

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E BENEFICIAMENTO DAS BENTONITAS DA REGIÃO DE CUBATI E PEDRA LAVRADA-PB

D. A. Tonnesen¹, L. C. Bertolino¹, A. B. Luz¹, F. T. Silva² e D. M. O. Timóteo¹

¹CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação

²UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

diegotonnedsen@gmail.com, lcbertolino@cetem.gov.br, adaobluz@cetem.gov.br, dtimoteo@cetem.gov.br, flatesi@metalmat.ufrj.br

Artigo submetido em outubro/2011 e aceito em março/2012

RESUMO

O estado da Paraíba é responsável pela maior produção de bentonita bruta do país, oriunda de um dos maiores depósitos do Brasil, localizado no município de Boa Vista. Recentemente, novas ocorrências foram descobertas nas regiões de Cubati e Pedra Lavrada. Diante da expectativa de ampliação da produção mineral e da consolidação do estado como o maior produtor do país, este trabalho tem por objetivo a caracterização

mineralógica e beneficiamento das argilas montmoriloníticas desses novos depósitos visando o seu uso como viscosificante mineral na formulação de fluidos de perfuração de poços de petróleo. As diferentes amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, ensaios de viscosidade e filtrado API.

PALAVRAS-CHAVE: Montmorilonita, ativação, caracterização mineralógica, bentonita.

MINERALOGICAL CHARACTERIZATION AND TREATMENT OF BENTONITES FROM CUBATI AND PEDRA LAVRADA-PB REGION

ABSTRACT

The state of Paraíba is responsible for the most part of bentonite production in the country, originated from the biggest deposits in Brazil located in Boa Vista. In anticipation of the expansion of mineral production and the Paraíba state consolidation as the largest producer in the country, the aim of this study was to develop the mineralogical characterization and

treatment of the montmorillonite clay deposits aiming its use as a mineral component of oil well drilling fluids. For this, the samples were characterized by x-ray diffraction, scanning electron microscopy, viscosity and API filtered tests.

KEY-WORDS: Montmorillonite, treatment, mineralogical characterization, bentonite.

1 INTRODUÇÃO

A bentonita é uma argila plástica e coloidal constituída, essencialmente, por montmorilonita e outros minerais do grupo das esmectitas, com outros componentes como: caulinita, illita, feldspatos, anfibólios, cristobalita e quartzo. O total de componentes não argilosos na bentonita é, dificilmente, inferior a 10%. Tais componentes apresentam cores variadas, tais como: branco, cinza, amarelo, marrom, verde e azul (Grim, 1968)

A bentonita, geralmente, possui a estrutura interestratificada entre membros da família das esmectitas e outros filossilicatos. A estrutura dos filossilicatos é composta pelas seguintes unidades estruturais: uma folha de tetraedros de sílica, ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base, e uma folha de octaedros de alumina ligados pelas faces laterais (Porto & Aranha, 2010; Uskarei, 2006)

Neste tipo de estrutura, as folhas de tetraedros de lamelas diferentes encontram-se adjacentes, enquanto os átomos de oxigênio localizam-se em posições opostas, levando a uma fraca ligação entre as camadas. Além disso, existe forte potencial repulsivo na superfície das lamelas, resultante do desbalanceamento elétrico. Esses dois fatores contribuem para o aumento da distância entre as camadas, quando em presença de água, provocando o inchamento da argila.

As propriedades reológicas mais importantes da bentonita são a viscosidade e a tixotropia. A bentonita pode ser usada como agente controlador de viscosidade de um fluido de perfuração, de modo a permitir uma maior eficiência no transporte de fragmentos de rochas para a superfície. Quanto às propriedades tixotrópicas, estas são de grande importância, pois permitem que a suspensão assuma 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 como a paralisação do bombeamento para a troca de broca de perfuração ou na colocação de novas colunas de perfuração.

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. Desempenham uma série de funções essenciais dependentes diretamente das suas propriedades físicas e químicas, ou seja, densidade, viscosidade, consistência do gel, controle de filtrado e reboco e inibição das argilas hidratáveis (Barbosa *et al.*, 2007). Na Tabela 1, constam as especificações para uso de bentonita em fluidos de perfuração de poços de petróleo baseado na dispersão de 24,3 g de argila em 500 mL de água destilada (Aranha, 2007).

Tabela 1. Requisitos da norma Petrobras N-2604.

