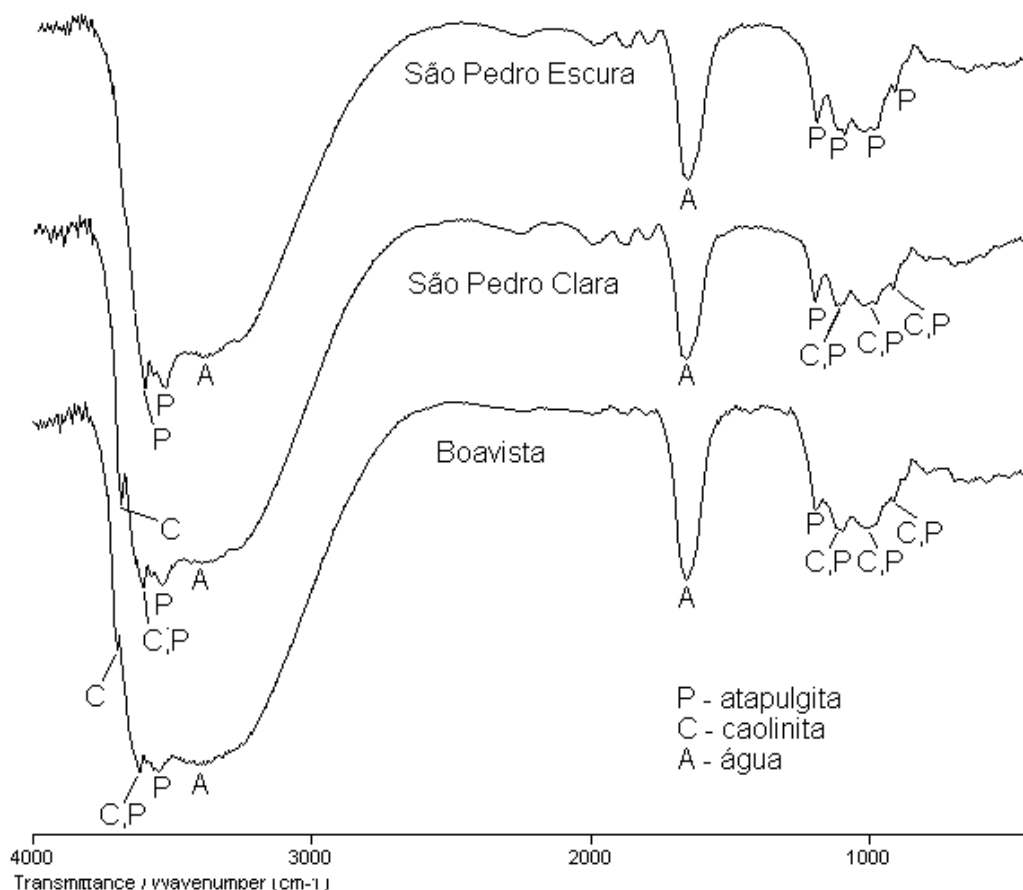


Figura 5 – Espectros no Infravermelho (IV) das amostras de atapulgitas.

As imagens das amostras da Mina São Pedro (Figuras 6 e 7) apresentam grande quantidade de partículas de hábito acicular (assemelhadas às imagens relatadas na literatura) com comprimentos de 0,5 a 3,0 μm e larguras de 0,1 a 0,2 μm , enquanto que a atapulgita Boa Vista (Figura 8) apresenta poucas fibras e muitas partículas irregulares de aspecto arredondado.

