# CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍTICAS PARA APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

T. T. dos Santos<sup>\*1</sup>, L. V. Amorim<sup>2</sup>

1- PPGCEMat/CCT/UFCG.

2 - DEM/CCT/UFCG.

Rua Aprígio Veloso, 882, Campina Grande, PB 58429-900. tiberio\_quimico@yahoo.com.br

## RESUMO

Elevados poder de inchamento, área superficial, capacidade de troca catiônica e tixotropia são características que conferem à bentonita propriedades bastante específicas que têm justificado sua extensa aplicação industrial, destacando-se a preparação de dispersões para utilização em fluidos de perfuração. Assim, este trabalho tem por objetivo caracterizar física e mineralogicamente duas amostras de argilas bentoníticas sódicas visando sua aplicação em fluidos de perfuração. As amostras estudadas foram caracterizadas através de capacidade de troca catiônica, área específica, fluorescência de raios-X, determinação da distribuição de tamanho de partículas, difração de raios-X, análise térmica diferencial e gravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Foram preparadas dispersões aquosas e determinados os parâmetros reológicos (viscosidade aparente e plástica, limite de escoamento e força gel). Os resultados evidenciaram que as amostras são bentonitas constituídas de argilomineral esmectítico, caulinita, quartzo e ilita. As dispersões argilosas apresentaram parâmetros reológicos satisfatórios, atendendo as normas vigentes de qualificação de bentonitas para fluidos de perfuração.

Palavras-chaves: caracterização, bentonita, dispersão, reologia.

#### INTRODUÇÃO

Bentonita é o nome genérico das argilas constituídas essencialmente de minerais do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência. As argilas esmectíticas são materiais constituídos por um, ou mais, argilomineral esmectítico e alguns minerais acessórios (principalmente quartzo, cristobalita, mica e feldspatos)<sup>(1)</sup>.

O grupo da esmectita é formado por argilominerais trifórmicos 2:1, ou seja, tem uma estrutura na forma de sanduíche que consiste de duas folhas tetraédricas envolvendo uma folha octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas para formar uma camada. As camadas são unidas por fracas forças de van der waals, podendo ser facilmente cisalhadas. Cada lâmina mede 1 nm, ou seja, cada milímetro comporta 1 milhão de lâminas nas posições tetraédricas podendo haver substituição isomórfica em percentagem moderada, cerca de 15%, do Si<sup>+4</sup> por Al<sup>+3</sup>, e nas posições octaédricas o cátion pode ser Al<sup>+3</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2 (2)</sup>.

Estas substituições isomórficas no retículo do mineral geram cargas negativas, e as camadas ficam eletricamente desequilibradas com uma deficiência de aproximadamente 0,66 cargas positivas por célula unitária. Essa deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados fixados reversivelmente às superfícies laterais das camadas e aos espaços interlamelares mantendo assim o equilíbrio elétrico <sup>(3)</sup>. Esses cátions de compensação, adsorvidos na superfície das partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca catiônica, CTC. Esta propriedade é altamente dependente da natureza das substituições isomórficas nas camadas tetraédricas e octaédricas e, portanto, da natureza do solo onde a argila foi formada. Isto explica porque montmorilonitas de diferentes origens apresentam diferentes CTCs <sup>(4)</sup>.

As argilas bentoníticas apresentam uma vasta gama de aplicações industriais, movimentando centenas de milhões de dólares no mercado global por ano. Dentre as várias aplicações, destaca-se sua utilização em fluidos de perfuração <sup>(5)</sup>.

#### 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica 19 a 22 de maio de 2013, Natal, RN, Brasil

Os fluidos de perfuração podem ser considerados como sistemas multifásicos, contendo água, compostos orgânicos, sais dissolvidos, sólidos em suspensão e aditivos nas mais diversas proporções. São essenciais para a perfuração de um poço, devendo apresentar características dentre as quais se destacam: exercer pressão hidrostática sobre as formações evitando um influxo para dentro do poço (kick), limpar o fundo do poço e carrear os cascalhos para a superfície, estabilizar as paredes para que não haja um colapso do poço, resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e a broca e auxiliar as avaliações sobre os detritos e as formações perfuradas. Além disso, formar um filme de baixa permeabilidade (reboco) nas paredes do poço, importante para consolidar a formação geológica, garantindo a estabilidade do poço, a redução da perda de filtrado, ou seja, o escoamento da fase contínua do fluido para o interior das formações geológicas <sup>(6)</sup>. Para isso, suas propriedades físicoquímicas devem ser cuidadosamente planejadas e controladas, a fim de suportarem as condições de sub-superfície. São classificados de acordo com a fase dispersante, em fluidos aquosos e não-aquosos <sup>(7)</sup>.