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

É conhecido que, para uso como viscosificante mineral na perfuração de poços de petróleo, as bentonitas devem apresentar um alto grau de inchamento, característica presente preferencialmente nas bentonitas do tipo sódica (James *et al.*, 2008). 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 por que a capacidade de expansão da bentonita sódica é muito maior do que a do tipo cálcica. Para o uso de bentonitas do tipo cálcica, predominantes no Brasil, deve-se realizar uma etapa denominada de ativação com barrilha (Na_2CO_3), em que os íons Ca^{2+} são trocados por íons Na^+ . Esse processo foi desenvolvido e patenteado na Alemanha, no ano de 1933, pela empresa Erblosh & Co e é atualmente utilizado pelos países que não dispõem de bentonita sódica natural (Aranha *et al.*, 2002; Luz e Oliveira, 2008; Menezes *et al.*, 2009 e Baltar *et al.*, 2003).

O arcabouço geológico presente no município de Cubati, é constituído pela Formação Campos Novos datando do Cenozóico, Granitóides de composição variada e Suíte calcialcalina de médio a alto potássio Itaporanga (ambos datando do Neoproterozóico) e Complexo Serrinha-Pedro Velho (de idade Paleoproterozóica) CPRM (2002). A Formação Campos Novos é composta por arenitos localmente silicificados e argilitos, estes últimos explorados comercialmente pelo conteúdo de argilominerais do grupo das bentonitas, que ocorrem na região de Cubati, Pedra Lavrada e Boa Vista (PB), e ainda é constituída por basaltos e argila montmorilonítica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Amostragem e Preparação

Foram coletadas três amostras de bentonita com aproximadamente 40 kg (Cinza CN, Clara CN e Cinza PL), sendo as duas primeiras do depósito Campos Novos, em Cubati e a última do depósito Campinhos, em Pedra Lavrada – PB (Figura 1). Foi utilizada a técnica de amostragem aleatória, onde os incrementos foram escolhidos de maneira fortuita, de modo que todas partes do material possuam a mesma probabilidade de serem selecionados. No CETEM, essas amostras foram secas ao sol por um período de 8 h e cominuídas em um britador de rolos. O produto da cominuição foi homogeneizado em pilha e dessa foram retiradas alíquotas para as etapas de caracterização mineralógica e beneficiamento.

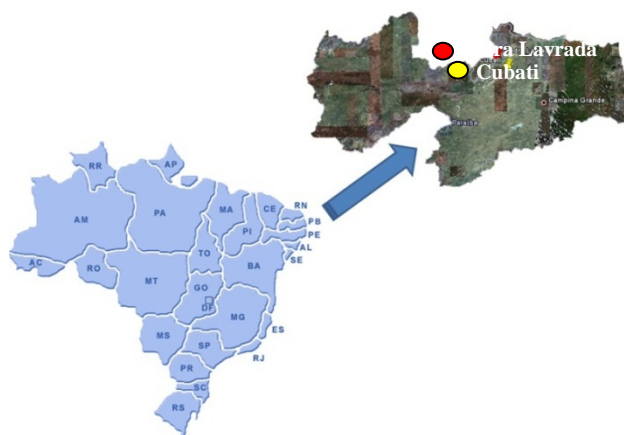


Figura 1. Localização dos depósitos de Cubati e Pedra Lavrada – PB.

2.2 Caracterização Mineralógica

As análises utilizadas na caracterização das bentonitas dos novos depósitos da Paraíba foram: difratometria de raios - X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios- X (FRX) e capacidade de troca catiônica (CTC).

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Bruker-D4 Endeavor do CETEM, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (40 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo, com tempo de contagem de 0,5 segundo por passo e coletados de 4 a 80° 2 θ , com detector sensível à posição LynxEye. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006), em software Bruker DiffracPlus. A difratometria de raios - X foi o principal método utilizado na caracterização mineralógica das amostras de bentonita.

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

As análises químicas por fluorescência de raios-X foram realizadas por uma varredura semiquantitativa em amostras previamente moídas abaixo de 0,074 mm e fundidas com tetraborato de lítio a uma temperatura de 1.000 °C, na proporção de 1:6 amostra/fundente.

2.3 Ensaios de Beneficiamento

Os ensaios de beneficiamento das bentonitas de Cubati e Pedra Lavrada foram realizados no Laboratório de Minerais Industriais do CETEM e consistiram das seguintes etapas: ativação da bentonita, preparação da suspensão mineral, medições de pH das suspensões, testes de viscosidade para determinação da viscosidade plástica e aparente e ensaios de filtrado API.

As amostras foram ativadas com solução de carbonato de sódio (Na₂CO₃) a 5%, adicionadas de forma que o volume dispersado em cada alíquota correspondesse a 0,019, 0,038, 0,057, 0,076 e 0,095 meq/100g de argila seca. Essas amostras foram colocadas em bandejas e vedadas com plástico para evitar a perda de umidade. Posteriormente, foram realizadas três coletas com intervalos de 24 horas (48, 72 e 96 h). Em seguida, as amostras foram desagregadas no moinho analítico, por 40 segundos, até obter a massa de 24,3 g na granulometria inferior a 0,074 mm, de acordo com as normas da Petrobras.