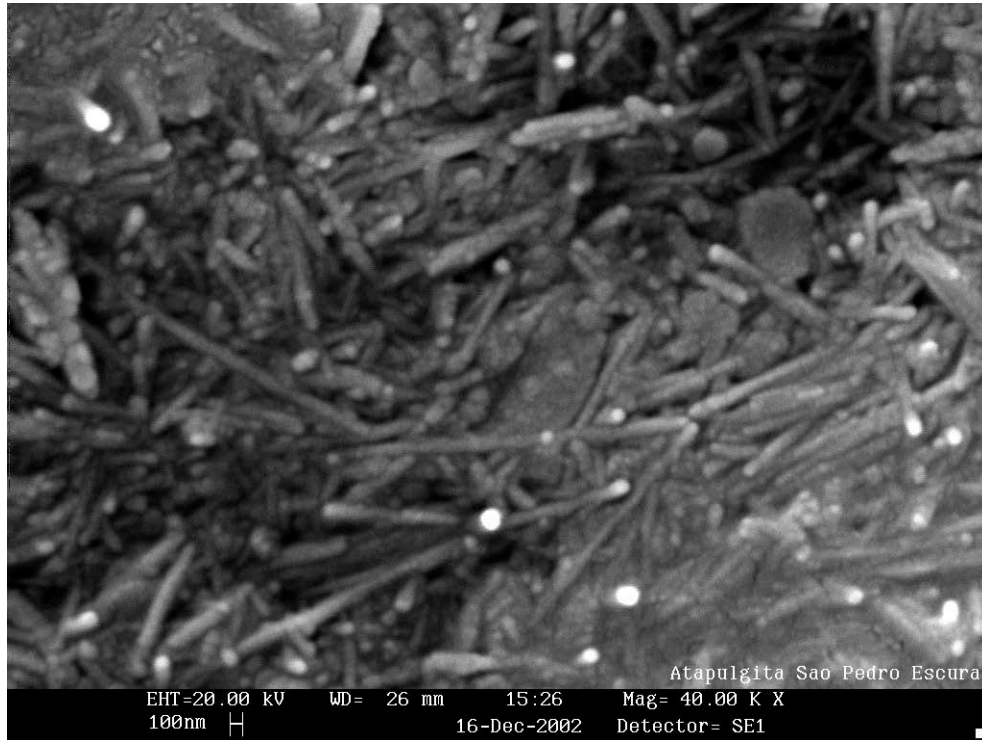


Figura 6 – Imagem da amostra São Pedro Escura por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com detector de elétrons secundários.

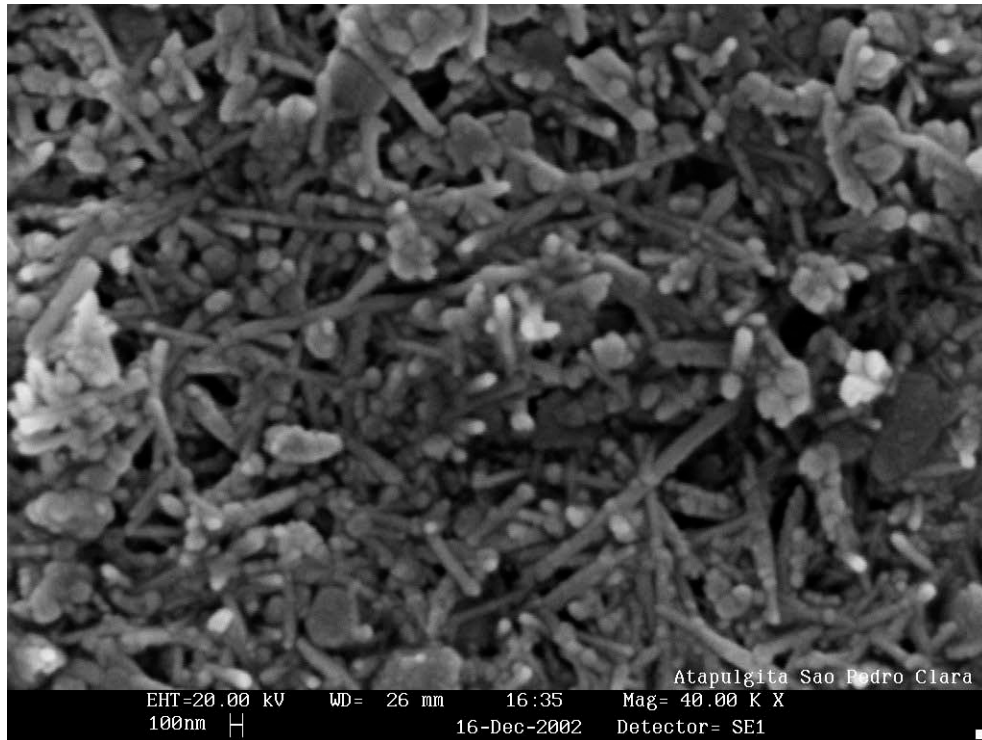


Figura 7 – Imagem da amostra São Pedro Clara por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com detector de elétrons secundários.

