



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**

**RELATÓRIO TÉCNICO - CIENTÍFICO**

***Caracterização reológica da argila bentonítica derivada do intemperismo de basaltos – Formação Mosquito, Bacia do Parnaíba, sul do Maranhão.***

Bolsista: Marcus Vinicius Costa Silva

**Unidade:** Instituto de Tecnologia

**Curso:** Engenharia Química

**Período:** 6º

**Data de ingresso como bolsista do CNPq:** Agosto de 2010 a Julho de 2011

**Bolsista de renovação:** Período: Agosto de 2011 a Julho de 2012

**Orientador:** Profº Rômulo Simões Angélica (Instituto de Geociências/UFPA)

**Projeto de pesquisa do orientador:** MINOMAT – Dos Minerais aos Novos Materiais

## 1. INTRODUÇÃO

Neste relatório são apresentadas as atividades desenvolvidas do trabalho intitulado “Caracterização reológica da argila bentonítica derivada do intemperismo de basaltos – Formação Mosquito, Bacia do Parnaíba, sul do Maranhão”. Parte do trabalho foi executada na Oficina de Preparação de Amostras (OPA), Laboratório de Sedimentologia, Laboratório de Análises Químicas e Laboratório de Caracterização Mineral, ambos pertencentes ao Instituto de Geociências da UFPA, sob a orientação do Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica. Outra parte foi executada no laboratório da empresa Drescon S/A, localizada no município de Boa Vista (PB), parceira no desenvolvimento das pesquisas acerca das bentonitas.

Bentonitas referem-se a um tipo de argila muito utilizada na indústria. Formadas por argilominerais esmectíticos, podem se apresentar na forma sódica, cálcica ou policatiônica – dependendo de qual cátion é mais predominante em sua constituição interplanar (Amorim et al., 2006). As bentonitas sódicas apresentam, em especial, um índice de inchamento e uma capacidade de troca de cátions elevados, o que lhes conferem uma grande aplicabilidade principalmente como aditivos em fluidos de perfuração (Coelho et al., 2007a, b).

Os fluidos de perfuração, também chamados de lamas, são indispensáveis à indústria de perfuração de poços de petróleo (Amorim et al., 2007). As principais funções dos fluidos durante as operações de perfuração são as seguintes: remover os detritos gerados pela broca, resfriar e limpar a broca e estabilizar as paredes do poço evitando seu desmoronamento.

Os fluidos à base de água e argilas bentoníticas são os mais utilizados na maioria das perfurações em todo o mundo por serem considerados ecologicamente seguros, ao contrário, por exemplo, de fluidos à base de óleo. Esses últimos possuem alto poder de contaminação das formações geológicas com as quais entram em contato durante as perfurações.

No Brasil, as argilas mais utilizadas no preparo de fluidos de perfuração são as argilas bentoníticas provenientes do município de Boa Vista, no estado da Paraíba. No entanto, a exploração dos jazimentos de Boa Vista por dezenas de anos levou ao esgotamento das variedades de boa qualidade, o que pode comprometer o abastecimento do setor petrolífero pelo mercado interno, levando a uma dependência maior de bentonitas importadas (Amorim et al., 2004; Menezes et al., 2008).

Todo esse panorama evidencia a importância da descoberta de novos jazimentos de bentonitas no Brasil. Assim sendo, o Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada do IG/UFPA vem desenvolvendo trabalhos de prospecção, caracterização, modificação e aplicação dessas novas ocorrências, como a de Formosa da Serra Negra (MA), que foi primeiramente estudada por Paz (2010), e agora nesse trabalho foi caracterizada química, mineralógica e reologicamente.

## 2. JUSTIFICATIVA

Um grupo especial de argilas são as esmectitas, sendo a montmorillonita a sua principal representante e principal constituinte das bentonitas, insumos de grande valor comercial (Paz, 2010). Tecnicamente, as argilas esmectíticas são geralmente denominadas bentonitas, que foi o termo dado às argilas plásticas e coloidais inicialmente encontradas na região de Fort Benton, (Wyoming, EUA), que apresentam a propriedade específica e peculiar de aumentar (inchar) várias vezes o seu volume inicial se umedecida com água (Santos, 1989).

As argilas bentoníticas estão incluídas na classe dos minerais de maior interesse industrial, possuindo um largo campo de aplicação. Desta forma, o estudo do comportamento reológico de dispersões de argilas bentoníticas é de grande interesse para as mais diversas finalidades tecnológicas. Os principais usos de dispersões de bentonitas podem ser divididos em três categorias. Na primeira, estão incluídas as aplicações como areias de fundição, materiais de vedação em engenharia civil, pelletização de minério de ferro e em fluidos de perfuração de poços de petróleo, sendo estas as que apresentam maior consumo de bentonita. Na segunda, estão incluídas as aplicações com menor consumo de bentonita, como tintas, adesivos (em materiais asfálticos e látex), usos farmacêuticos, cosméticos, como cargas e na purificação de águas. Na terceira, estão incluídas as novas tendências: nanocompósitos, engenharia de nanopartículas e heteroestruturas porosas (Lagaly & Ziesmer, 2003).

Segundo o Sumário Mineral do DNPM (Brasil, 2008), os EUA são o maior produtor de bentonitas do mundo, e o Brasil figura entre os dez principais produtores mundiais, explorando depósitos relativamente pequenos, sendo que os mais importantes estão localizados na Região Nordeste, Estado da Paraíba, no Município de Boa Vista, representando cerca de 90 % da produção nacional.

As bentonitas da Paraíba foram descobertas no início da década de 60 e logo depois teve início o processo de industrialização e o Brasil passou, pouco a pouco, a produzir bentonitas nas formas sódica e cálcica, atendendo assim as exigências do mercado interno. Segundo levantamento do Departamento Nacional de Produção Mineral referente a 2008, a quantidade de argila bruta e beneficiada (bentonita sódica) produzida na Paraíba representa 88,5 % da produção nacional, sendo os 11,5 % restantes produzidos nos Estado de São Paulo, Bahia e Paraná. Atualmente, as argilas bentoníticas industrializadas na Paraíba são principalmente utilizadas como areias de fundição, pelletização de minério de ferro, “cama” de dejetos animais (*Pet Litter*) e como agente viscosificante e tixotrópico em fluidos de perfuração em operações de sondagem, poços de água e de petróleo (Brasil, 2008).

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 (Luz & Baltar, 2003). Esses fluidos, também chamados lamas, são tradicionalmente classificados de acordo com o seu constituinte principal em: fluidos à base de gás,

fluidos à base de óleo e fluidos à base de água. Sendo os fluidos à base de água e argilas bentoníticas ou fluidos hidroargilosos, os mais utilizados na maioria das perfurações em todo o mundo por serem considerados ambientalmente seguros.

