

ESTUDO DAS CONDIÇÕES PARA A MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE UMA BENTONITA

Carlos A.M.Baltar¹, João A.Sampaio² & Glenda A.R.Oliveira¹

RESUMO

Estudou-se a influência de alguns fatores para a modificação superficial de uma bentonita com a finalidade de usá-la em lamas de perfuração de poços para petróleo. A modificação superficial confere à bentonita propriedades organofílicas que agregam valor ao produto e ampliam as suas possibilidades de aplicação industrial. O estudo foi desenvolvido com a bentonita denominada *Verde Lodo*, procedente do município de Boa Vista, Paraíba. Como agente modificador usou-se um sal quaternário (brometo dodeciltrimetil de amônia - BDTA). Verificou-se a influência do pH da suspensão durante o contato da bentonita com o sal quaternário e da temperatura durante a secagem da amostra. Os resultados foram avaliados em termos de flotabilidade, da viscosidade da suspensão em meio orgânico e da modificação da carga elétrica superficial da bentonita. A análise dos resultados revelou que é possível se obter a oleofilização da bentonita com o BDTA. A temperatura de secagem a partir de 40°C não influencia a oleofilização.

Palavras-chave: bentonita, lama de perfuração, superfícies organofílicas, argilas especiais, tecnologia das argilas, minerais industriais.

ABSTRACT

Was studied the influence of the some factors for the superficial betonite modification, aiming their use in oil drilling muds. The superficial modification gives organophilics properties for bentonites which adds value to the product and enlarges its possibilities of industrial applications. The study was developed with a bentonite locally named as *Verde Lodo*, which comes from Boa Vista, Paraíba. As modifier agent it was used a quaternary ammonium salt (BDTA). It was studied the influence of the pH during the bentonite-quaternary salt contact, and the effect of the temperature during the drying of the sample. The influences were value in terms of floatability, viscosity in organic medium, and the changes in the electric charge of the bentonite surface. It was found that is possible to get the surface bentonite modification with BDTA. The variation of the drying temperatures up to 40°C no influences the properties of the organo-modified bentonite.

Key-words: bentonite, drilling mud, organophilic surface, specials clays, clay technology, industrial minerals.

¹ UFPE - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia de Minas. Rua Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, CEP: 50.740-530, Recife, PE, Brasil. E-mail: camb@ufpe.br

² CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro/RJ – Brasil

1. INTRODUÇÃO

Bentonita é a denominação que recebem as argilas constituídas principalmente de montmorilonita, um argilomineral do grupo das esmectitas, filossilicatos que se caracterizam por uma estrutura do tipo 2:1, ou seja, duas camadas de tetraedros de sílica envolvendo uma camada de octaedros de alumínio. Nessa unidade estrutural (lamela) podem ocorrer substituições de íons de maior valência por outros de menor valência, por exemplo, nos tetraedros, o íon Al^{3+} pode substituir o Si^{4+} , enquanto que nos octaedros os íons Mg^{2+} e Fe^{2+} podem substituir o Al^{3+} (Gungor, 2000; Murray, 2000). As substituições provocam um desbalanceamento de carga que é compensado por cátions como Na^{+} e Ca^{2+} que se posicionam entre as lamelas, dando origem aos tipos de bentonitas sódicas e cálcicas, respectivamente. Em espécies menos comuns, outros íons (H^{+} , K^{+} e Mg^{2+}) podem aparecer como cátions de troca.

Algumas características peculiares, tais como alto grau de inchamento quando em contato com água, elevada carga superficial, elevada superfície específica, excelente capacidade de troca catiônica e propriedades tixotrópicas justificam as diversas aplicações industriais dessas argilas. As bentonitas são utilizadas (a) como aglomerante de areias de fundição; (b) na pelotização do minério de ferro; (c) no descoramento de óleos; (d) na clarificação de bebidas; (e) no tratamento de água; (f) como impermeabilizante de solos; (g) na estabilização de emulsões; (h) como carga mineral, em produtos farmacêuticos, rações animais, cosméticos e outros; (i) em produtos cerâmicos para aumentar a plasticidade e (j) como importante insumo na formulação de fluidos utilizados para perfuração de poços de petróleo (Elzea e Murray, 1994).