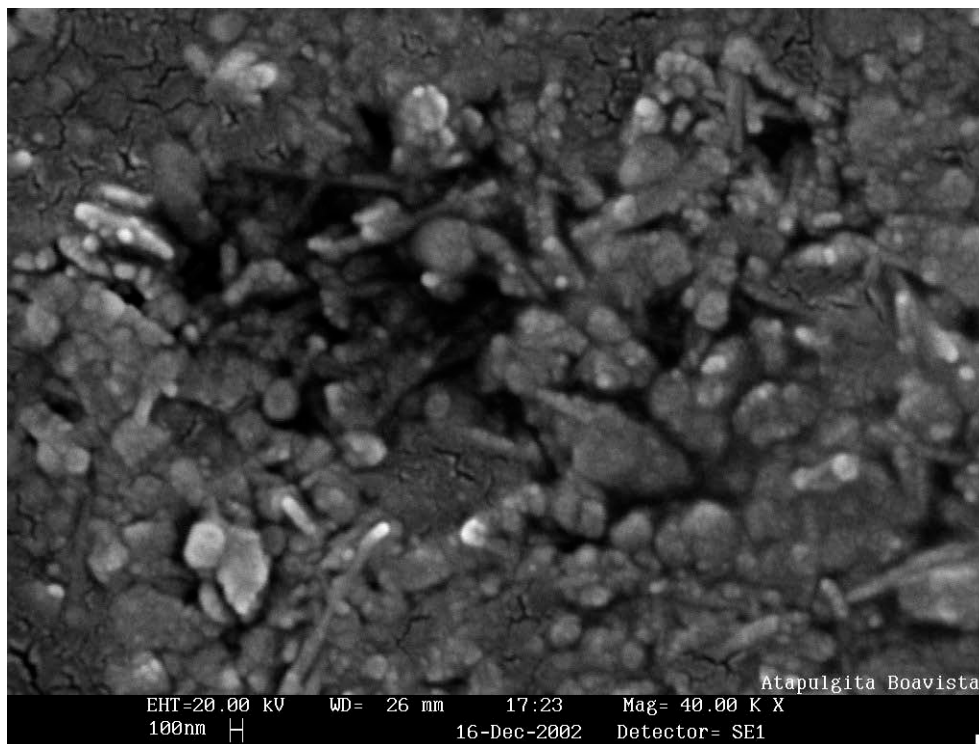


Figura 8 – Imagem da amostra Boa Vista por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com detector de elétrons secundários.

Análises de isotermas de sorção de N_2 permitiram o cálculo da área superficial das amostras por intermédio de aplicação da equação BET (Tabela 5).

Tabela 5 – Área superficial das amostras de atapulgita calculadas a partir de isotermas de sorção de hidrogênio.

AMOSTRA	ÁREA (m^2/g)
São Pedro Clara	$70,5 \pm 0,8$
São Pedro Escura	$75,8 \pm 0,2$
Boa Vista	$130,9 \pm 0,6$

A atapulgita Boa Vista apresentou área superficial substancialmente maior do que as das amostras da mina São Pedro. Estes dados e as imagens obtidas no MEV, indicam que as partículas arredondadas podem ser aglomerados de partículas bem menores, e que por isso apresentariam área superficial bem maior.

4. CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA

Nos ensaios tecnológicos realizados com as amostras do Piauí foram determinados os seguintes parâmetros: (1) distribuição granulométrica; (2) comportamento eletroforético (potencial zeta) e (3) viscosidade aparente das suspensões em ausência e presença de sal. Além disso, foram realizados ensaios padronizados para determinar o tipo de atapulgita, o rendimento e a resposta a um processo de ativação.

As amostras foram submetidas a uma pré-hidratação, por um período de 24 horas, na proporção de 2,0 litros de água destilada para cada kg de amostra. Em seguida, o

material com 20% de sólidos foi escrubado, durante 1 hora, a uma agitação de 1920 rpm. Os ensaios tecnológicos foram realizados com a fração passante em 0,075 mm.

As curvas de distribuição de tamanho indicaram uma granulometria mais fina na atapulgita Boa Vista, seguida da São Pedro Escura (Figura 9). Nenhuma das amostras atendeu à especificação de tamanho de partículas da Norma API 13A (Tabela 6).

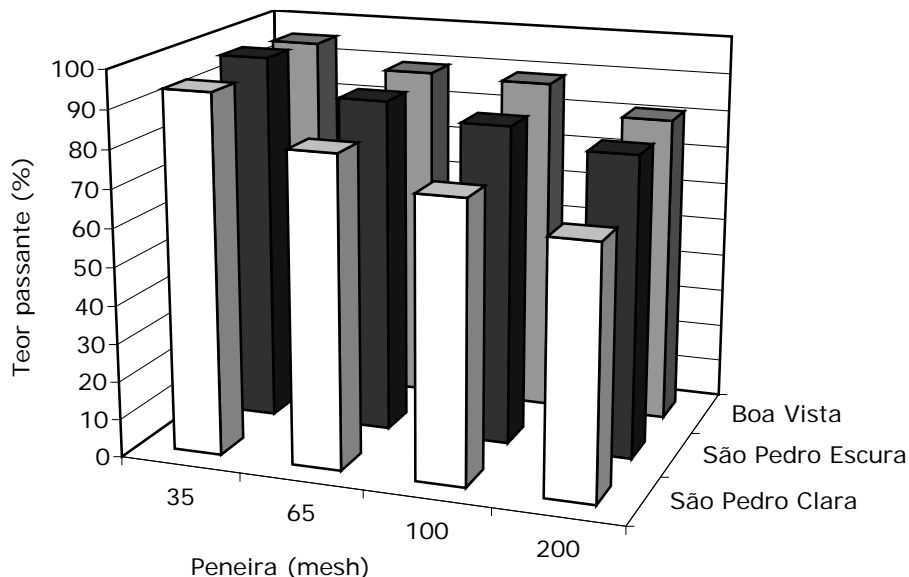


Figura 9 – Curvas de distribuição de tamanho de partículas das amostras de atapulgitas do Piauí.

Tabela 6 – Características granulométricas da fração fina (abaixo de 200 malhas) das amostras de atapulgita.

CARACTERÍSTICAS GRANULOMÉTRICAS	BOA VISTA	SÃO PEDRO CLARA	SÃO PEDRO ESCURA
Uniformidade	0,9	2,7	1,0
$d_{(0,1)}$, μm	2,3	1,0	0,5
$d_{(0,5)}$, μm	6,8	8,2	6,6
$d_{(0,9)}$, μm	20,6	29,7	22,2
passante em 0,075 mm	81,1	79,1	65,5

API 13A: mais que 82%.