Os fluidos são empregados para auxiliar as operações de perfuração, desempenhando diversas funções, como: remover os detritos gerados pela broca, resfriar e limpar a broca, estabilizar as paredes do poço evitando o seu desmoronamento, formar uma camada pouco espessa e de baixa permeabilidade (reboco) nas paredes do poço, controlar a pressão para evitar a entrada de fluxos de óleo, gás ou água proveniente das rochas perfuradas, promover o efeito de flutuação, já que a tubulação de um poço imerso no fluido tem seu peso reduzido devido ao empuxo reduzindo a tensão no mecanismo de perfuração, entre outras (Darley & Gray, 1988).

Para que os fluidos desempenhem com eficiência todas essas funções, devem apresentar características reológicas e de filtração adequadas. Reologia é a ciência que estuda a deformação da matéria, no caso de corpos rígidos, ou o escoamento dos fluidos, no caso de sistemas líquidos ou gasosos (Machado, 1983).

Viscosidade é o inverso da fluidez; mede a resistência de um líquido em fluir, em escoar. É o atrito interno de um fluido (Fox, 2006). Para fluidos à base de água e argilas bentoníticas, a Petrobras especifica que os valores das viscosidades aparente e plástica devem apresentar um mínimo de 15,0 cP e 4,0 cP, respectivamente, enquanto que o volume de filtrado não deve ultrapassar 18,0 mL (Petrobras, 1998).

Nos dias atuais, os fluidos de perfuração têm sido alvo de diversas discussões entre pesquisadores, empresas da área e órgãos ambientais. O principal ponto de discussão é encontrar soluções aos problemas causados pela contaminação das formações geológicas com as quais o fluido de perfuração entra em contato, podendo-se destacar os reservatórios de hidrocarbonetos e os aquíferos. Esse é o caso, por exemplo, de fluidos a base de óleo, que nos últimos anos, devido ao seu alto potencial de poluição, tem seu uso condenado em alguns países (Farias, 2009).

Por conta disso, mesmo com o desenvolvimento de novos tipos de fluidos, as principais empresas de sondagem do Brasil dão preferência aos tradicionais fluidos à base de água e argilas bentoníticas, por serem considerados ecologicamente seguros. A Petrobras utiliza esse tipo de fluido tanto em perfurações terrestres quanto marítimas. O consumo anual de bentonita sódica para uso em fluidos de perfuração é da ordem de 25 mil toneladas, consumo que tem se mantido praticamente inalterado nos últimos anos (Luz & Baltar, 2003).

Depois de 40 anos de exploração das jazidas bentoníticas da Paraíba, que são as mais importantes do país, alguns tipos já estão exaurindo, como a argila CHOCOLATE, de boas propriedades tecnológicas. Outras como as argilas BOFE e VERDE-LODO existem em boa quantidade, porém com qualidade inferior (Amorim et al., 2004). Dessa forma, os novos depósitos descobertos, como o de Formosa da Serra Negra, devem ser estudados para determinar seu potencial tecnológico e com isso poder dispor de possíveis acréscimos ou substitutos aqueles antes existentes e assim evitar que o país importe ainda mais do que já vem importando.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Determinar o potencial reológico da argila bentonítica ocorrente no município de Formosa da Serra da Negra (Sul do Maranhão), visando seu uso em fluidos de perfuração.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar química e mineralogicamente a argila bentonítica em questão.
- Verificar se a argila bentonítica, naturalmente policatiônica, poderá ser transformada em sódica a partir do tratamento com barrilha e posteriormente apontar se as propriedades reológicas estão de acordo com as especificações da Petrobras para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo.

### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 MATERIAIS

##### 4.1.1 ORIGEM DO MATERIAL DE ESTUDO

O material utilizado no desenvolvimento deste trabalho é proveniente de um afloramento de basalto intemperizado da Formação Mosquito, (Coordenadas 06°25'12'' S 46°10'52'' W), situado as margens da Rodovia (MA 006), município de Formosa da Serra Negra, sul do Maranhão. Trata-se de saprólito de basalto amigdaloidal (Figura 1), com mais de dois metros de espessura, intercalado com níveis de arenitos associados a esta unidade ou a Formação Corda.

Segundo Paz (2010), esse material apresenta mineralogia a base de esmectitas, e magnitude importante do ponto de vista tecnológico, o que levou a denominá-lo de **Bentonita Formosa**, nome que faz menção ao seu lugar de ocorrência e a uma esmectita com potencial de aproveitamento econômico.



Figura 1- Saprólito basáltico amigdaloidal.

#### 4.1.2 ORIGEM DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA

Três amostras de bentonitas comerciais foram utilizadas como padrão de referência no estudo de caracterização tecnológica da Bentonita Formosa. Duas são brasileiras, as variedades **Chocolate** e **Bofe**, provenientes do município de Boa Vista, estado da Paraíba, e foram adquiridas na forma *in natura* de uma mineradora que as explora. A terceira é proveniente do estado de **Wyoming** (EUA), SWy-2, adquirida da *Clay Minerals Society* ([www.clays.org](http://www.clays.org)), referência mundial em usos em fluidos de perfuração de poços de petróleo, por ser naturalmente sódica.

#### 4.2 MÉTODOS

##### 4.2.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA REPRESENTATIVA

Uma quantidade de 35 kg de Bentonita Formosa foi britada em britador de mandíbulas RETSCH, modelo BB2. Em seguida a amostra foi moída em moinho orbital (Shatter Box) HGHERZOG, modelo HSM100, e classificada abaixo de 0,15 mm (100 mesh) em peneiramento manual. O material retido na peneira foi novamente submetido ao moinho orbital até que a totalidade da amostra passasse pela mesma. Para garantir a homogeneização do material, foram realizados quarteamentos segundo os métodos de pilha alongada e pilha cônica. Após a homogeneização, o material foi armazenado em um grande recipiente fechado.

As amostras de referência (Chocolate, Bofe e Wyoming) foram pulverizadas em almofariz e também foram classificadas abaixo de 0,15 mm em peneiramento manual.

Todos os procedimentos para o preparo da amostra representativa, ativação sódica e as análises realizadas estão apresentados no fluxograma da Figura 2.