As características físico-químicas desse tipo de argila conferem às suspensões formadas por bentonitas excelentes propriedades reológicas (viscosidade e tixotropia). Essas propriedades são responsáveis pelo uso da bentonita nos fluidos de perfuração de poços como agente controlador de viscosidade (para uma maior eficiência no transporte dos detritos para a superfície) e agente tixotrópico, (a suspensão assume uma estrutura gelatinosa quando em repouso, impedindo o retomo dos fragmentos de rochas ao fundo do poço em casos de paralisação do bombeamento). Além dessas funções, a bentonita também participa com uma ação lubrificante, sobre as tubulações e a broca, e como agente redutor de permeabilidade nas paredes do poço (Baltar et al., 2003).

Considerando-se que, em meio orgânico, as bentonitas naturais se agregam e perdem as suas propriedades tixotrópicas, para o uso de bentonita em fluidos de perfuração à base de óleo, torna-se necessário a modificação superficial para uma melhor interação com a fase líquida. A modificação é conseguida com o uso de sais orgânicos de aminas quaternárias cujo cátion orgânico substitui o inorgânico, existente entre as lamelas, dando origem à bentonita organofílica (Penner e Lagaly, 2000; Baltar et al., 2004).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Amostra

Foi utilizada uma amostra de bentonita representativa da variedade conhecida na região como *Verde-Iodo*, procedente do município de Boa Vista, Estado da Paraíba.

2.2. Reagentes

Usou-se um sal quaternário - o brometo dodeciltrimetil de amônia (BDTA), fornecidos pela SIGMA-ALDRICH, como agente modificador da superfície da bentonita. O óleo de pinho foi usado como espumante nos testes de flotação.

O controle de pH da suspensão foi obtido com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) tipo MERCK.

2.3. Equipamentos

O condicionamento da suspensão com o BDTA foi feito em um agitador mecânico IKA, modelo Eurostar, com sistema computadorizado para controle de velocidade de agitação e capacidade para 2000 rpm.

Os ensaios de viscosidade foram feitos em um reômetro, modelo DV-III, da BROOCKFIELD.

Os testes de microflotação foram realizados em um tubo de Hallimond modificado.

A distribuição de tamanhos da amostra foi obtida em um granulômetro a laser MALVERN, modelo Mastersizer 2000, controlado por computador.

Para determinação do potencial zeta foi utilizada a técnica eletroacústica com o Sistema ESA 9800, da MATEC INSTRUMENTS, inteiramente controlado por computador.

A desagregação do material seco foi feita em um pulverizador, modelo Pulverisette 14, da Fritsch.

2.4. Metodologia

Na primeira etapa as amostras de bentonita foram submetidas a uma atrição. Formou-se uma suspensão, com relação sólido/líquido de 1/4, que foi agitada durante 1 h em agitador mecânico. Em seguida, o material foi peneirado a 200 malhas (0,074 mm). A fração fina foi secada em estufa a aproximadamente 90°C e, posteriormente, desagregada em um pulverizador.

Em seguida, preparou-se uma suspensão com 10% de sólido, a qual foi deixada em repouso, por 24 horas, com a finalidade de promover a completa hidratação da argila. Após o período de hidratação, foi feita a regulagem do pH (com HCl ou NaOH, da MERCK) e, em seguida, o condicionamento com a base orgânica. O contato da argila com o sal quaternário foi feito em béquer apropriado, com uma agitação de 800 rpm, durante 1 h. Em seguida, foi feita a filtração e secagem em estufa com a temperatura variando entre 40°C e 100°C. Após a secagem, a amostra foi desagregada e peneirada em 100 malhas para, em seguida, ser utilizada nos testes de flotação e nos ensaios para determinação da viscosidade.

As variáveis estudadas foram a temperatura de secagem e o pH da suspensão (entre 5 e 10) durante a modificação superficial. Os resultados foram avaliados em termos de flotabilidade, da viscosidade da suspensão em meio orgânico e da modificação produzida na carga elétrica superficial da bentonita.

Para a leitura de viscosidade, preparou-se uma suspensão com 10g de bentonita em 50ml de querosene em um béquer. Após agitação de 5 min, a 1200 rpm, foi retirada uma amostra de 8ml para a leitura da viscosidade.