Após o processo de ativação, os materiais coletados foram transferidos para um agitador Hamilton Beach, para a preparação de uma suspensão composta de 24,3 g de bentonita e 500 ml de água destilada, sob agitação de 17000 rpm durante 20 min. Ao final desse procedimento, a suspensão foi transferida para um recipiente fechado, onde permaneceu em repouso por 24 h.

Para os ensaios de viscosidade, foi utilizado um viscosímetro FANN modelo 35A. A suspensão preparada 24 h antes foi novamente agitada nas mesmas condições por um período de 5 min e transferida para o recipiente do viscosímetro, onde foram feitas as leituras em 600 rpm, após 2 min, e em 300 rpm, após 15 s.

Após o ensaio de viscosidade, a suspensão foi retornada para o copo do agitador Hamilton Beach e agitada, novamente, durante 1 min, na velocidade de 17000 rpm. Em seguida foi transferida para o filtro API FANN, modelo 12B e filtrada, utilizando-se papel de filtro tipo

Whatman nº 50, a uma pressão de 100 psi, durante 30 min. O filtrado foi coletado em uma proveta com precisão de 0,2 ml.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização Mineralógica

A análise por difratometria de raios - X (Figura 2) indicou, nas três amostras de bentonita, são constituídas por montmorilonita (esmectita), caulinita e quartzo. A amostra bentonita cinza de Pedra Lavrada apresenta, ainda, uma indicação de illita em sua composição.

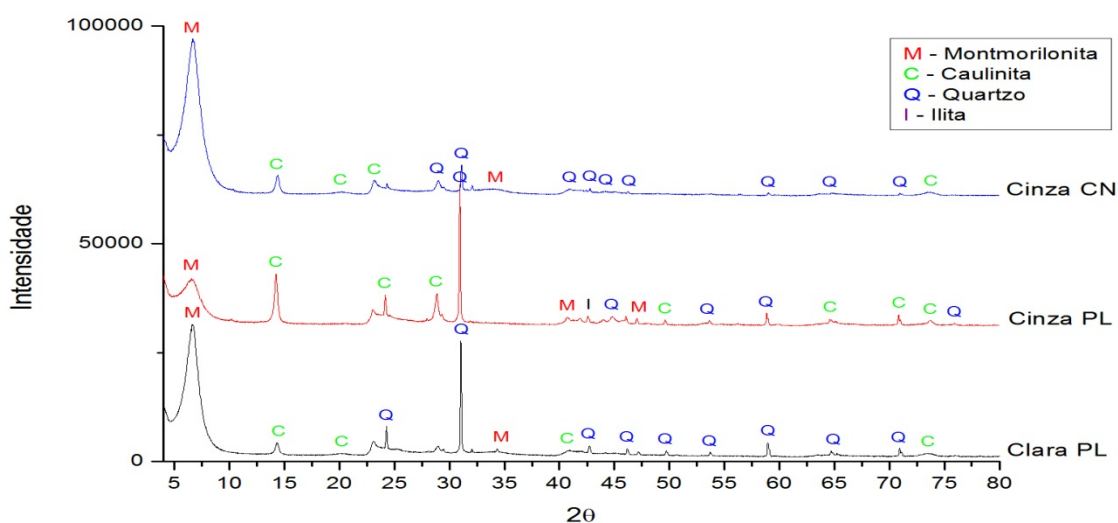


Figura 2. Difractogramas de raios - X das amostras de bentonita estudadas. Co K α (40 kV/40 mA).

A análise química das amostras de bentonita apresentada na Tabela 2, indica que o teor de Ca nas amostras é sempre superior ao teor de Na, o que demonstra a importância do processo de ativação para o uso dessas bentonitas como viscosificante nos fluidos de perfuração de poços de petróleo. Além disso, o teor de SiO₂ sendo bastante diferenciado nas três amostras analisadas, deverá refletir na viscosidade das suspensões preparadas.

Tabela 2. Análise química das amostras de bentonita (% em peso). PF = perda ao fogo

	Clara – CN	Cinza – CN	Cinza – PL
Al ₂ O ₃	16,1	22,2	13,55
BaO	0,023	0,03	0,018
CaO	0,94	0,58	0,07
Cr ₂ O ₃	0,018	0,026	0,01
Fe ₂ O ₃	5,07	3,93	3,31
K ₂ O	0,314	0,75	0,304
MgO	2,5	3,07	0,64
MnO	0,016	0,015	0,02
Na₂O	0,278	0,524	0,112
P ₂ O ₅	0,032	0,04	0,023
SiO₂	65,6	56,5	75,7
SrO	0,001	0,003	<0,001
TiO ₂	0,68	0,82	0,82
PF	7,63	9,34	5,05
Total	99,202	97,828	99,627

As imagens obtidas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), apresentadas na Figura 3, mostraram que as amostras são constituídas por aglomerados de argilominerais e quartzo, estando este distribuído na forma de pequenos grãos dispersos nas amostras. Na figura 4 é apresentado o EDS da amostra Cinza CN, em que foram obtidos os melhores resultados de viscosidade e filtrado API.