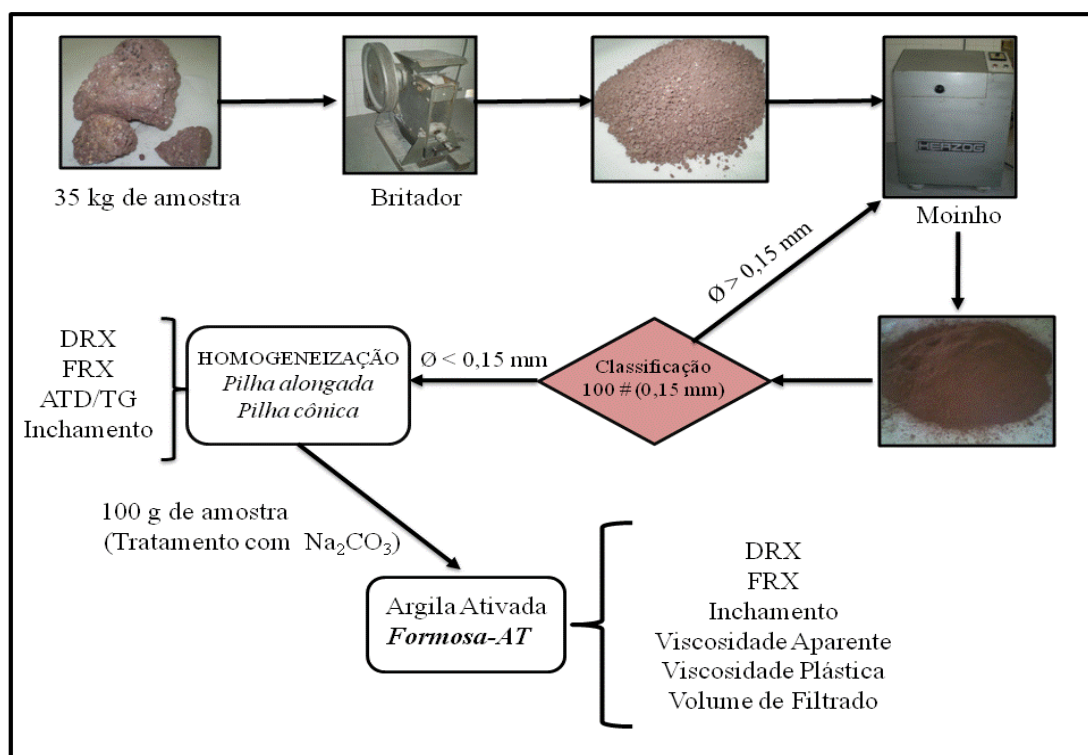


Figura 2: Fluxograma dos procedimentos realizados.

## 4.2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Todas as etapas descritas a seguir foram realizadas para o material estudado, a Bentonita Formosa. As bentonitas Chocolate e Bofe foram analisadas somente pelas técnicas de DRX, FRX e ATD/TG. E a bentonita Wyoming pelas técnicas de DRX, FRX e Inchamento.

### 4.2.2.1 Análise Química

Primeiramente, foi determinada a perda ao fogo das amostras em forno mufla a 1100 °C. A técnica da Fluorescência de Raios-X foi utilizada para a determinação dos teores de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, MnO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

As análises foram realizadas em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, modelo Axios Minerals, da PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico anodo de Ródio, e potência de 2,4 kW. As determinações foram feitas no programa IQ+ Semiquant. A aquisição dos dados foi feita com o software *SuperQ Manager*, e o tratamento dos mesmos com o software IQ+. A preparação das amostras para as análises foram realizadas a partir de pastilhas fundidas, com a utilização de 1 g de amostra para 6 g de Tetraborato de Lítio, que é o fundente.

### 4.2.2.2 Difração de Raios-X

As análises foram realizadas em um Difratorômetro de Raios-X, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 ( $\theta / \theta$ ), tubo de Raios-X cerâmico e anodo de Cu ( $K_{\alpha 1} = 1,540598 \text{ \AA}$ ), modelo PW3373/00 com foco fino (2200 W / 60 kV), e filtro K $\beta$  de Níquel. O detector utilizado é do tipo RTMS, X'CeLerator.

A amostra foi pulverizada em almofariz em granulometria compatível e preenchida em porta amostra específico para a análise.

As condições instrumentais utilizadas foram as seguintes: varredura de 3 a 75° em 2 $\theta$ , voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,02° em 2 $\theta$ , tempo/passos de 81 s, fenda divergente de 1/4° e anti-espalhamento de 1/2°, máscara de 10 mm e movimentação circular da amostra com frequência de 1 rotação/s. A aquisição de dados foi feita com o software X'Pert Data Collector, e o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore.

### 4.2.2.3 Análise Termogravimétrica e Termogravimétrica

As análises foram realizadas em um equipamento modelo PL Thermal Science com analisador térmico simultâneo STA1000/1500, da Stanton Redcroft Ltda, forno cilíndrico vertical e conversor digital acoplado a um microcomputador. As amostras são depositadas em cadinhos de alumina. A varredura inicia na faixa de temperatura ambiente até 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. O registro da variação de massa e da diferença de temperatura foi feito simultaneamente.

#### 4.2.2.4 Inchamento

Para a determinação do inchamento, em uma proveta contendo 100 mL de água destilada foram introduzidos vagarosamente durante duas horas 2 g da amostra. O material permaneceu em repouso durante 24 horas. O valor do inchamento é obtido através da leitura feita na graduação da proveta, expresso em mL, após 24 horas do término da adição da bentonita. Esses procedimentos seguiram os passos da norma NBR 8101 (ABNT, 1983). Vale destacar que esses são os procedimentos adotados pela Petrobrás.

#### 4.2.3 PROCESSO DE ATIVAÇÃO SÓDICA DA BENTONITA FORMOSA

Primeiramente foram preparados 26,5 mL de solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 1,89 M. A solução foi misturada a 100 g de argila, obedecendo à proporção de 100 meq de  $\text{Na}^+$ /100 g de argila. A mistura foi homogeneizada manualmente e, em seguida, envelhecida por 7 dias em câmara úmida a 100 % de umidade relativa. Diariamente, o material era mexido por 1 minuto. Após os sete dias, o material foi seco a 70 °C, pulverizado em almofariz e recebeu a seguinte nomenclatura: *Formosa-AT*.

#### 4.2.4 CARACTERIZAÇÃO DA BENTONITA FORMOSA APÓS O TRATAMENTO SÓDICO

Além das análises de Fluorescência de Raios-X, Difração de Raios-X e Inchamento, já descritas anteriormente, a Bentonita Formosa após o tratamento sódico também foi caracterizada a partir das seguintes análises:

##### 4.2.4.1 Determinação da viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP) e volume de filtrado (VF)

Primeiramente foram preparadas dispersões argila-água com concentração de 4,86% em massa: 24,3 g de argila foram adicionadas a 500 mL de água deionizada. A mistura foi agitada durante 20 minutos a 17000 rpm e logo em seguida foi deixada em repouso por 24 horas. Após esse tempo o material foi agitado por 5 minutos a 17000 rpm e foram determinadas as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) da argila. As determinações foram realizadas em viscosímetro Fann a 600 e 300 rpm. Em um filtro-prensa durante 30 minutos e sob pressão foi determinado o Volume de filtrado (VF), que indica a perda de água pelo fluido.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BENTONITA FORMOSA E DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA BRASILEIRAS

#### 5.1.1 Caracterização Química

A composição química da Bentonita Formosa e das amostras de referência Chocolate e Bofe estão apresentadas na Tabela 1. Pode-se verificar que nas três amostras estudadas,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são os constituintes predominantes. Sendo, que Formosa apresenta maior teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que Bofe e Chocolate, e menor teor de  $\text{SiO}_2$ .



Tabela 1: Composição química das Bentonitas Formosa, Bofe e Chocolate.

