



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANDRÉ LUIZ ARAÚJO CAETANO

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO GRANULOMÉTRICA DE ARGILAS BENTONÍICAS
NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DE FILTRAÇÃO DE FLUIDOS DE
PERFURAÇÃO BASE ÁGUA

João Pessoa
2014

ANDRÉ LUIZ ARAÚJO CAETANO

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO GRANULOMÉTRICA DE ARGILAS BENTONÍICAS
NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DE FILTRAÇÃO DE FLUIDOS DE
PERFURAÇÃO BASE ÁGUA

Dissertação de Mestrado submetida à coordenação do curso de Mestrado do programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais.

Prof. Dra. Lizabetha Fernanda Araújo Campos
Orientadora

João Pessoa
2014

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO GRANULOMÉTRICA DE ARGILAS BENTONÍICAS
NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DE FILTRAÇÃO DE FLUIDOS DE
PERFURAÇÃO BASE ÁGUA

André Luiz Araújo Caetano

Tese aprovada em: 28 de Fevereiro de 2014

Prof. Lizabetha Fernanda Araújo Campos, Dra, UFPB
Orientadora

Prof. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra, Dr., UFPB
Examinador interno

Prof. Antônio Farias Leal, Dr., UFPB
Examinador interno

Prof. Romualdo Rodrigues Menezes, Dr., UFCG
Examinador externo

Dedico este trabalho aos meus pais Ezequiel e Rosângela, com todo meu amor e gratidão, por tudo que fizeram por mim ao longo da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por ter me dado condições de lutar e alcançar os objetivos pretendidos, por proporcionar tamanha alegria e felicidade junto a minha família e amigos, por colocar pessoas no meu caminho que me traz luz, esperança e fé.

Aos meus pais, Rosângela e Ezequiel, pela educação, pelo preparo para a vida, pelo afeto e dedicação para que o trilhasse sem medo e cheio de esperança durante toda caminhada.

Aos meus irmãos, Érica e Errico, pelo carinho, apoio, atenção e muita alegria na minha vida.

Aos meus amigos irmãos, Raoni, Caue e Valdivan, pelos gestos de carinho, atenção, amizade e pelo companheirismo.

Agradecer a minha namorada Daniella, que compartilhou comigo esse momento, foi muito paciente em minhas ausências, e pelo apoio moral para o desenvolvimento deste trabalho.

A professora Lyszandra, por acreditar no meu potencial, por ser uma pessoa atenciosa e dedicada, pelos ensinamentos que me transmitiu, pela oportunidade de desenvolver este trabalho e acima de tudo pela amizade e paciência.

Ao professor Ricardo e Heber, pelos seus ensinamentos e por suas dedicações ao laboratório de cerâmica onde foram feitas grande parte deste trabalho.

A minha amiga e colega de classe Verônica por ajudar no desenvolvimento deste trabalho, por sua amizade e companheirismo.

A Joelma e Juliana pela ajuda e colaboração na parte experimental deste trabalho.

Aos colegas da turma da Pós-Graduação, Joseneto, Jesus, Verônica, Leonardo, Vanessa, Maria José, Tiago e Erick.

À Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e aos professores pela contribuição à minha formação profissional.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Agradecer a todas as pessoas que aqui não foram citadas e dizer que todos vocês fazem parte da minha história.

“Eis a formula do sucesso: Define o teu objetivo, investe nele, e dá o teu melhor para o alcançares.”

(Michael Skok)

RESUMO

As características físicas das partículas como distribuição granulométrica, densidade, formato, área superficial específica e rugosidade superficial afetam o comportamento reológico de dispersões. O objetivo deste trabalho é estudar a influência da variação granulométrica de argilas bentoníticas utilizadas como agentes viscosificantes em fluidos de perfuração base água, nas propriedades reológicas e de filtração. Para tanto, foram selecionadas seis argilas bentoníticas provenientes de jazidas do município de Boa Vista, PB, que foram preparadas para caracterização física e mineralógica. Em seguida foram moídas e peneiradas em diferentes peneiras ABNT n° 80, 200 e 325 (180, 75 e 45 μm), sendo determinadas as distribuições granulométricas de suas dispersões por difração laser e posteriormente realizado o tratamento com solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) determinando-se as propriedades reológicas e de filtração de suas dispersões aquosas. Também foi verificada a influência de duas diferentes condições de cura realizadas nas transformações das bentonitas policatiónicas em sódicas em suas propriedades reológicas. As argilas apresentaram características físicas e mineralógicas típicas de argilas bentoníticas. A variação das aberturas das peneiras influenciou, em geral, apenas na massa acumulada abaixo de 2 μm que se apresentou maior para as argilas peneiradas na abertura de 45 μm e todas as análises granulométricas apresentaram distribuição monomodal. Observou-se que, em geral, com a diminuição no diâmetro médio das partículas e aumento na massa acumulada abaixo de 2 μm , ocorre diminuição na VA. Não foi possível generalizar a influência apresentada pelo tamanho de partículas na VP e no VF. O tempo de cura maior possibilita, para as argilas que apresentaram massas acumuladas abaixo de 2 μm (fração argila) mais elevadas, a obtenção de dispersões com características tixotrópicas e com maiores VA e menores valores de VP. Não foi possível generalizar a influência do tempo de cura no VF. As partículas finas de bentonitas apresentam grande tendência em formar aglomerados dificultando a análise do real tamanho de partículas e sua relação com as propriedades reológicas.