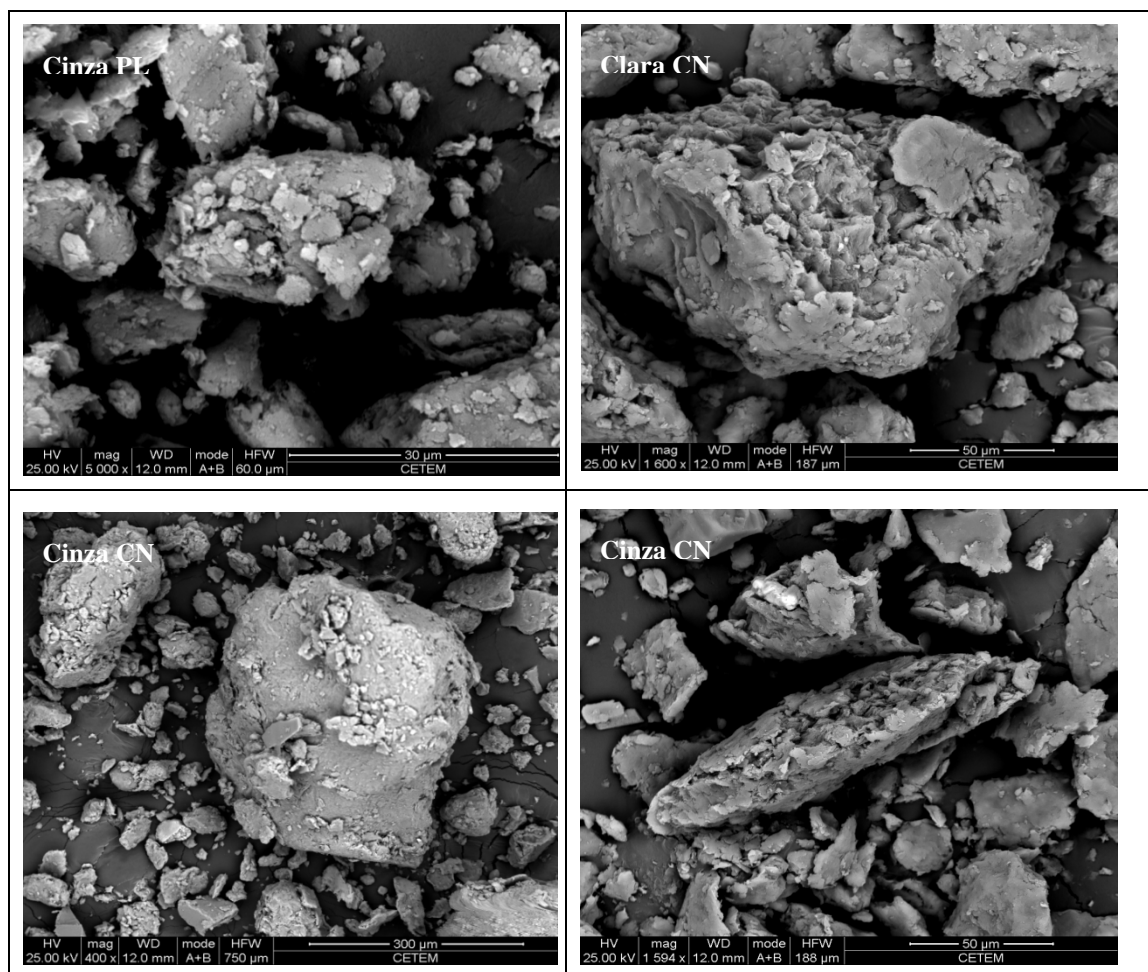


Figura 3. Imagens das três amostras de bentonita obtidas por MEV. Elétrons retroespalhados.