<i>Constituintes (%)</i>	<i>FORMOSA</i>	<i>BOFE</i>	<i>CHOCOLATE</i>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	47,39	65,5	56,67
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	17,20	13,79	15,34
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14,92	6,59	10,44
<b>MgO</b>	3,58	1,85	2,74
<b>CaO</b>	0,26	0,35	0,53
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,57	0,20	0,31
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	-	0,50	0,78
<b>MnO</b>	0,13	-	-
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,6	0,65	0,80
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,01	0,04	0,27
<b>P.F.</b>	13,36	10,53	12,12

Nota-se que a Bentonita Formosa apresenta alto teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14,92 %. O teor de ferro é o principal fator que determina a coloração das bentonitas: quanto mais ferro estiver presente, mais avermelhado é o material. Por conta disso que a Formosa é a bentonita mais avermelhada, seguida de Chocolate, que é marrom e apresenta teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 10,44 %, e Bofe, que é bege e possui 6,59 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Em comparação com as duas amostras de referência, a Bentonita Formosa é a que apresenta os maiores teores de MgO, K<sub>2</sub>O, MnO e TiO<sub>2</sub>, e os menores de CaO, Na<sub>2</sub>O e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sendo esses últimos elementos encontrados em maior quantidade na Chocolate.

Os dados da composição química da Bentonita Formosa analisados neste trabalho e por Paz (2010) são comparados na tabela 2. Verifica-se que todos os teores dos constituintes estão bem próximos nos dois trabalhos. Paz (2010) utilizou apenas 4 kg do material para a preparação da amostra representativa, enquanto que no presente trabalho foram utilizados 35 kg. Isso evidencia o quanto o depósito analisado é homogêneo, fato este que é muito importante para as aplicações industriais dessa bentonita.

Tabela 2: Comparação dos resultados de análise química da Bentonita Formosa.

<i>Constituintes (%)</i>	<i>FORMOSA<sup>a</sup></i>	<i>FORMOSA<sup>b</sup></i>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	47,39	48,13
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	17,20	17,40
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14,92	14,08
<b>MgO</b>	3,58	3,63
<b>CaO</b>	0,26	0,27
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,57	1,59
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	-	-
<b>MnO</b>	0,13	0,17
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,6	1,49
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,01	0,05
<b>P.F.</b>	13,36	13,08

(<sup>a</sup>) presente trabalho; (<sup>b</sup>) Paz (2010)

Em geral, a composição química das bentonitas costuma variar devido a dois fatores principais: as diversas substituições isomórficas nas esmectitas e a presença de impurezas associadas (minerais acessórios). Dessa forma, uma interpretação química mais adequada pode ser realizada em conjunto com os resultados mineralógicos a partir da DRX e ATD-TG, o que acontecerá mais adiante.

### 5.1.2 Caracterização Mineralógica

#### a) Difração de Raios-X

O difratograma da Bentonita Formosa é apresentado na Figura 3. Observa-se que há a presença predominante de esmectita-montmorillonita, a partir da identificação dos três picos principais: em 15,38; 4,47 e 1,495 Å. O primeiro está associado ao plano cristalográfico principal da estrutura dos argilomineral, o (001), enquanto o último, o pico (060), é considerado a impressão digital da montmorillonita, pois discrimina as espécies di ou trioctaédricas (Moore & Reynolds, 1989). A amostra também apresenta traços de K-feldspato (4,21; 3,26 e 3,23 Å), hematita (3,66; 2,70; 2,51 e 1,84 Å) e caulinita (7,12; 2,56 e 2,34 Å).

A figura 4 representa a comparação do difratograma da Bentonita Formosa com os das amostras de referência, Chocolate e Bofe. Nota-se uma grande semelhança entre eles, principalmente em relação aos picos da esmectita-montmorillonita: na Formosa, o pico que representa o plano (001) da esmectita aparece em 15,38 Å, na Bofe em 15,52 Å e na Chocolate em 15,19 Å. E o pico que representa o plano (100) da esmectita aparece nas três amostras em 4,47 Å. A caulinita é encontrada nas bentonitas Formosa e Bofe, e não na Chocolate. Já o quartzo foi identificado na Bofe e Chocolate, mas não na Formosa. O K-feldspato e a hematita ocorrem somente na Formosa e a cristobalita somente na Bofe.

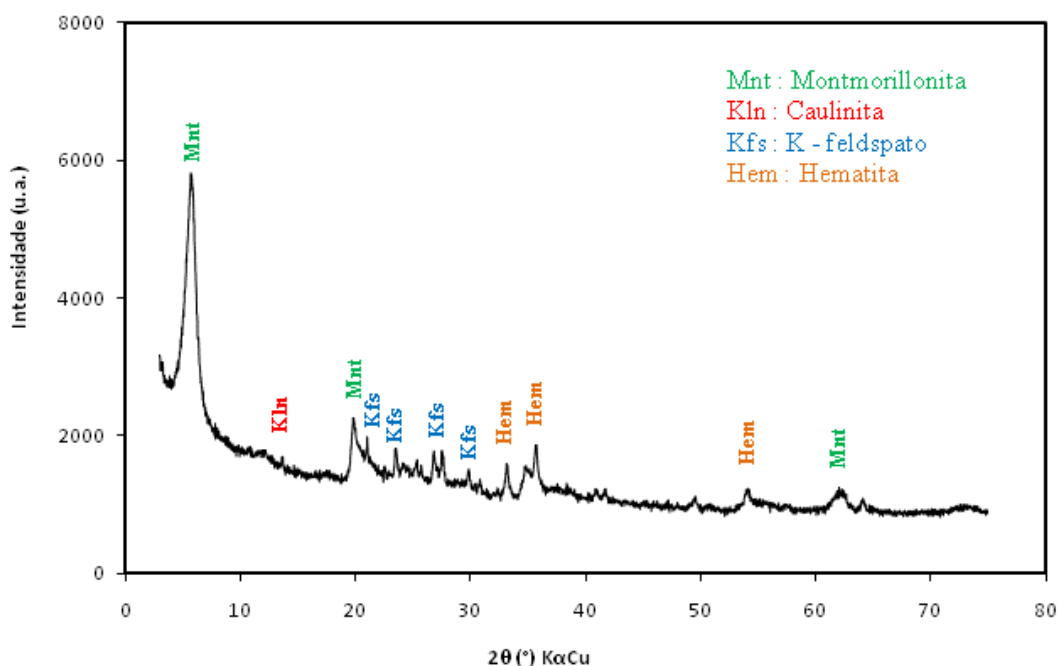


Figura 3: Difratograma da Bentonita Formosa.