Palavras-chave: Argilas bentoníticas. Fluidos de perfuração. Granulometria. Reologia.

ABSTRACT

The physical characteristics as particle size distribution, density, shape, specific surface area and surface roughness affects the rheological behavior of dispersions. The objective of this work is to study the influence of particle size variation of bentonite clay used as viscosifying agents in water based drilling fluids, the rheological and filtration properties. For both six bentonite clays from deposits in Boa Vista, PB, which were prepared for physical and mineralogical characterization were selected. Then, they were crushed and sieved into different sieve ABNT N° 80, 200 and 325 (180, 75 and 45 μm), being determined from the particle size distribution by laser diffraction their dispersions and then treatment performed with a solution of sodium carbonate (Na_2CO_3) determining the rheological and filtration properties of their aqueous dispersions. We also evaluated the influence of two different curing conditions on the transformations performed on the polycationic bentonite with sodium in their rheological properties. Clays had physical and mineralogical characteristics typical of bentonite clays. The variation of the openings of the sieves influenced, in general, only the accumulated mass below 2 μm who showed greater for sieve clays in the opening 45 μm and all size analysis showed monomodal distribution. It was observed that, in general, the decrease in average particle diameter and increase in cumulative weight below 2 μm , VA is decreased. It was not possible to generalize the influence given by the size of the particles in the VP and VF. The curing time longer possible to clays which had accumulated mass lower than 2 μm (clay) higher to obtain dispersions with thixotropic characteristics and higher and lower values of VA and VP. It was not possible to generalize the influence of curing time in VF. The fine particles of bentonite have great tendency to form agglomerates hindering the analysis of the actual particle size and its relation to the rheological properties.

Key-words: Bentonite clays. Drilling fluids. Granulometry. Rheology.

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Reserva e produção Mundial.....	25
Tabela 02: Teor de umidade das amostras de argilas naturais	40
Tabela 03: Capacidade da troca de cátions das amostras das argilas naturais.....	41
Tabela 04: Área específica das amostras das amostras naturais	41
Tabela 05: Análise granulométrica das amostras de argilas naturais aditivadas	42
Tabela 06: Análise granulométrica das amostras de argilas naturais não aditivadas.....	45
Tabela 07: Composição química das amostras das argilas naturais	47
Tabela 08: Viscosidade aparente de todas as argilas aditivadas com e sem tempo de cura.....	59
Tabela 09: Viscosidade plástica de todas as argilas aditivadas com e sem tempo de cura.....	60
Tabela 10: Volume de filtrado de todas as argilas aditivadas com e sem tempo de cura.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Fenômeno de tixotropia	20
Figura 02: Estrutura da argila esmectítica	21
Figura 03: Hidratação das argilas montmorilonita sódica e cálcica	23
Figura 04: Tipos de interação em solução aquosa de partículas defloculadas de montmorilonita. .	27
Figura 05: Estrutura de géis tixotrópicos formados por argilas montmoriloníticas em dispersões de baixa concentração	28
Figura 06: Estrutura “Castelo de cartas”	28
Figura 07: Possíveis arranjos de partículas de suspensões argilomineral-água.....	29
Figura 08: Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento	30
Figura 09: Desenho esquemático indicando o efeito de uma partícula esférica sobre a linha de fluxo submetida ao cisalhamento: fluido a) isento e b) contendo partícula	31
Figura 10: Fluxograma geral das etapas realizadas para o desenvolvimento do trabalho	34
Figura 11: a) viscosímetro Fann modelo 35A e b) filtro prensa da marca da marca Fann.....	39
Figura 12: Distribuição de tamanho de partícula para as amostras não aditivadas Bofe e Chocolate.....	43
Figura 13: Distribuição de tamanho de partícula para as amostras não aditivadas Sortida e Verde Lodo	43
Figura 14: Distribuição de tamanho de partícula para as amostras não aditivadas: Bofe 2 e Verde Lodo 2	44
Figura 15: Distribuição de tamanho de partícula para as amostras aditivadas Bofe e Chocolate . .	45
Figura 16: Distribuição de tamanho de partícula para as amostras aditivadas Sortida e Verde Lodo	46
Figura 17: Distribuição de tamanho de partícula para as amostras aditivadas: Bofe 2 e Verde Lodo 2. .	46
Figura 18: Termogramas das argilas naturais (a) Bofe e (b) Chocolate.....	49
Figura 19: Termogramas das argilas naturais (a) Sortida e (b) Verde Lodo	51
Figura 20: Termogramas das argilas naturais (a) Bofe 2 e (b) Verde Lodo 2	52
Figura 21: Difratoograma das argilas naturais (a) Bofe e (b) Chocolate	54
Figura 22: Difratoograma das argilas naturais (a) Sortida e (b) Verde Lodo	56
Figura 23: Difratoograma das argilas naturais (a) Bofe 2 e (b) Verde Lodo 2	57
Figura 24: Viscosidade aparente com tempo de cura e sem tempo de cura para todas as argilas aditivadas ..	59
Figura 25: Viscosidade plástica com tempo de cura e sem tempo de cura para todas as argilas aditivadas	61
Figura 26: Volume de filtrado com tempo de cura e sem tempo de cura para todas as argilas aditivadas .	62
Figura 27: Viscosidade aparente em função do diâmetro médio de partículas para as amostras de argilas aditivadas com tempo de cura.....	64
Figura 28: Viscosidade plástica em função do diâmetro médio de partículas para as amostras de argilas aditivadas com tempo de cura.....	65
Figura 29: Volume de filtrado em função do diâmetro médio de partículas para as amostras de argilas aditivadas com tempo de cura.....	66