Com relação à carga elétrica superficial, a amostra Boa Vista difere bastante das demais, apresentando valores de potencial zeta menores em toda faixa de pH (Figura 12). A atapulgita Boa Vista apresenta ponto isoelétrico em pH 2,6 - mais ácido em relação às demais. As amostras São Pedro Clara e São Pedro Escura mostraram ponto isoelétrico em pH 3,7 e 3,3, respectivamente.

As suspensões em água da amostra São Pedro Escura apresentaram os maiores valores de viscosidade aparente (Figura 11), enquanto a amostra Boa Vista teve o pior desempenho, chegando a um valor máximo de apenas 5,2 cP. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por ALMEIDA (1994) que estudou o comportamento de quatro amostras de atapulgita para uso como fluido de perfuração e como decorantes de óleos. O autor observou que, sem nenhuma ativação, apenas a atapulgita São Pedro, com viscosidade aparente de 17 cP, atingiu as especificações da PETROBRÁS para fluido de perfuração (viscosidade aparente ≥ 15 cP).

As suspensões apresentaram comportamento estável, em termos de viscosidade, durante 48 horas (Tabela 7). Observou-se apenas uma pequena variação da viscosidade da amostra São Pedro Clara, que abaixou de 20,0 cP para 17,5 cP, em suspensão com 5% de sólidos, em peso.

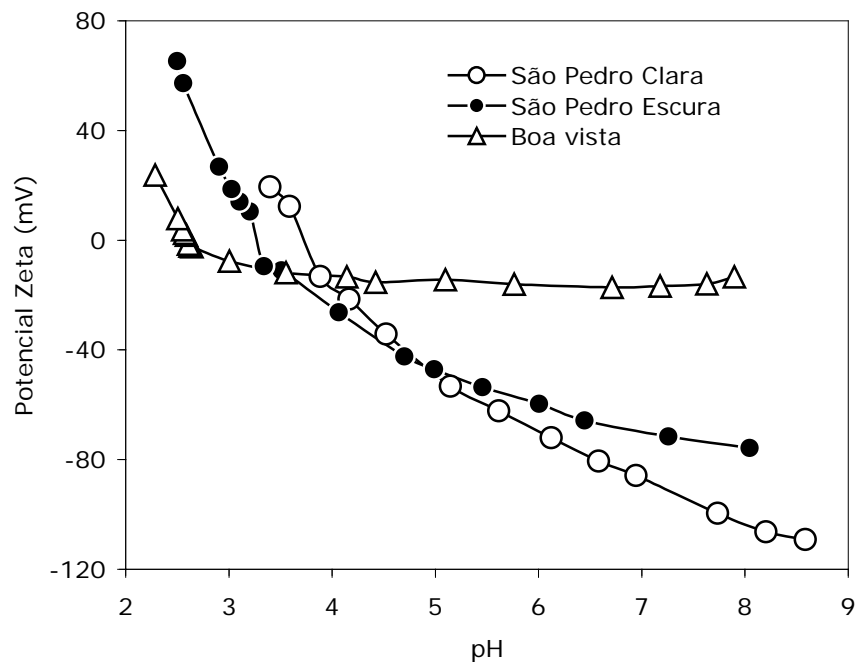


Figura 10 – Potencial Zeta das atapulgitas em função do pH da suspensão.

Tabela 7 – Variação da viscosidade com o tempo para suspensões formadas com 5% de sólidos.

TEMPO (h)	VISCOSIDADE (cP)		
	BOA VISTA	SÃO PEDRO CLARA	SÃO PEDRO ESCURA
0	3.5	29	20
24	3.5	29	18
48	3.5	29	17.5

Valores obtidos em viscosímetro 35-A da FANN.

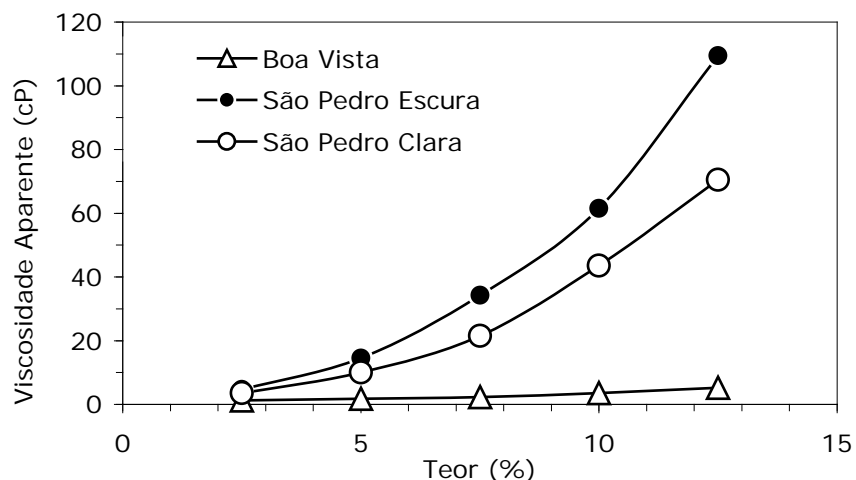


Figura 11 – Viscosidade aparente de suspensões de atapulgita em água destilada em função da concentração de sólidos.