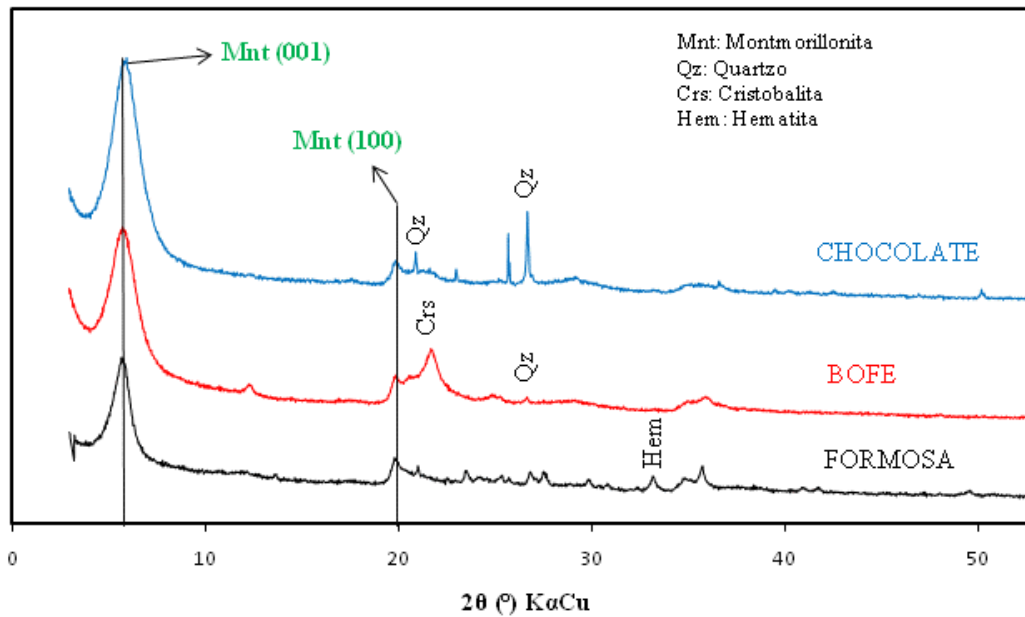


Figura 4: Difratomogramas das bentonitas Formosa, Bofe e Chocolate.

Com os dados obtidos por DRX e por FRX, é possível realizar as seguintes correlações:

- O quartzo e /ou cristobalita não foram identificados na Bentonita Formosa, o que pode justificar o menor teor de  $\text{SiO}_2$  nessa amostra em relação a Bofe e Chocolate.

- A hematita ocorre em concentração maior na Formosa do que a goethita na Chocolate, o que pode justificar o maior teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na Formosa.

- Segundo Yildiz & Kuscü (2007), os valores de 14,89 a 15,55 Å para o plano (001), indicam a presença de Ca-Mg-esmectita, como é o caso das três bentonitas em questão.

- O alto teor de  $\text{K}_2\text{O}$  na Bentonita Formosa deve-se principalmente à presença de K-feldspato.

#### b) Análise Termodiferencial e Termogravimétrica

A curva termodiferencial da Bentonita Formosa é mostrada na figura 5 e apresenta picos típicos de argilas bentoníticas, a saber:

- O pico endotérmico intenso em torno de 87 °C representa a desidratação (perda de umidade) da amostra (Santos, 1989).

- Um pequeno ‘ombro’ a aproximadamente 220 °C corresponde a perda de água coordenada aos cátions trocáveis nas intercadas, principalmente  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , confirmando a natureza policatiónica dessa argila (Amorim et al., 2006)

- O pico endotérmico em torno de 528 °C corresponde à desidroxilação de argilas ricas em ferro octaédrico (Aranha, 2007)

- O pico duplo endo-exotérmico em aproximadamente 877 °C e 948 °C corresponde à destruição do retículo cristalino e à formação de quartzo, respectivamente (Amorim et al., 2006). Segundo Aranha (2007), o evento exotérmico em torno de 930 °C corresponde à recristalização dos produtos de decomposição da esmectita e dos minerais acessórios, formando a tridimita.

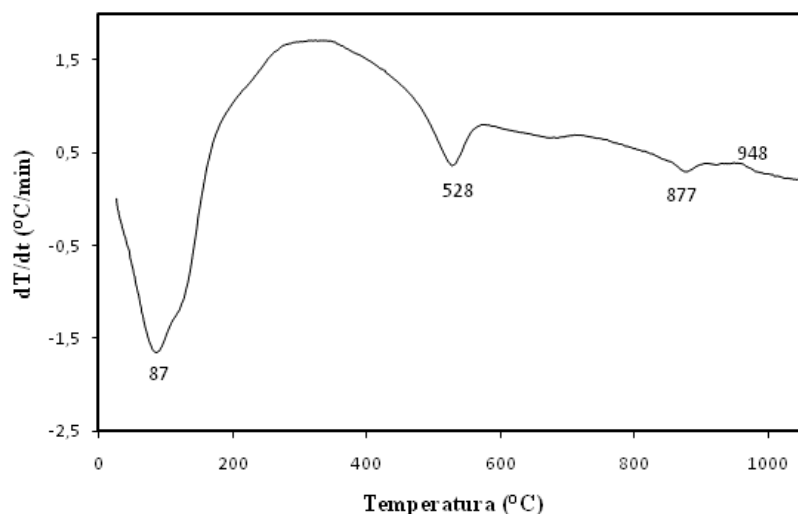


Figura 5: Termograma ATD da Bentonita Formosa.

Na figura 6, a curva termodiferencial da Bentonita Formosa é comparada com as da Bofe e Chocolate, e verifica-se um comportamento térmico muito semelhante. A Chocolate apresenta a menor temperatura de desidroxilação (em torno de 519  $^{\circ}C$ ) do que a Bofe (525  $^{\circ}C$ ) e Formosa (528  $^{\circ}C$ ). Assim pode-se deduzir que a Chocolate possua mais ferro octaédrico que Bofe e Formosa, mesmo essa última contendo um teor mais elevado de  $Fe_2O_3$ . Isso mostra que boa parte de seu ferro está nos minerais acessórios, principalmente hematita, como mostram os resultados de DRX, e não tanto na estrutura da esmectita.

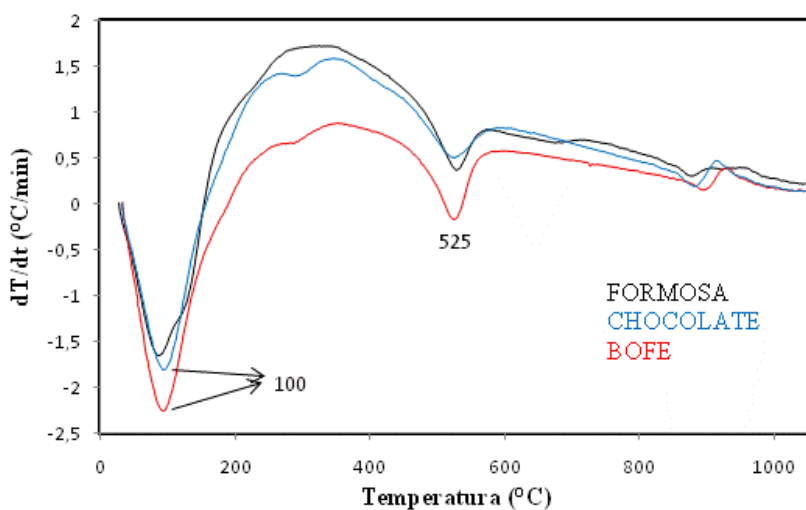


Figura 6: Termogramas ATD das bentonitas Formosa, Bofe e Chocolate.