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Objetivo geral	10
1.2 Objetivos específicos	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO.....	12
2.2 CLASSIFICAÇÕES DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO	12
2.2.1 Fluidos de base água.....	13
2.2.2 Fluidos de base óleo	14
2.2.3 Fluidos de base gás	14
2.2.4 Fluidos sintéticos	15
2.2.5 Aditivos	15
2.3 REOLOGIA	16
2.4 TIXOTROPIA	18
2.5 ARGILAS BENTONÍICAS	20
2.5.1 Argilominerais Esmectíticos	21
2.5.2 Classificação e hidratação de argilas bentoníticas	22
2.5.3 Aplicações e beneficiamento das argilas bentoníticas	24
2.6 FATORES QUE INFLUENCIAM NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES	25
2.6.1 Floculação e defloculação	28
2.6.2 Influência do tamanho de partículas.....	30
2.6.3 Concentração de Sólidos	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 MATERIAIS.....	33
3.2 ADITIVO	33
3.3 MÉTODOS.....	33
3.3.1 Preparação das argilas	34
3.3.2 Caracterizações	34
3.3.2.1 Caracterização Mineralógica	35
3.3.2.1.1 Análise química por fluorescência de raios X (EDX)	35
3.3.2.1.2 Difração de raios X (DRX)	35
3.3.2.1.3 Análise Térmica.....	35
3.3.2.2 Caracterização Física.....	36
3.3.2.2.1 Teor de Umidade.....	36
3.3.2.2.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	36
3.3.2.2.3 Área Específica (AE)	36
3.3.2.2.4 Análise Granulométrica por Difração de Laser...37	
3.3.2.2.4.1 Análise Granulométrica para argilas naturais ..37	
3.3.2.2.4.2 Análise Granulométrica para argilas aditivada..37	

3.3.3 ADITIVAÇÃO.....	37
3.3.3.1 Aditivação com tempo de cura	38
3.3.3.2 Aditivação sem tempo de cura	38
3.3.4 DISPERSÕES DE ARGILAS BENTONÍTICAS	38
3.3.5 ENSAIOS REOLÓGICOS.....	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	40
4.1.1 Teor de Umidade.....	40
4.1.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	41
4.1.3 Área Específica	41
4.1.4 Análise Granulométrica	42
4.2 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA.....	47
4.2.1 Composição química.....	47
4.2.2 Análise térmica.....	48
4.2.3 Difração de raios x	54
4.3 EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PENEIRAMENTO E DO TEMPO DE CURA NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E VOLUME DE FILTRADO.....	58
4.4 EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E VOLUME DE FILTRADO	63
5 CONCLUSÕES.....	67
6 REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

Os fluidos de perfuração são indispensáveis durante as atividades de perfuração, pois desempenham uma série de funções essenciais, dependentes diretamente das suas propriedades físicas, químicas e reológicas. São classificados de acordo com sua fase dispersante em quatro diferentes categorias: fluidos à base de água, fluidos à base de óleo, fluidos à base de gás e fluidos de base sintético. (LUMUS e AZAR, 1986).

As argilas bentoníticas são usadas como agente controlador de viscosidade de fluidos de perfuração base água, facilitando uma maior eficiência no transporte de fragmentos de rochas para a superfície. Suas propriedades tixotrópicas 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 (BARBOSA et al., 2007).