Assim, este trabalho tem por objetivo caracterizar física e mineralogicamente duas amostras de argilas bentoníticas sódicas visando sua aplicação em fluidos de perfuração.

## MATERIAIS E MÉTODOS

#### <u>Materiais</u>

Foram estudadas duas amostras de argilas bentoníticas sódicas comercializadas em Campina Grande (PB), conhecidas como Brasgel PA e Volclay.

## <u>Métodos</u>

## Capacidade de troca de cátions - CTC

A determinação da CTC das amostras de bentonitas foi realizada pelo método de adsorção de azul de metileno empregando uma suspensão aquosa com 0,5 g de bentonita e 500 mL de água destilada <sup>(8)</sup>.

## Área específica

A área específica (AE) das amostras de bentonitas foi determinada através do método de adsorção de azul de metileno e calculada pela equação (A).

 $AE = CTC \times 7,8043 \text{ (m}^2/\text{g})$  (A)

## Fluorescência de raios-X

As análises de fluorescência de raios-x foram conduzida em um aparelho Shimadzu (EDX 720), para determinação da composição química semiquantitativa.

## Determinação da distribuição de tamanho de partículas

A determinação da distribuição de tamanho de partículas por difração de laser foi conduzida em um granulometro a laser Cilas 1064 LD.

## Difração de raios-X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas em um aparelho Shimadzu XRD-6000, utilizando-se radiação K $\alpha$  do cobre ( $\lambda$  = 1,541 Å), tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 20 de 2° a 30° e velocidade de varredura de 2°/min.

## Análises térmicas

As análises térmicas diferenciais (ATD) e termogravimétricas (TGA) das amostras de argilas foram realizadas em equipamento da marca BP Engenharia, modelo RB 3000, operando a 12,5 °C/min. A temperatura máxima utilizada nas análises térmicas foi de 1000 °C e o padrão utilizado nos ensaios de ATD foi o óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) calcinado.

## Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura foram conduzidos em equipamento Shimadzu Superscan SSX-550, operando a 15 kV.

#### Preparação das suspensões argilosas

As argilas foram adicionadas à água deionizada na concentração de 20 g/350 mL de água sob agitação constante em agitador Hamilton Beach. Em seguida, as suspensões permaneceram por 20 minutos sob agitação a 17.000 rpm.

## Estudo reológico

Após repouso de 24h, foram obtidos com o auxílio do viscosímetro Fann 35A a viscosidade aparente (VA), a viscosidade plástica (VP), o limite de escoamento (LE) e a força gel (FG) segundo a norma EP-1EP-00011-A (PETROBRAS, 2011) e utilizando as equações a seguir.

- Viscosidade aparente (VA):		- Limite de escoamento (LE):		
$VA = \frac{L_{600}}{2}(cP)$	(B)	$LE = L_{300} - VP(N/m^2)$	(D)	
- Viscosidade plás	tica (VP):	- Força gel		
VP = L <sub>600</sub> - L <sub>300</sub> (cP)	(C)	$FG = (G_f - G_i) (N/m^2)$	(E)	

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados de CTC e das áreas específicas das argilas bentoníticas determinada através do método de adsorção de azul de metileno estão representados na Tabela 1.

As bentonitas, Volclay e Brasgel PA, apresentaram CTC e área específica de 96 meq/100g de argila e 108 meq/100g e de 729,2128 m<sup>2</sup>/g e 842,8644 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. A CTC é uma medida da quantidade de carga total das camadas da argila e é frequentemente usada para estimar a quantidade de montmorilonita presente nas bentonitas.

Tabela 1 – Área específica das amostras de argilas bentoníticas determinada através do método de adsorção de metileno.

Amostras	CTC (meq/100g)	Área Específica (m²/g)
Brasgel PA	108	842,8644
Volclay	96	729,2128

Na Tabela 2 estão apresentadas as composições químicas das amostras de argilas bentoníticas.

Amostras	Determinações (%)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na₂O	CaO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Brasgel PA	62,83	18,24	10,59	2,66	2,26	1,42	0,28	0,42	0,87
Volclay	64,06	24,77	4,42	2,66	1,37	1,31	0,58	0,54	0,21

Tabela 2 – Composição química das amostras de argilas bentoníticas.

As amostras apresentaram composição química típica de argilas bentoníticas com teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 4,42%, para a amostra Volclay, e 10,59%, para a amostra Brasgel PA. O alto teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentado pela Brasgel PA é típico de argilas regionais da Paraíba. No caso da Volclay, o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provavelmente é proveniente do reticulado cristalino da ilita, que contém cerca de 4,00% a 6,00% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e dos argilominerais do grupo da esmectita, ou seja, montmorilonita ou membro da série isomórfica nontronita-beidelita <sup>(9)</sup>. Os óxidos de cálcio (CaO) e magnésio (MgO) apresentaram-se praticamente os mesmos valores para ambas as argilas, sendo que o MgO se apresentou em maior percentual (2,66%) quando comparado ao CaO. As diferenças nos teores de sódio devem ser provenientes da aditivação das argilas, pois a Brasgel PA é uma argila aditivada com sódio enquanto que a Volclay é uma argila naturalmente sódica.