Analisando ainda os termogramas ATD, pode-se inferir que a Bentonita Bofe possui maior energia de ligação do que Chocolate e Formosa, uma vez que, apresenta temperatura de decomposição mais alta, em torno de 896 °C, enquanto para Chocolate tem-se 882 °C e para Formosa 877 °C. Já quando se observa a temperatura de recristalização, a Formosa requer mais energia, e por isso apresenta a temperatura mais alta (em torno de 948 °C), Bofe mais baixa (928 °C) e Chocolate mais baixa ainda (915 °C).

As curvas termogravimétricas das três bentonitas estão apresentadas na Figura 7. Essas curvas apresentam inflexões relacionadas a perda de água livre e coordenada e perda de hidroxilas (Amorim et al., 2006). A perda de massa total das bentonitas Bofe, Formosa e Chocolate foram, respectivamente: 15,26; 17,05 e 22,04 %.

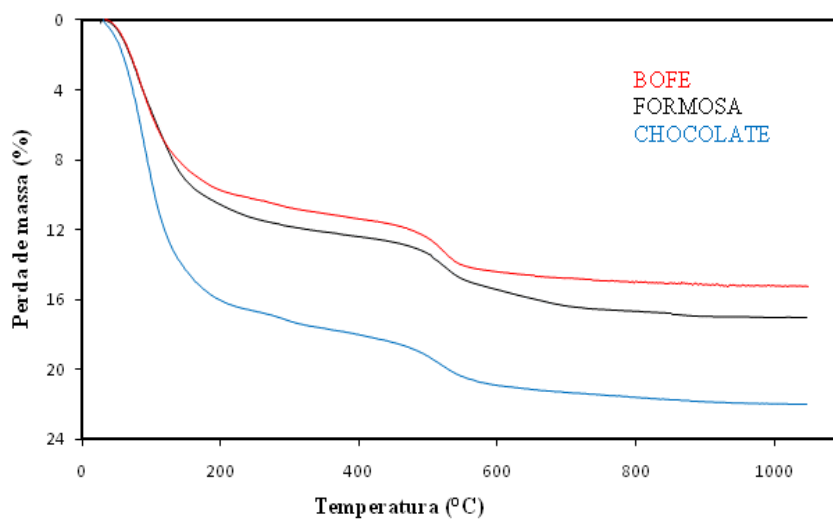


Figura 7: Termogramas TG das bentonitas Formosa, Bofe e Chocolate.

### 5.1.3 Inchamento

Após 24 horas de repouso, o valor do inchamento da Bentonita Formosa em sua forma natural foi de 6 mL, mostrando que mesmo não sendo sódica, a bentonita em questão sofreu uma expansão e hidratação.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DA BENTONITA FORMOSA APÓS O TRATAMENTO SÓDICO E DA AMOSTRA DE REFERÊNCIA AMERICANA (WYOMING)

Para efeito de comparação, nesse item são apresentados novamente os resultados de DRX, FRX e Inchamento da bentonita Formosa natural.

### 5.2.1 Caracterização Química

A composição química da bentonita Formosa, Formosa-AT e da amostra de referência Wyoming estão apresentadas na Tabela 3. Verifica-se que a Formosa-AT apresenta um teor relevante de Na<sub>2</sub>O: 3,30 %, já que esse material foi obtido a partir do tratamento com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A bentonita Wyoming apresenta como componentes principais SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, além de possuir uma quantidade de Na<sub>2</sub>O considerável, o que a faz ser a bentonita sódica mais conhecida e importante do mundo.

Tabela 3: Composição química da Bentonita Formosa, Formosa-AT e Wyoming.

<i>Constituintes (%)</i>	<i>FORMOSA</i>	<i>FORMOSA-AT</i>	<i>WYOMING</i>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	47,39	46,23	63,77
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	17,20	16,76	18,53
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14,92	14,08	3,89
<b>MgO</b>	3,58	3,39	2,46
<b>CaO</b>	0,26	0,30	1,50
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,57	1,57	0,48
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	-	3,30	1,66
<b>MnO</b>	0,13	< 0,10	-
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,6	1,54	0,15
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	< 0,10	< 0,10	< 0,10
<b>P.F.</b>	13,36	12,74	7,36

### 5.2.2 Difração de Raios-X

Os difratogramas da bentonita Formosa natural e da sua forma ativada (Formosa-AT) estão apresentados na figura 8. E ainda, comparados com o da Bentonita Wyoming. Observa-se que com o tratamento sódico houve uma diminuição do espaçamento basal (d001), passando de 15,4 na Formosa para 12,5 Å na Formosa-AT, valor aproximadamente igual ao da Bentonita Wyoming, nesse caso a natural enquanto aquela a artificial. Essa alteração no espaçamento basal confirma a saída dos cátions Mg<sup>2+</sup> e possivelmente Ca<sup>2+</sup> (ambos de maior raio iônico) da Formosa, substituídos por Na<sup>+</sup> (de menor raio iônico). Nota-se a presença considerável de quartzo na bentonita Wyoming, não ocorrendo na Bentonita Formosa.

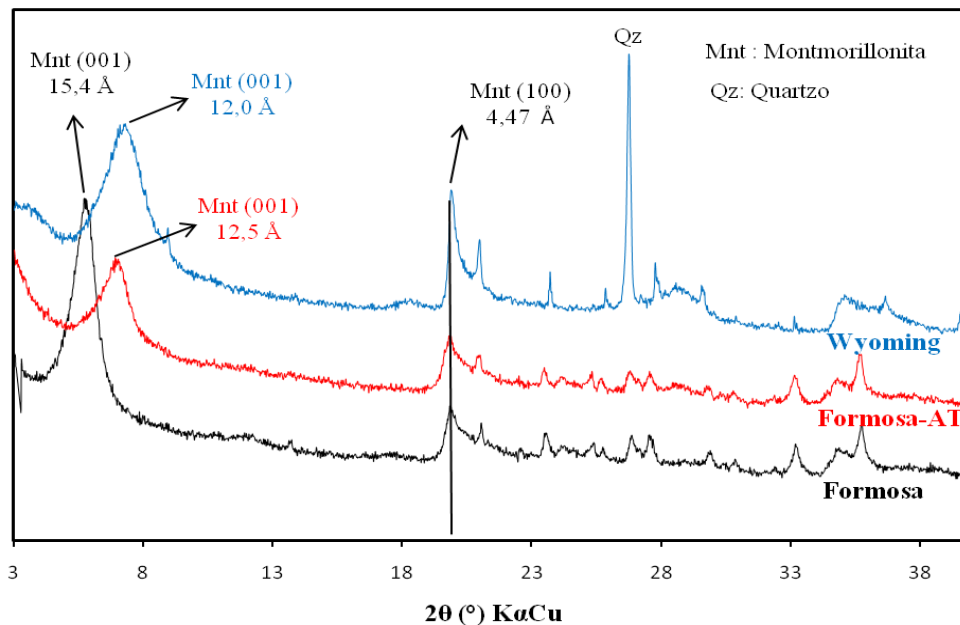


Figura 8: Difratomogramas da Bentonita Formosa, Formosa-AT e Wyoming.