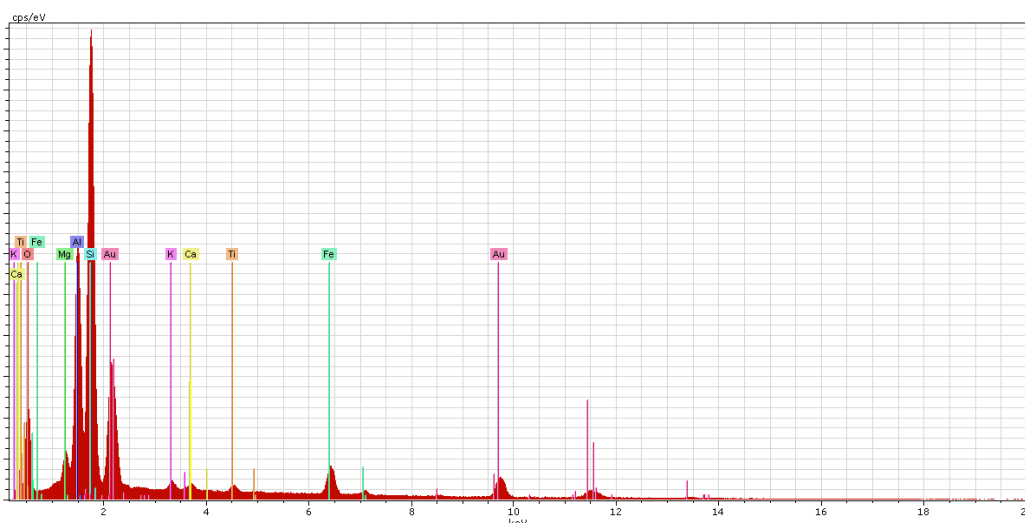


Figura 4. EDS da amostra de bentonita Cinza CN.

A análise da capacidade de troca de cátions das bentonitas de Campos Novos (CN) e Pedra Lavrada (PL) apresentou os resultados contidos na tabela 3 que também contém dados

referentes as bentonitas de Boa Vista (BV) e Wyoming nos Estados Unidos para fins de comparação.

Tabela 3. Resultado da análise de capacidade de troca catiônica.

Amostra	CTC (meq/100g)
Cinza PL	43,0
Clara CN	49,1
Cinza CN	53,5
Chocolate BV	106,0
Chocobofoe BV	61,0
Bofe BV	74,0
Verde Lodo BV	54,0
Wyoming	62,0

Os valores de CTC esperados para bentonita variam de 60 a 170 meq/100g, nenhuma amostra analisada encontrou-se nessa faixa, provavelmente devido à presença de contaminantes, principalmente quartzo.

3.2 Ensaio de Beneficiamento

Os resultados dos testes de viscosidade em função da percentagem em peso de Na_2CO_3 adicionado na etapa de ativação são apresentados nas Figuras 5 e 6 para efeito de comparação entre os resultados obtidos com as argilas de Campos Novos e Pedra Lavrada e as argilas de Boa Vista. Os resultados de viscosidade plástica são apresentados na Figura 7.

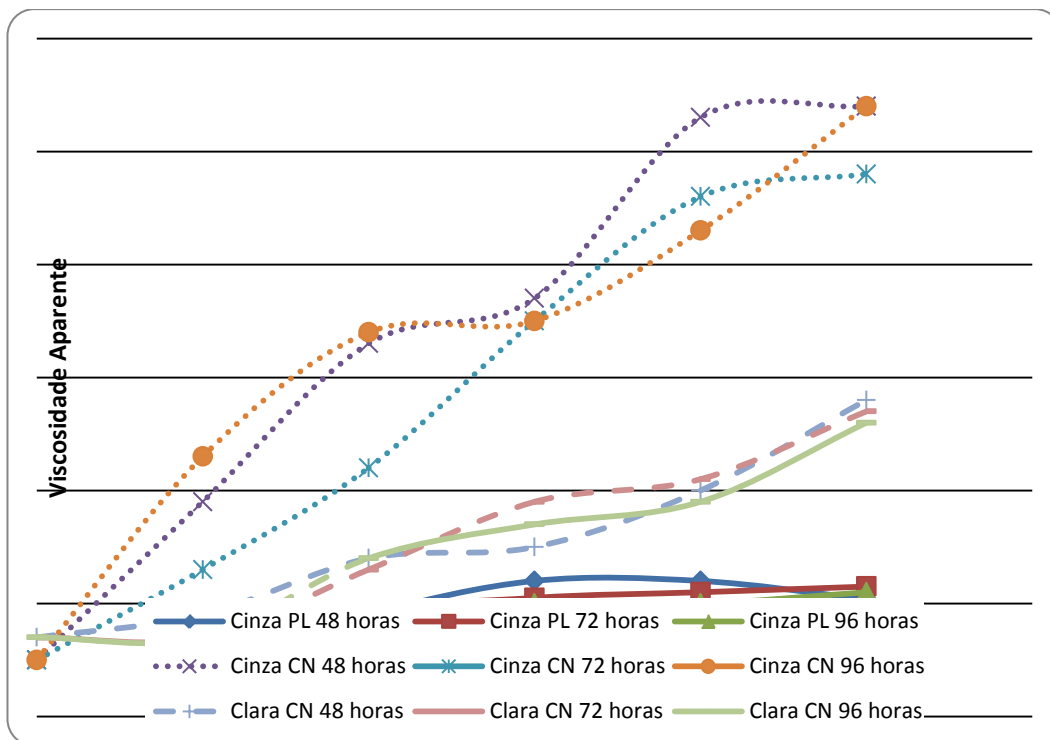


Figura 5. Variação da viscosidade aparente em função do tempo de cura e do percentual de Na₂CO₃.