Na Figura 1 estão apresentadas as curvas de distribuição granulométrica das amostras analisadas, (a) Brasgel PA e (b) Volclay. Observa-se que as amostras apresentam distribuição de partículas aparentemente bimodal, com concentração de partículas em torno de 1,02-16,50 µm e de 0,68-6,57 µm e

tamanhos médios de partículas de 7,49 e 3,08 µm, para as amostras (a) e (b)





(b)

respectivamente.

Figura 1. Distribuição do tamanho de partículas das amostras (a) Brasgel PA e (b) Volclay.

Na Figura 2 estão apresentadas, simultaneamente, as curvas das análises termodiferenciais (DTA) e termogravimétrica (TGA) das amostras de argilas bentoníticas (Brasgel PA e Volclay).





Através da curva termodiferencial da amostra Brasgel PA, observam-se as seguintes transformações térmicas: banda endotérmica entre 65 °C e

105°C, característico da presença de água livre e adsorvida; banda endotérmica entre 674 °C e 733 °C, característica da presença de hidroxilas estruturais das argilas ricas em ferro e da destruição do reticulado cristalino. Através da curva termogravimétrica, observam-se as seguintes inflexões: até aproximadamente 215 °C, perda de massa de 12,14 %, correspondente a perda de água livre, adsorvida e coordenada; entre 520 °C e 775 °C, perda de massa de 3,74 %, correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela amostra Brasgel PA foi de 16,93 %.

Através da curva termodiferencial da amostra Volclay, observam-se as seguintes transformações térmicas: banda endotérmica entre 72°C e 117°C, característico da presença de água livre e adsorvida e "ombro" a aproximadamente 695°C, característico da presença de hidroxilas estruturais das argilas que contem ferro. Através da curva termogravimétrica, observam-se as seguintes inflexões: até aproximadamente 262°C, perda de massa de 10,64 %, correspondente a perda de água livre, adsorvida e coordenada; entre 360°C e 768°C, perda de massa de 4,44%, correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela amostra Volclay foi de 14,89%.

Na Figura 3 estão apresentados os difratogramas de raios-X das amostras de argilas bentoníticas (Brasgel PA e Volclay) secas a 60 °C e tratadas com etileno glicol.

Através dos difratogramas da amostra Brasgel PA, Figura 3 (a), observam-se: pico a 13,78 Å com mudança para 16,51 Å, para a amostra tratada com etileno glicol, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita; bandas entre 4,45 Å e 4,23 Å, com sobreposição de picos, característicos da presença de argilomineral do grupo da esmectita, provavelmente montmorilonita ou membro da série nontronita-beidelita, e quartzo, e pico a 3,30 Å, característico da presença do quartzo.

4568



**Figura 3.** Difratrogramas das argilas bentoníticas (a) Brasgel PA e (b) Volclay com e sem tratamento de etileno glicol.

Através dos difratogramas da amostra Volclay, Figura 3 (b), observamse: pico a 14,35 Å com mudança para 16,29 Å, para a amostra tratada com etileno glicol, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita; pico a 7,52 Å, característico da caulinita; banda entre 4,43 Å e 3,30 Å, com sobreposição de picos, característicos da presença de caulinita, argilominerais do grupo da esmectita, provavelmente montmorilonita ou membro da série nontronita-beidelita, e quartzo, e pico a 3,07 Å, característico da presença do quartzo e da ilita.

Em resumo, os difratrogramas de difração de raios-X confirmaram que as argilas, Brasgel PA e Volclay, são amostras de argilas bentoníticas, compostas predominantemente por argilominerais do grupo da esmectita provavelmente montmoriloníticos ou membros da série nontronita-beidelita. Ambas as amostras apresentaram caulinita e quartzo em sua composição. A amostra Volclay apresentou ainda ilita.

A Figura 4 apresenta as micrografias obtidas por MEV das amostras de argilas bentoníticas estudadas, (a) Brasgel PA e (b) Volclay. Pode-se observar que a amostra Brasgel PA apresentou aglomeradas, com tamanhos superiores a 1 µm. Esses aglomerados com tamanho superiores a 1 µm podem indicar a presença de frações maiores de argilas presentes na amostra.