### 5.2.3 Inchamento

Os valores de inchamento da Bentonita Formosa, Formosa-AT e Wyoming estão apresentados na figura 9. Observa-se que com o tratamento sódico, o valor do inchamento passou de 6 mL na Formosa para 13 mL na Formosa-AT, mostrando que após a amostra ser saturada com sódio, as moléculas de água se introduziram ainda mais no espaço intercamada da argila, provocando sua expansão, nesse caso pouco inchamento, já que a referência aponta um valor 3 vezes maior que esse. Mais uma fato que confirma que a bentonita Wyoming é naturalmente sódica e é a mais conhecida e importante do mundo.

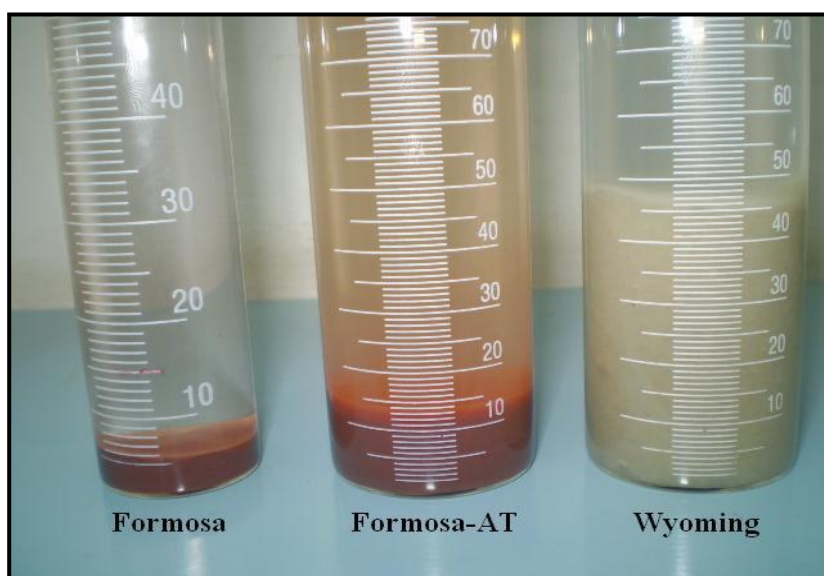


Figura 9: Experimento da análise de inchamento da Bentonita Formosa, Formosa-AT e Wyoming

#### 5.2.4 Viscosidade Aparente, Viscosidade Plástica e Volume de Filtrado

Na Tabela 4 são apresentados os resultados da determinação da viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP) e volume de filtrado (VF), que foram realizadas apenas para a Bentonita Formosa tratada com barrilha (Formosa-AT).

Tabela 4: Resultados das propriedades reológicas da Formosa-AT

<i>Ensaio</i>	<i>Resultados</i>	<i>Especificações - Petrobras</i>
<b>Viscosidade aparente (cP)</b>	3,5	15 (mín.)
<b>Viscosidade plástica (cP)</b>	3,0	4 (mín.)
<b>Volume de Filtrado (mL)</b>	35,2	18 (máx.)

Verifica-se que os valores de VA e VP estão abaixo das especificações para utilização em fluidos de perfuração, e VF acima, pois ultrapassa o máximo especificado. As razões para se observarem propriedades reológicas aquém das normas especificadas ainda são desconhecidas, mas certamente estão relacionadas à natureza físico-química dessa bentonita, além da presença de outros argilominerais e minerais acessórios, como caulinita e hematita respectivamente. E essa natureza físico-química da Bentonita Formosa certamente é bem diferente daquelas do estado da Paraíba, em que a maioria são efetivamente ativadas sodicamente e apresentam propriedades reológicas em acordo com as especificações.

Esses baixos valores de viscosidade podem ser corrigidos a partir de três principais fatores:

Primeiro, com a introdução de pequenas quantidades de aditivos poliméricos (polieletrólitos), como o CMC (carboximetilcelulose). Por possuírem afinidade química com a água, quando adicionados em baixas concentrações, tais polímeros facilitam a defloculação, podendo ainda propiciar proteção contra contaminações possíveis de ocorrer com os fluidos tixotrópicos (Batista, 2009).

Segundo, com a realização de blendagens, que é a mistura de bentonitas distintas, do ponto de vista químico, mineralógico e tecnológico. Essa mistura visa melhorar certas propriedades devido às características especiais de cada bentonita.

E o terceiro fator que pode otimizar os valores de viscosidade, inchamento e volume de filtrado é a melhoria no processo da ativação sódica, com a mudança das formulações e criação de novos métodos.

Essas atividades ainda não foram realizadas durante a execução desse trabalho. Entretanto, as metas serão realizá-las futuramente, com o foco principal voltado para o desenvolvimento de novos métodos de ativação sódica.



## 6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento desse trabalho, conclui-se que:

A amostra estudada apresentou como o mineral predominante a montmorillonita, e o resultado de DRX, juntamente com os de FRX e CTC ( $Mg^{2+} = 60,19$ ;  $Ca^{2+} = 9,88$ ;  $K^+ = 1,41$  e  $Na^+ = 3,35$  meq/ 100 g de argila, (Paz, 2010)) mostraram que a Formosa é uma Mg-bentonita.

O processo de troca catiônica com barrilha empregado tornou possível o sucesso do experimento. Entretanto, nesse primeiro momento, a ativação quanto ao inchamento e às propriedades reológicas não foi tão boa quanto se esperava, por razões ainda desconhecidas.

De qualquer forma, esse trabalho trás uma grande contribuição científica no que diz respeito à variabilidade esmectítica, mostrando que outros processos de ativação sódica deverão ser estudados ou mesmo otimizados para tipos diferentes de bentonitas, caso o destino que se queria exija essa condição. Para a perfuração de poços de petróleo, além da melhoria do processo de ativação sódica, deverão também ser estudadas as blendagens e a introdução de aditivos poliméricos.

Além disso, por serem tão versáteis, novas aplicações devem ser estudadas para os tipos diferentes das tradicionais, com o emprego na sua forma natural ou mesmo modificada. Vale ressaltar que as Ca,Mg-bentonitas são adequadas na sua forma natural para as seguintes aplicações: descoramento de óleos, clarificação de bebidas, fundição, *pet litter*, dentre outras.