O melhor desempenho da amostra São Pedro foi confirmado em água salgada (Figura 12), tendo todas as amostras apresentado o mesmo tipo de comportamento. A viscosidade aparente aumenta até estabilizar-se acima de 2000 ppm de KCl. Na presença de 5000 ppm de sal, a suspensão formada com a amostra São Pedro Escura aumentou a viscosidade de 14,5 cP para 20,2 cP, em suspensão com apenas 5% de sólidos.

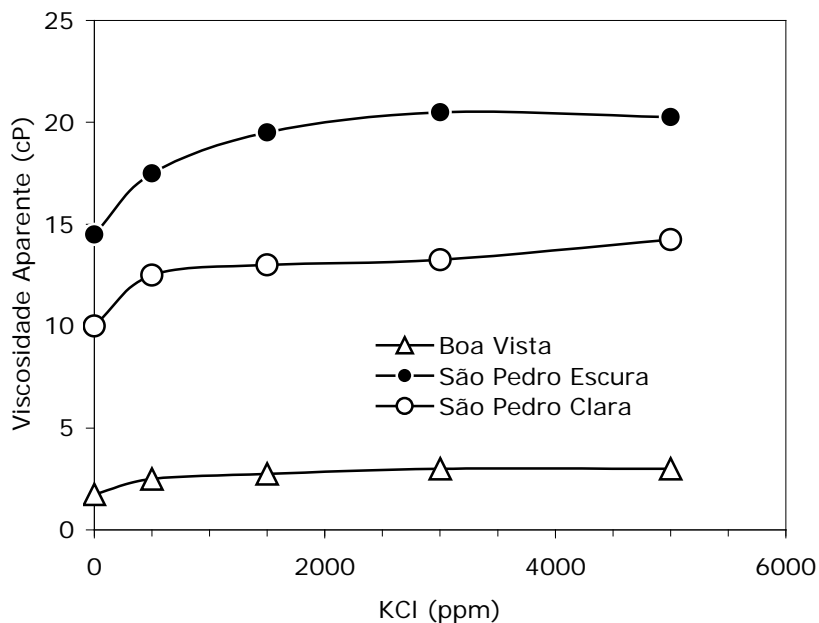


Figura 12 – Influência da adição de sal na viscosidade das suspensões com 5% de sólidos em peso.

As atapulgitas foram classificadas para uso em fluidos de perfuração pela determinação da viscosidade aparente de suspensões formuladas com 34,6 g (tipo I) ou 24,0 g (tipo II) de atapulgita em 420 mL de solução aquosa saturada de NaCl (BALTAR *et. al.*,

2002). De acordo com a Norma N-1967 da Petrobrás, a suspensão deve apresentar viscosidade igual ou superior a 15 cP para ser considerada do tipo testado. Observou-se que a amostra Boa Vista (Tabela 8) não atingiu a viscosidade de 15 cP em nenhuma das situações, diferentemente das suspensões formadas com as amostras São Pedro Escura e São Pedro Clara, que atenderam às especificações de atapulgitas do tipo I.

Tabela 8 – Classificação da Atapulgita de acordo com a Viscosidade Aparente.

AMOSTRA	VISCOSIDADE APARENTE, cP	
	Teste para tipo I	Teste para tipo II
Boa Vista	7.25	6.58
São Pedro Escura	27.0	13
São Pedro Clara	18.25	8.12

Petrobrás N-1967: > **15**

O rendimento de uma argila, para utilização em fluidos de perfuração, é definido como o número de metros cúbicos (m³), ou barris de fluido, com viscosidade aparente de 15 cP que podem ser preparados com 1 tonelada de argila seca.

O valor do rendimento é obtido através da expressão:

$$R = 82,3/C + 0,3 \text{ (m}^3\text{/t)},$$

onde C é a concentração de sólidos da suspensão cuja viscosidade aparente é de 15 cP (SOUZA SANTOS, 1975-b). Para a obtenção do valor de "C" é necessária a determinação da viscosidade aparente de suspensões, com diferentes concentrações de sólido, em solução saturada de NaCl (Figura 13) e interpolação usando-se os dois valores adjacentes. O rendimento obtido é apresentado na Tabela 9.