Para a amostra Volclay pode-se observar formações de aglomerados menores, o que indica uma possível distribuição granulométrica melhor das partículas dos argilominerais esmectíticos. Para as duas amostras, as partículas com dimensões inferiores a 1µm apresentam-se basicamente aglomeradas, com morfologia lamelar característica.



**Figura 4.** Fotomicrografia de MEV (aumento de 10000x) das amostras de argilas bentonitas industrializadas, (a) Brasgel PA e (b) Volclay.

As propriedades reológicas obtidas para as suspensões estudadas estão apresentadas na Tabela 3. Observaram-se pequenas variações na viscosidade plástica, força gel e no limite de escoamento. Em relação à viscosidade aparente pode-se dizer que a suspensão contendo a bentonita Brasgel PA apresentou-se ligeiramente maior que a suspensão contendo a bentonita Volclay, isso provavelmente se deve ao maior percentual de sódio presente em sua estrutura (Tabela 2) e ao maior tamanho de partículas apresentado que favorece a formação de reticulados mais ou menos rígidos, que retêm as moléculas de água diminuindo assim a quantidade de água livre no sistema, aumentando a viscosidade, consequentemente, aumentando os valores de LE e FG. Segundo regulação nacional, a viscosidade aparente de ambas as dispersões encontram-se de acordo com os padrões estabelecidos, que é de no mínimo 15 cP.

Fluidos	VA (cP)	VP (cP)	FG (cP)	LE (N/m²)
Brasgel PA	55,0	7,0	96,0	8,0
Volclay	49,5	6,0	87,0	5,5

Tabela 3. Propriedades reológicas dos fluidos estudados.

# CONCLUSÕES

As bentonitas estudadas são constituídas por argilomineral esmectítico, caulinita, quartzo e ilita com teores de MgO, CaO e K<sub>2</sub>O semelhantes. As dispersões argilosas apresentaram parâmetros reológicos satisfatórios, atendendo as normas vigentes de qualificação de bentonitas para fluidos de perfuração.

## AGRADECIMENTOS

À Petrobrás, ao PRH-25, ao CNPq (Processo N° 305729/2010-1) e à Empresa Bentonit União Nordeste – BUN.

## REFERÊNCIAS

SANTOS, T. T., Modificação química de bentonita para uso em nanocompósitos poliméricos. Monografia – Universidade Estadual da Paraíba, 68 f. 2008.

QIN, H.; ZHAO, C.; ZHANG, S.; CHEN, G.; YANG, M. Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite, Polymer Degradation and Stability, v. 81, p. 497-500, 2003.

AWAD, W. H.; GILMAN, J. W.; NYDEN, M.; HARRIS, R. H.; SUTTO, T. E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, P. C.; DELONG, H. C.; FOX, D. M. Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites, Thermochimica Acta, v. 409, p. 3-11, 2004.

LEITE, I. F., Preparação de nanocompósitos de poli (tereftalato de etileno) – Bentonita. Dissertação de Mestrado, CCT, UFCG, Campina Grande – PB, 2006.

BATISTA, A. P.; MENEZES, R. R.; MARQUES, L. N.; CAMPOS, L. A.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Caracterização de argilas bentoníticas de Cubati-PB. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.3, 64-71, 2009.

DARLEY, H.C.H.; GRAY, G.R; CAENN, R. Composition and properties of drilling and completion fluids, Sixth Edition, *Gulf Professional Publishing Company*, Houston, Texas, 2011.

ASSIS, I.; FERREIRA, C., Curso fluidos de perfuração e completação. Universidade Integrada do Brasil – UNITBR, 2011.

FABRI, G. T. P. Caracterização da Fração Fina de Solos Tropicais Através da Adsorção de Azul de Metileno. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

AMORIM, L.V. *et al.* Bentonites from Boa Vista, Brazil: Physical, Mineralogical and Rheological Properties. Materials Research, v. 7, p. 583–593, 2004.

#### CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF BENTONITE CLAYS FOR APPLICATION IN DRILLING FLUIDS

# ABSTRACT

High swelling power, high surface area, high cation exchange capacity and thixotropy are bentonite characteristics which give very specific properties which have justified a large number of applications, highlighting the preparation of dispersions for use in drilling fluids. This study aims to characterize physical and mineralogical two samples of sodium bentonite clays for application in drilling fluids. The samples were characterized by X-ray fluorescence, determination of particle size distribution, X-ray diffraction, differential thermal and gravimetric analysis, scanning electron microscopy, cation exchange capacity and specific surface area. Aqueous dispersions were prepared and rheological parameters were determined (apparent and plastic viscosity yield point and gel strength). The results showed that the samples are bentonite clays consist of smectite, kaolinite, quartz and ilite. The clay dispersions showed rheological parameters satisfactory, given current standards of qualification for bentonite drilling fluids.

Key-words: characterization, bentonite, dispersion, rheology.