A flotabilidade foi definida como sendo o percentual, em peso, da fração removida na espuma nos testes de flotação e foi relacionada ao grau de hidrofobicidade obtido com a modificação superficial da bentonita. Nos testes de flotação, adicionou-se apenas o óleo de pinho (50g/t) com a função de espumante.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, resumem-se as principais características granulométricas da amostra estudada de acordo com a distribuição de tamanhos obtida no granulômetro a laser (Figura 1). Em termos de composição mineralógica, essa bentonita já havia sido caracterizada anteriormente (Aranha *et al.*, 2002; Baltar *et al.*, 2002).

Na Figura 2 ilustra-se a variação da viscosidade da suspensão (em querosene) com a temperatura de secagem da amostra. Os valores de viscosidade referem-se à rotação de 250 rpm. Observa-se uma maior viscosidade da suspensão formada com a bentonita tratada com o BDTA quando comparada com a suspensão obtida com a amostra *in natura*. Considerando-se que a viscosidade aumenta com a dispersão das partículas e que as leituras foram realizadas em meio orgânico, os resultados sugerem que houve uma maior dispersão das partículas tratadas com o sal quaternário e, conseqüentemente, que o BDTA promoveu a oleofilização superficial da bentonita. Por sua vez, a avaliação dos resultados indica que uma temperatura de aquecimento acima de 80° C contribui para um aumento discreto da viscosidade independentemente da oleofilização da bentonita.

Tabela 1 – Características granulométricas da amostra *verde-lodo*.

Amostra	Passante (200 Malhas)	D _(0,9) , μ M	Superfície Específica, m ² /g
Verde Lodo	97,8	3,3	0,89

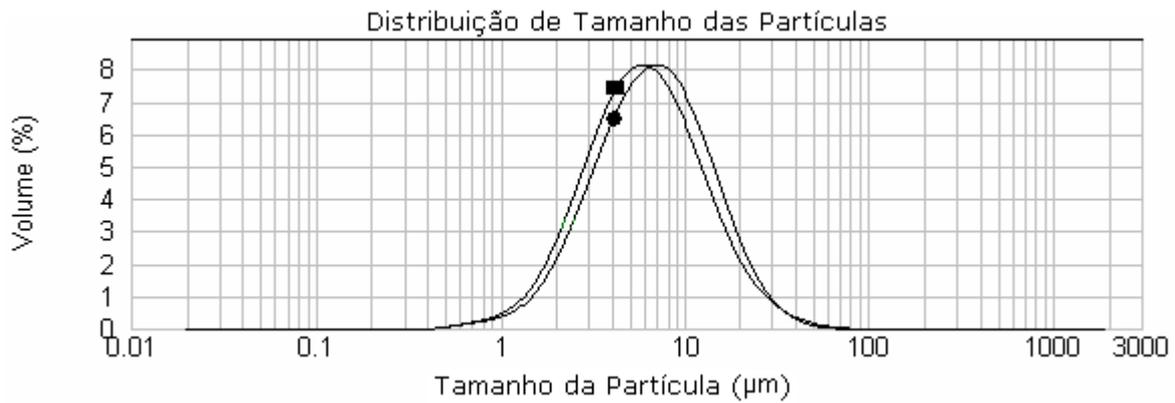


Figura 1 - Distribuição granulométrica de duas amostras representativas da bentonita *Verde Lodo*.

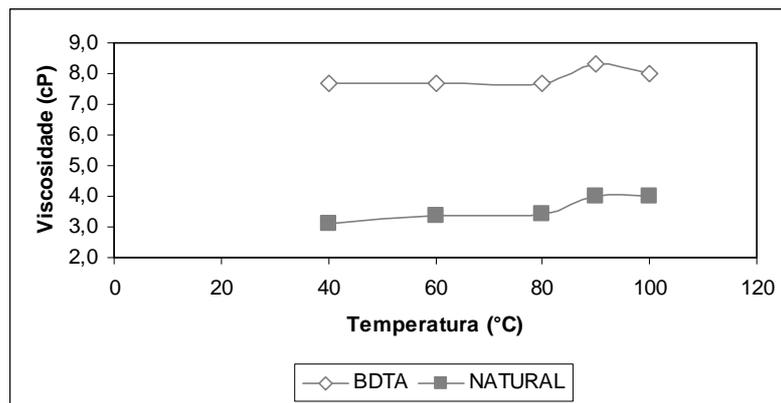


Figura 2. Influência da variação da temperatura de aquecimento da amostra na viscosidade da suspensão em querosene para a bentonita nas formas natural e modificada.