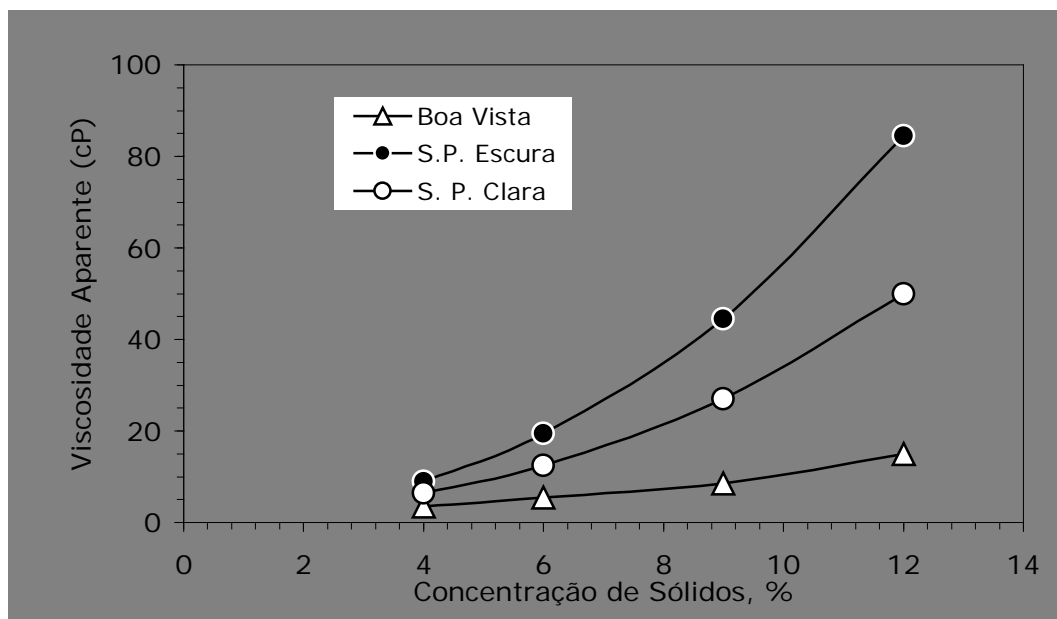


Figura 13 – Viscosidade aparente, em solução saturada de NaCl, em função da concentração de sólidos na suspensão.

Tabela 9 – Rendimento das atapulgitas para uso em fluido de perfuração.

ATAPULGITA	RENDIMENTO (m ³ /t)
Boa Vista	7,2
São Pedro Escura	16,4
São Pedro Clara	13,0

Alto rendimento (12,5 a 17,0 m³/t); médio rendimento (6 a 11 m³/t); baixo rendimento (< 6 m³/t) - SOUZA SANTOS (1975-b).

Os resultados da Tabela 9 mostram que as amostras São Pedro Escura e a São Pedro Clara podem ser classificadas como de alto rendimento, enquanto a amostra Boa Vista é de médio rendimento.

A viscosidade de uma suspensão de atapulgita pode ser aumentada por ação de aditivos. HADEN, Jr. e SCHWINT (1967) sugerem o uso de óxidos (de bário, cálcio ou magnésio), de copolímeros (polietileno-anidrido maleico ou poliacetato de vinila-anidrido maleico) ou de um glicol.

Observou-se a influência do óxido de magnésio (MgO) na viscosidade de suspensões de atapulgita Boa Vista e São Pedro Escura. Foram adicionadas quantidades variadas de MgO a suspensões com 7,6% de sólidos em solução saturada de NaCl, que foram então submetidas a agitação de 1500 rpm durante 30 minutos. Em seguida, ficaram em repouso por um período de 72 horas (cura). Após este tempo, as amostras foram secas em estufa a 100°C. Finalizada a secagem, foram desagregadas e, então, determinou-se a viscosidade das suspensões (Tabela 10). Observou-se aumento substancial de viscosidade na amostra São Pedro Escura, com máximo em 2,0% de MgO, enquanto a amostra Boa Vista permaneceu praticamente à adição do óxido.

Tabela 10 – Viscosidades obtidas com suspensões⁽¹⁾ de atapulgita ativada com MgO.

MgO (%)	VISCOSIDADE APARENTE (cP)	
	Boa Vista	São Pedro Escura
0	7,2	27,0
0,25	7,0	-
0,5	7,5	33,75
1	7,5	33,75
1,5	6,25	47,5
2	7,0	56,5
2,5	7,5	51,5
3,5	7,5	44,5

(1) 7,6 % em sólidos.

Na presença de até 10 ppm de poliacrilamida aniônica (PAM) de elevado peso molecular, a viscosidade aparente das suspensões de atapulgita a 7,6 % não foi alterada de forma significativa (Figura 14).

A adição de goma arábica (macromolécula orgânica carregada negativamente, constituída por mistura de sais de cálcio, magnésio e potássio do polissacarídeo ácido arábico) às suspensões a 7,6% das atapulgitas acarretou decréscimo de viscosidade, exceto pela São Pedro Escura que apresentou aumento com 0,5 % de goma antes de ter sua viscosidade reduzida com maiores adições. (Figura 15).