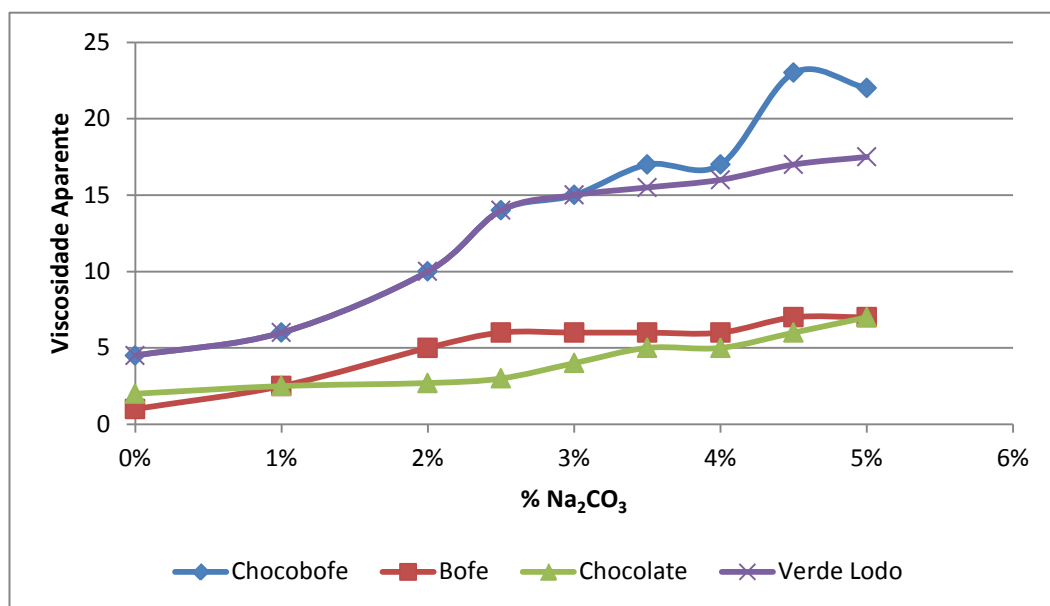


Figura 6. Variação da viscosidade aparente em função do percentual de Na₂CO₃ (Baltar *et al.*, 2003)