Na Figura 3 ilustra-se a influência do pH da suspensão aquosa durante o condicionamento com o BDTA, e da temperatura de secagem da amostra na viscosidade da suspensão em querosene. Os resultados sugerem uma maior adsorção do sal quaternário em pH 9, quando comparado com o pH 5, o que era esperado devido à maior disponibilidade de sítios negativos em meio alcalino.

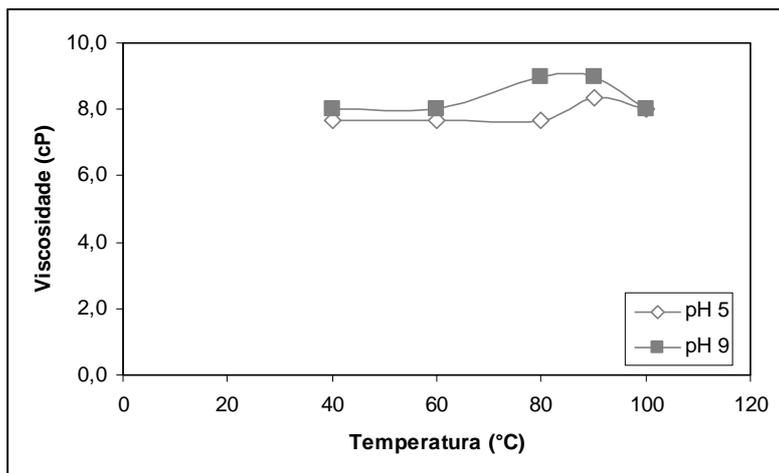


Figura 3. Influência da variação da temperatura de aquecimento, durante a preparação da amostra, na viscosidade da suspensão em querosene, em função do pH durante o condicionamento com o BDTA.

A variação do potencial zeta em função do pH da suspensão para a bentonita natural e modificada está ilustrada na Figura 4. Observa-se que, a partir de pH 6, a amostra tratada com o sal quaternário tem menos carga negativa, quando comparada com a amostra natural, sugerindo uma adsorção do surfatante catiônico. A densidade de adsorção aumenta com a alcalinidade o que se explica pela maior disponibilidade de sítios negativos na bentonita. Em pH 5 as superfícies têm praticamente o mesmo valor de potencial zeta, indicando a existência não significativa significativa de moléculas do BDTA na bentonita.

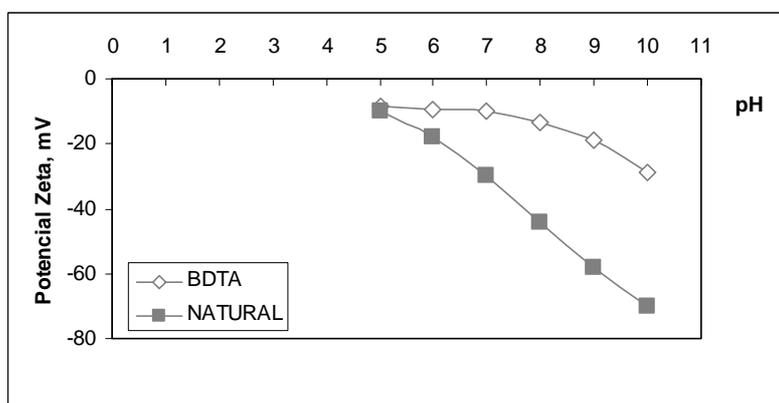


Figura 4. Influência da modificação superficial da bentonita no potencial zeta em função do pH.

A avaliação dos resultados da Figura 5 indica a influência do pH (no momento da flotação) na flotabilidade da bentonita modificada em pH 9. O fato de que a bentonita flutuou apenas com o uso de espumante comprova que a superfície foi previamente hidrofobizada (oleofilizada) na etapa de tratamento com o BDTA. Um nível elevado de flotabilidade foi verificado em toda a faixa de pH

estudada, indicando que a modificação superficial produzida não foi afetada pela variação de pH da suspensão formada posteriormente, ou seja, não ocorreu dessorção das moléculas do BDTA nem mesmo em meio ácido. Os resultados mostraram que a flotabilidade independe do pH (usado na flotação), o que pode ser explicado pelo fato de que a amostra já se encontrava previamente hidrofobizada.