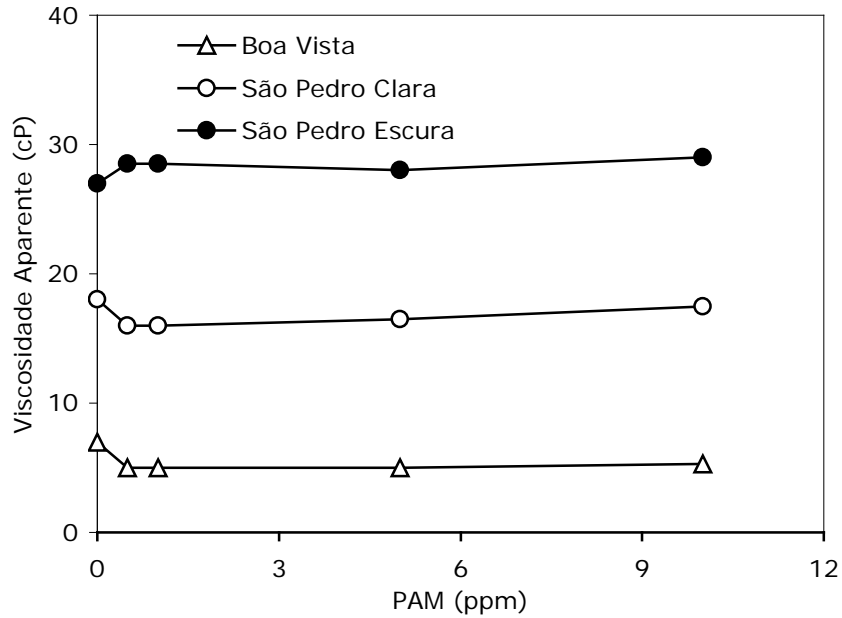


Figura 14 – Influência da poliacrilamida na viscosidade de suspensões de atapulgitas com 7,6% de sólidos em peso.

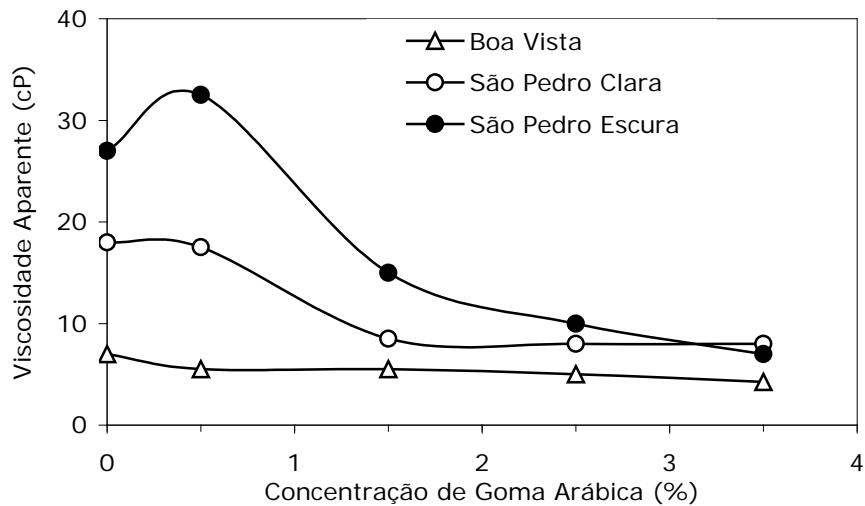


Figura 15 - Influência da goma arábica na viscosidade aparente de suspensões de atapulgitas com 7,6% de sólidos em peso.

As suspensões de atapulgitas da mina São Pedro apresentam aumento significativo da viscosidade em meio alcalino, $\text{pH} > 8$ (Figura 21), enquanto a suspensão da atapulgitas Boa Vista não é afetada pela variação de pH .

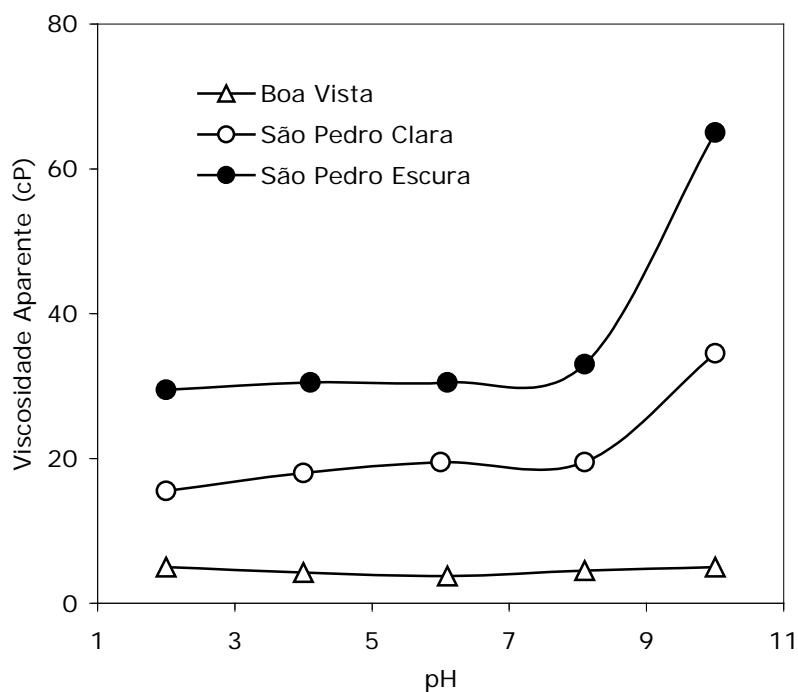


Figura 12 - Viscosidade aparente de suspensões de atapulgitas com 7,6% de sólidos em função do pH.