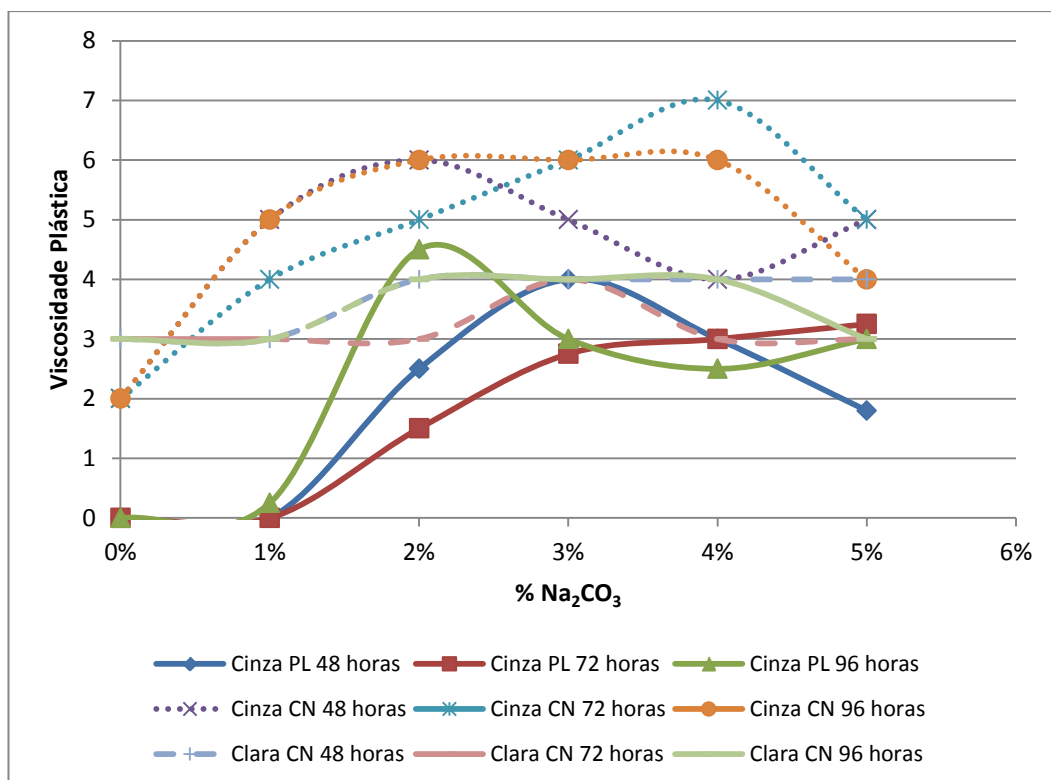


Figura 7. Variação da viscosidade plástica em função do tempo de cura e do percentual de Na_2CO_3 .

Nota-se que, para a bentonita do tipo cinza CN, a viscosidade aparente mínima requerida pela norma Petrobras 2605 (15 cP) é atingida quando a argila é ativada utilizando-se em torno de 3% de barrilha. Enquanto isso, para as bentonita do tipo clara CN e cinza PL mesmo utilizando-se 5% de barrilha na etapa de ativação, o requisito mínimo (15 cP) não foi atingido. Além disso, não se observou uma influência significativa do tempo de ativação na viscosidade das suspensões. A análise dos dados obtidos para a viscosidade plástica não permitiu definir o comportamento desta variável em função do teor de Na_2CO_3 , entretanto pode-se destacar que a bentonita cinza CN manteve valores de viscosidade plástica aceitos pela norma em todos os experimentos.

Os resultados obtidos nos ensaios de filtrado API podem ser vistos na Figura 8 e na Tabela 3, que apresenta, ainda, os valores de pH obtidos para as diversas suspensões em função do percentual de Na_2CO_3 usado na ativação. A análise dos resultados obtidos com a bentonita do tipo cinza CN indica que o processo de ativação é mais promissor, principalmente do ponto de vista do filtrado API obtido, sendo que os valores obtidos aproximam-se bastante do requisito da norma Petrobras 2604 (18 mL).

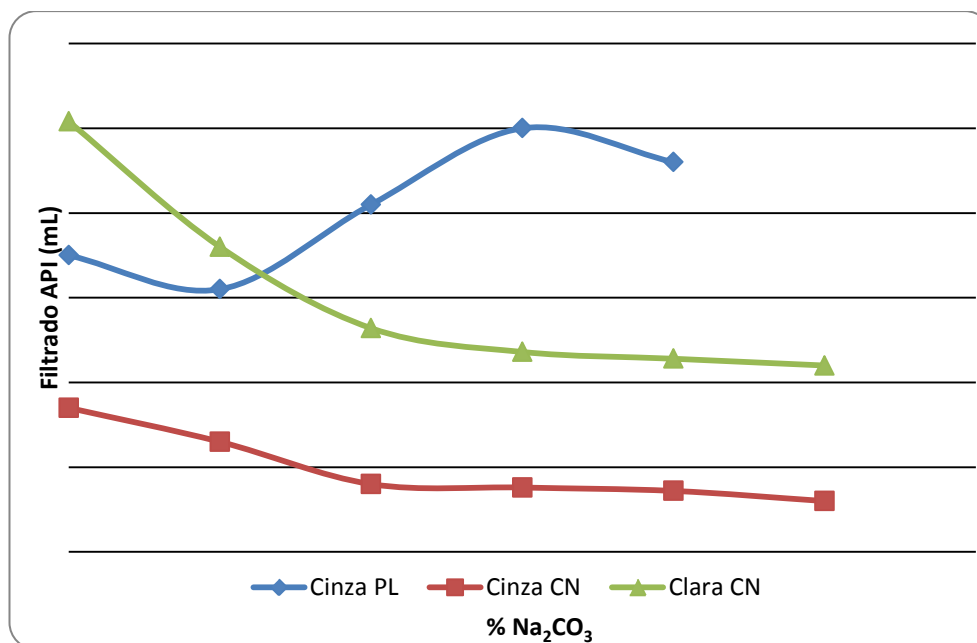


Figura 8. Influência do teor de Na_2CO_3 nos valores de filtrado API.

Tabela 3. Valores de pH e filtrado obtidos para as diferentes amostras.