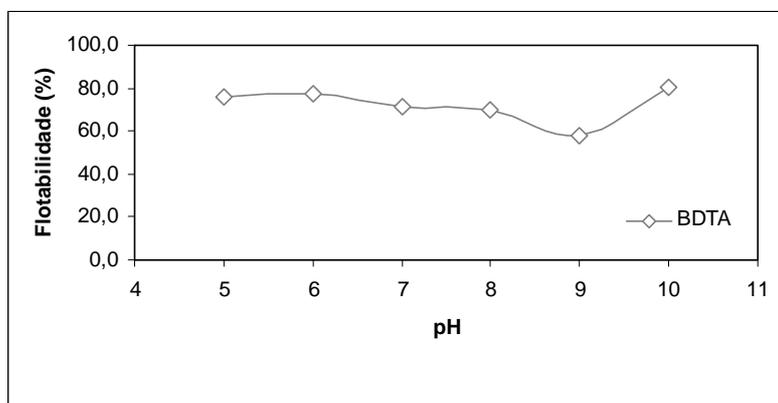


Figura 5. Flotabilidade da bentonita modificada com BDTA em pH 9 em função do pH do sistema durante a flotação.

4. CONCLUSÃO

Estudou-se a possibilidade de modificação superficial de uma amostra de bentonita, com diâmetro médio de 3 μm , usando-se um sal quaternário brometo dodeciltrimetil de amônia.

Foi comprovada a oleofilização da bentonita, pelo BDTA, pela determinação da viscosidade da suspensão em meio orgânico, da alteração da carga superficial e da flotabilidade adquirida pela amostra. A hidrofobização da bentonita não é afetada pela variação de pH da suspensão em sua forma hidrofóbica (oleofílica) independentemente do pH da suspensão. A temperatura de secagem da amostra não tem influência na intensidade da modificação superficial obtida. A alcalinidade da suspensão durante o tratamento da amostra favorece a adsorção do BDTA e, conseqüentemente, a oleofilização da bentonita.

5. AGRADECIMENTO

Ao CNPq pela concessão da bolsa do Programa de Iniciação Científica (PIBIC) de Glenda Oliveira e ao técnico Marcelo Francisco Gomes, do GTM/UFPE, pelo apoio nas atividades de laboratório.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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, 1. Baltar, C.A.M.; Oliveira, J.C.S.; Barbosa, J.P. (Editores), Recife, p. 554-561 (2002).
- BALTAR, C.A.M.; CUNHA, A.S.F. da; MAIA, A.B.LM. - Caracterização de Bentonitas Brasileiras com vistas à possibilidade de modificação superficial. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais, 1. Baltar, C.A.M.; Oliveira, J.C.S.; Barbosa, J.P. (Editores), Recife, p. 584-590 (2002).
- BALTAR, C.A.M.; LUZ, A.B.; OLIVEIRA, C.H.; ARANHA, I.B. - Caracterização, Ativação e Modificação Superficial de Bentonitas Brasileiras. In.: Insumos Minerais para a Perfuração de Poços de Petróleo, Capítulo 2. Baltar, C.A.M.; Luz, A.B. (Editores). UFPE/CETEM, Rio de Janeiro, p. 21-46 (2003).
- BALTAR, C. A. M., CUNHA, A. S. F., QUENET, A., "Modificação superficial de bentonitas para uso em fluidos de perfuração de poços à base de óleo". In: XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais, 1. Florianópolis, p. 777-784 (2004).
- ELZEA, J.; MURRAY, H.H. Bentonite. In.: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Editor), Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, p. 125-134 (1994).
- GÜNGÖR, N. Effect of the adsorption of surfactants on the rheology of Na-bentonite slurries. *Journal of Applied Polymer Science*, 75, p. 107-110 (2000).
- MURRAY, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17, p. 207-221 (2000).
- PENNER, D.; LAGALY, G. Influence of organic and inorganic salts on the coagulation of montmorillonite dispersions. *Clays and Clay Minerals*, 48 (2), p. 246-255 (2000).