A caracterização das atapulgitas São Pedro Escura, São Pedro Clara e Boa Vista mostrou que:

- O quartzo é o principal contaminante;
- A amostra Boa Vista tem menor teor de contaminantes;
- A amostra da Mina Boa Vista tem maior carga lamelar, maior teor de potássio e maior quantidade de substituições isomórficas;
- As atapulgitas da Mina São Pedro apresentam morfologia acicular e maior tamanho de partícula;
- As amostras possuem alta área superficial, sendo a de Boa Vista expressivamente maior;
- A amostra São Pedro Clara tem menor teor de finos;
- A amostra Boa Vista tem menor carga elétrica superficial na em toda a faixa de pH;
- As suspensões com as atapulgitas da Mina São Pedro possuem maior viscosidade aparente;
- As atapulgitas da Mina São Pedro são do tipo I;
- As atapulgitas da Mina São Pedro são de alto rendimento, enquanto a atapulgita da Mina Boa Vista é de médio rendimento;
- A atapulgita São Pedro Escura sofreu ativação com MgO, enquanto a amostra Boa Vista não;
- O efeito da poliacrilamida é nulo em todas as amostras;
- A adição de goma arábica provoca um efeito deletério em todas as amostras, exceto para São Pedro Escura em baixas concentrações;
- A viscosidade nas atapulgitas da Mina de São Pedro aumenta em pH acima de 8.

De uma forma geral, pode-se explicar o diferente comportamento das atapulgitas em função de sua morfologia: as que possuíam hábito acicular, apresentaram as melhores propriedades tecnológicas para uso em fluidos de perfuração, provavelmente por poderem aprisionar bastante água nos vazios da "macroestrutura" formada pelas agulhas em solução.

As altas áreas superficiais apresentadas pelas amostras analisadas abrem uma perspectiva favorável quanto à sua utilização também como material adsorvente ou como catalisador, principalmente a amostra da mina Boa Vista que teve performance ruim para uso em fluidos de perfuração, mas apresentou área superficial bem superior às demais.

5. BIBLIOGRAFIA REFERENCIADA

- ALMEIDA, S.L.M. Usos Industriais da Atapulgita de Guadalupe (PI). Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, 1994.
- BALTAR, C.A.M.; BALTAR, L.M.; MACIEL, J.C.B.; SILVA, F.J.B. da. Características físicas e reológicas de amostras de atapulgitas de Guadalupe-PI. In.: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Baltar, C.A.M.B.; Oliveira, J.C.S.; Barbosa, J.P. (Editores). Volume 1, p. 665-672. Recife, 2002.
- DARLEY, H. C. H. e GRAY, G. R., Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. Houston : Gulf Publishing Company, 643 p., 1988.
- ESLINGER, E. e PEVEAR, D., Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers. SEPM Short Courses Notes No. 22, 396 p., 1988.
- GONZÁLEZ, F. et al. Thermochimica Acta. v. 194, p. 239-246. 1992.
- GRIM, R. E., Clay Mineralogy. New York : McGraw-Hill. 596 p., 1968.
- GRUBER, K.A.; NEWSOME, B.T.; MOSKO, J.T.; STOY, W.S. The stability of attapulgitite in aqueous chemical systems. Rotterdam, Netherlands, 515-519, 1996.
- HADEN JUNIOR, W.L.; SCHWINT, I.A. Attapulgitite its properties and applications. Industrial and Engineering Chemistry, Washington, 59, 9, 59-69, 1967.
- LUZ, A.B.; ALMEIDA, S.L.; RAMOS, L.T.S. Estudos tecnológicos para aproveitamento da atapulgita de Guadalupe-PI. CETEM/DNPM, Série Tecnologia Mineral; 42, Seção Beneficiamento, 27), Rio de Janeiro, 1988.
- MACKENZIE, R. C., The Differential Thermal Investigation of Clays. London: Mineralogical Society, 456 p., 1957.
- MELAMED, R.; PEDRO, H.H.B.; LUZ, A.B. Eficiência de minerais industriais na sorção de metais pesados. In.: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Baltar, C.A.M.B.; Oliveira, J.C.S.; Barbosa, J.P. (Editores). Volume 2, p. 418-423. Recife, 2002.
- MIFSUD, A. *et al.* Clay Minerals. v. 13, p. 367-374. 1978.
- MOORE, D.M., REYNOLDS, Jr. R. C., X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals. Oxford : Oxford University Press, 332 p., 1989.
- PEREIRA NETO, J.; ALMEIDA, S.L.M.; CARVALHO, R. M. Atapulgita do Piauí para a Indústria farmacêutica, Rio de Janeiro, Série Tecnologia Mineral; 64, 1993.
- SOUZA SANTOS, P. Tecnologia das Argilas. Edgard Blücher, v.1, 340 p. São Paulo, 1975(a).

SOUZA SANTOS, P. Tecnologia de Argilas, v. 2. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1975(b).

SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Ocorrência brasileiras de argilas contendo argilominerais do grupo das hormitas (paligorsquita – atapulgita – sepiolita). *Cerâmica*, 30, 179, p. 319-336, 1984.

VAN OLPHEN, H., FRIPIAT, J.J. Data Handbook for Clay Materials and other Non-Metallic Minerals. Oxford : Pergamon Press, 346 p., 1979.