## 7. PUBLICAÇÕES (Participação em Eventos)

Durante a execução do referido trabalho, houve três formas de divulgação, uma em evento local (Belém-PA), uma em evento regional (São Luís-MA) e outra em evento nacional (Maringá-PR), descritas a seguir:

**7.1** III Workshop do Projeto MINOMAT “Dos Minerais aos Novos Materiais” (PRONEX / FAPESPA-CNPq), 10 e 11 de março de 2011, Belém, Pará, Brasil:

\* Apresentação oral;

\* Título do trabalho: Caracterização térmica e reológica da Bentonita Formosa

**7.2** XVI Congresso Regional dos Estudantes de Engenharia Química (24 a 30 de julho de 2011, São Luís, Maranhão, Brasil):

\* Apresentação em pôster;

\* Título do trabalho: Obtenção de Na-bentonita a partir de uma Mg-bentonita natural do Maranhão;

\* Resumo do trabalho: As bentonitas sódicas são as mais adequadas para os usos mais nobres das argilas esmectíticas, isso porque, o  $\text{Na}^+$  interlamelar é o grande responsável pelas propriedades coloidais mais esperadas desses materiais. No entanto, bentonitas sódicas naturais são raras e pouquíssimos países possuem esse tipo especial. O Brasil, por exemplo, não dispõe desse tipo catiônico, só possuindo os tipos Ca,Mg- . Uma Mg-bentonita, recentemente descrita no município de Formosa da Serra Negra (Sul do Maranhão), referenciada Formosa, foi submetida ao tratamento com solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1,89 M (proporção de 100 meq/100 g de argila), visando sua transformação em sódica pelo processo de troca catiônica. O material de partida e o produto pós-tratamento sódico foram caracterizados por DRX, FRX e Análise do Grau de Inchamento. Os resultados mostraram diminuição do espaçamento basal da bentonita que foi de 15,3 para 12,5 Å e aumento do grau de inchamento de 6 para 13 mL. Esses resultados confirmaram a obtenção de Na-bentonita a partir da Mg-bentonita Formosa, o que aumenta a possibilidade de seu uso futuro na indústria.

**7.3 IX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – Iniciação Científica (03 a 06 de julho de 2011, Maringá, Paraná, Brasil):**

\* Apresentação oral e publicação do trabalho completo nos anais do evento;

\* Título do trabalho: Pilarização da Bentonita Formosa visando produção de catalisador;

\* Resumo do trabalho: Um tipo de material muito utilizado na preparação de catalisadores são as argilas esmectíticas (bentonitas). Uma bentonita recentemente descoberta no município de Formosa da Serra Negra (Sul do Maranhão), referenciada Formosa, foi submetida à pilarização com íon de Keggin visando a produção de catalisador. O material de partida e o produto pilarizado foram caracterizados por DRX, ATD/TG, ASE-BET e VTP-BJH. Os cátions intercalantes de Al foram obtidos a partir de  $\text{AlCl}_3$  e NaOH na proporção aproximada de OH/Al igual a 2. Os resultados mostraram aumento no espaçamento basal da esmectita que foi de 15,3 Å para 18,7 Å, e na área superficial específica de 55,9  $\text{m}^2/\text{g}$  para 180,3  $\text{m}^2/\text{g}$ , resultados esses que indicam a possibilidade do uso dessa bentonita como matéria-prima na produção de possíveis catalisadores.

## **8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Amorim, L. V.; Gomes, C. M.; Lira, H. L.; França, K. B.; Ferreira, H. C. 2004. Bentonites from Boa Vista, Brazil: Physical, Mineralogical and Rheological Properties. *Materials Research*, v.7, N°.4: 583-593.

Amorim, L. V.; Viana, J. D.; Farias, K. V.; Barbosa, M. I. R.; Ferreira, H. C. 2006. Estudo comparativo entre Variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista. *Revista Matéria*, v.11: 30-40.

- Amorim, L. V.; Farias, K. V.; Silva, A. R. O.; Pereira, M. S.; Lira, H. L.; Ferreira, H. C. 2007. Desenvolvimento de formulações de fluidos base água para perfurações de poços de petróleo – estudo preliminar. 4º PDPETRO, Campinas, SP.
- Aranha, I. B. 2007. Preparação, caracterização e propriedades de argilas organofílicas. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 156p.
- Batista, A. P.; Menezes, R. R.; Marques, L. N.; Campos, L. A.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C. 2009. Caracterização de argilas bentoníticas de Cubati-PB. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.3: 64-71.
- Brasil.2008.<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/sumariomineral2008/Bentonita.pdf>, acessada em Janeiro 2011.
- Coelho, A. C. V., Santos, P. S., Santos, H.S. 2007a. Argilas Especiais: O que são, caracterização e propriedades. Química Nova, 30(1): 146-152.
- Coelho, A. C. V., Santos, P. S., Santos, H. S. 2007b. Argilas Especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. Química Nova, 30(5): 1282-1294.
- Darley, H. C. H. & Gray, G. R. 1988. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. Gulf Publishing Company. 643 p.
- Farias, K. V.; Amorim, L. V.; Lira, H. L. 2009. Desenvolvimento de fluidos aquosos para aplicação em perfuração de poços de petróleo – Parte I. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.1: 14-25.
- Fox, R. W.; McDonald, A. T; Pritchard, P. J. 2006. Introdução à Mecânica dos Fluidos, 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC.
- Legaly, G. & Ziesmer, S. 2003. Advances in Colloid and Interface Science 100-102. p. 105-128.
- Luz, A. B. & Baltar, C. A. M. 2003. Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo. CETEM, Rio de Janeiro, cap.1, p.12-19.
- Machado, J. C. 1983. Reologia dos Fluidos: Aplicação na Engenharia de Petróleo, Salvador, Petrobras.
- Menezes, R. R.; Melo, L. R. L.; Fonseca, F. A. S.; Ferreira, H. S.; Martins, A. B.; Neves, G. A. 2008. Caracterização de argilas bentoníticas do Município de Sussego, Paraíba, Brasil. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.2: 36-43.
- Moore, D.M., Reynolds, Jr. R. C. 1989. X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals. Oxford : Oxford University Press, 332 p.
- Paz, S. P. A. 2010. Caracterização Química, Mineralógica e Aplicações Potenciais da bentonita associada a basaltos intemperizados da Formação Mosquito, bacia do Parnaíba, sul do Maranhão. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 126 p.

Petrobras. 1998. Ensaio de Viscosificante para Fluido de Perfuração Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo, Método, N-2605.

Santos, P. S. 1989. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, v.1.

Yildiz, A. & Kuscu, M. 2007. Mineralogy, chemistry and physical properties of bentonites from Basören, Kütahya, W Anatolia, Turkey. Clay Minerals, v.42: 399-414.

## 9. PARECER DO ORIENTADOR

Da mesma maneira como escrevi no relatório parcial, considero o desempenho do estudante Marcus Silva como EXCELENTE. E o parecer a seguir, não será diferente:

O aluno superou as expectativas, em termos de desempenho no seu projeto de IC, e nas atividades junto ao Grupo de Pesquisa. Merece destaque o fato do Marcus já operar o espectrômetro de Fluorescência de Raios-X e realizar, desde a preparação das amostras (pastilhas prensada e fundida), realização das medidas e interpretação dos resultados, com a utilização dos softwares existentes. Já aprendeu a utilizar e operar praticamente todos os equipamentos existentes no laboratório, e tem ajudado os outros usuários do laboratório em suas análises.

Em julho ele já participou de dois eventos (Maringá-PR e São Luís-MA), com apresentação de trabalhos, e viajará no dia 06/08, para Campina Grande-PB, para fazer estágio de duas semanas no laboratório de uma das maiores empresas que exploram bentonitas no Brasil.

Sua bolsa já foi renovada, para o próximo período 2011-2012, continuando no mesmo tema de pesquisa.

Aluno com grande potencial para a área acadêmico-científica.

**DATA: 04/08/2011**



---

**ASSINATURA DO ORIENTADOR**



---

**ASSINATURA DO ALUNO**