Amostras	pH	Filtrado API (mL)	Amostras	pH	Filtrado API (mL)	Amostras	pH	Filtrado API (mL)
Cinza CN	7,65	23,5	Clara CN	9,77	40,4	Cinza PL	10,02	40,0
Cinza CN 1%	11,46	21,5	Clara CN 1%	11,76	33,0	Cinza PL 1%	10,51	38,6
Cinza CN 2%	11,78	19,0	Clara CN 2%	11,99	28,2	Cinza PL 2%	10,02	35,5
Cinza CN 3%	12,33	18,8	Clara CN 3%	12,33	26,8	Cinza PL 3%	10,06	38,0
Cinza CN 4%	12,35	18,6	Clara CN 4%	12,39	26,4	Cinza PL 4%	10,07	37,4
Cinza CN 5%	12,67	18	Clara CN 5%	12,48	26,0	Cinza PL 5%	10,02	41,0

A respeito do pH das suspensões após o processo de ativação, somente a amostra cinza PL atendeu ao requisito da norma (pH no máximo 10,0), entretanto não atingiu a viscosidade mínima e volume máximo de filtrado especificado pela mesma. O mais notório foi o fato de a bentonita Clara CN natural já possuir um pH bastante elevado (pH = 9,77). Para otimizar esse parâmetro serão necessários novos estudos, por exemplo, a fim de buscar uma fonte alternativa de sódio.

4 CONCLUSÕES

Os três tipos de amostras estudadas – cinza PL, cinza CN e clara CN – possuem picos característicos de montmorilonita (esmeclita), caulinita e quartzo, com a amostra cinza PL apresentando ainda um pico correspondente a illita. As indicações nos difratogramas apontam um maior teor de quartzo nas amostras cinza PL e clara CN.

Os testes de viscosidade realizados foram satisfatórios apenas quando se utilizou a bentonita cinza CN. As bentonitas cinza PL e clara CN não atingiram o valor especificado na norma Petrobras, mesmo utilizando-se o teor máximo de Na_2CO_3 na etapa de ativação. Esse fato pode ser atribuído ao maior teor de quartzo presente nestas amostras.

Nenhuma amostra atingiu as especificações de filtrado API e pH da norma Petrobras 2604, entretanto os resultados obtidos com a bentonita cinza CN mostraram-se bastante promissores.

Cabe ressaltar que os resultados obtidos nesse estudo não podem ser generalizados para todo o depósito das fazendas Campos Novos e Campinhos. Para isso seria necessário um mapeamento geológico da região para que pudesse analisar as variações que ocorrem nas camadas ao longo do perfil geológico.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as empresas pelo fornecimento das amostras. Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela oportunidade de utilização dos seus laboratórios. Ao CNPq e a FAPERJ pelo apoio financeiro.

6 BIBLIOGRAFIA

1. ARANHA, I. B. Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas. 2007. 155 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
2. ARANHA, I. B.; OLIVEIRA, C. H.; NEUMANN, R.; ALCOVER NETO, A.; LUZ, A. B. (2002) Caracterização Mineralógica de Bentonitas Brasileiras. In.: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Volume 1, Recife, 2002.
3. BALTAR, C. A. M.; LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H.; ARANHA, I.B. Caracterização, ativação e modificação superficial de bentonitas brasileiras. In.: Insumos minerais para perfuração de poços de petróleo. Baltar, C.A.M.; Luz, A.B. (Editores), UFPE/CETEM-MCT, 21-46, 2003.
4. BARBOSA, M. I. R.; AMORIM, L. V.; BARBOZA, R. A.; FERREIRA, H. C. Desenvolvimento de compósitos bentonita/polímeros para aplicação em fluidos de perfuração. *Matéria (Rio J.)*, Rio de Janeiro, v. 12, n.2, 2007. Disponível em http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762007000200015&lng=pt&nrm=iso. Acessos em 08 fev. 2011. doi: 10.1590/S1517-70762007200015.
5. CPRM - Serviço Geológico do Brasil. Sistema de Informações Geográficas (SIG). 2002. (CD-ROM).
6. GRIM, R. E., *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill. 596 p, 1968.
7. JAMES, O. O., M. ADEDIRAN MESUBI, F. A. ADEKOLA, E. O. ODEBUNMI, J. I. D. ADEKEYE. Beneficiation and characterization of a bentonite from north-eastern Nigeria. *Journal of the North Carolina Academy of Science*. 124 (4). 2008. pp. 154-158.
8. LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H. Argilas – Bentonita. In.: Rochas e Minerais Industriais – Usos e Especificações. Adão B. Luz; Fernando F. Lins. (Editores), CETEM-MCT, p.239-253, 2008.
9. MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. *Cerâmica*, 55, 163-169, 2009.
10. PORTO, J. P. P.; ARANHA, I. B. Caracterização Cristalográfica Preliminar de Bentonitas Brasileiras. *Anais da JIC*, 2010.

11. USKARCI, T. Behaviour of Bentonite Suspensions in Non-Aqueous Media. Thesis. Middle East Technical University, 2006. 110 p.