O Estado da Paraíba tem sido o principal produtor deste bem mineral, tanto na forma bruta quanto beneficiada. As jazidas de Boa Vista, PB tornam nosso país praticamente auto-suficiente em argilas bentoníticas, sendo a maior ocorrência conhecida em toda América do Sul.

Hoje, na Paraíba atuam nove empresas entre mineradoras e beneficiadoras de bentonita, das quais a Bentonit União Nordeste - BUN, maior beneficiadora da América do Sul, responde por 74,0% da produção de argila beneficiada (TRINDADE, 2001), sendo esta empresa fornecedora de bentonita sódica para fluidos de perfuração utilizados pela Petrobras.

Cada tipo de aplicação industrial de bentonitas demanda materiais com características específicas, que só podem ser atendidas pela seleção criteriosa das matérias-primas extraídas pelas indústrias mineradoras e pela sua purificação e beneficiamento adequados. Para uso como componente dos fluidos de perfuração de poços de petróleo, as bentonitas devem ser sódicas, com alto grau de inchamento.

As partículas de argilas influenciam as propriedades reológicas de suspensões de acordo com sua quantidade e tamanho. A distribuição de tamanho

de partículas indica as variações dimensionais e quantitativas das partículas que compõem as suspensões (OLIVEIRA, 2000).

Apesar da importância da questão, até o momento, na literatura são encontrados poucos dados relativos quanto à influência da distribuição granulométrica e tamanho de partículas no comportamento reológico de dispersões argilosas de bentonitas.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da variação granulométrica de argilas bentoníticas utilizadas como agentes viscosificantes em fluidos de perfuração base água, nas propriedades reológicas e de filtração.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente trabalho tem por objetivos específicos:

- a) Caracterizar física e mineralogicamente as argilas estudadas;
- b) Analisar a influência da granulometria das argilas nas características de viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP) e volume de filtrado (VF) de dispersões de argilas bentoníticas;
- c) Verificar a influência de duas diferentes condições de cura realizadas nas transformações das bentonitas policatiônicas em sódicas em suas propriedades reológicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Os fluidos de perfuração, de uma maneira geral, são sistemas multifásicos que podem conter água, material orgânico, sais dissolvidos e sólidos em suspensão nas mais diversas proporções. Esses fluidos são indispensáveis durante as atividades de perfuração de um poço, pois desempenham uma série de funções essenciais na perfuração, tais como: resfriar e lubrificar a broca e o tubo de perfuração para evitar a corrosão; auxiliar a suspensão do cascalho gerado durante a perfuração; controlar as pressões das formações perfuradas; exercer pressão sobre as paredes do poço para estabilizá-lo, evitando o desmoronamento e a formação de um filme de filtração que sele poros e outras aberturas nas formações penetradas pela lama. (DRILLING, 1997).

Para desempenhar essas funções, os fluidos de perfuração devem ser especificados de forma a garantir uma perfuração rápida e segura. Assim, é desejável que o fluido apresente as seguintes características: ser estável quimicamente, estabilizar as paredes do poço, facilitar a separação dos cascalhos na superfície, manter os sólidos em suspensão quando estiver em repouso, ser bombeável, apresentar baixo grau de corrosão e de abrasão em relação à coluna de perfuração e demais equipamentos do sistema de circulação, facilitar as interpretações geológicas do material retirado do poço e, finalmente, apresentar custo compatível com a operação.

A escolha do fluido de perfuração não é simples, pois depende de fatores como: formulação adequada; condições de segurança; zonas de altas pressões e temperaturas; condições ambientais; formações argilosas; trajetória do poço e questões econômicas (THOMAS, 2001).

2.2 CLASSIFICAÇÕES DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Os fluidos podem ser classificados segundo o meio dispersante utilizado; desta forma, eles são classificados em fluidos à base de água, à base de óleo, à base de ar e, atualmente, há os fluidos sintéticos que são à base de óleo sintético, os quais possuem propriedades semelhantes às dos fluidos à base de óleo; porém,

seus vapores apresentam grau de toxicidades inferiores, e oferecem menor produção de volume, de resíduos e de perfuração (PEREIRA, 2008). A natureza das fases dispersante e dispersa, bem como os componentes básicos e as suas quantidades definem não apenas o tipo de fluido, mas também as suas características e propriedades (DARLEY E GRAY, 1988).

Quando o principal constituinte é um líquido (água ou óleo), aplica-se o termo lama à suspensão de sólidos no líquido. Neste caso, tem-se uma lama à base de água ou à base de óleo. Quando a água e o óleo estão presentes, forma-se uma emulsão com a adição de um agente emulsificante. A natureza química do emulsificante determina se o óleo é emulsificado na água (lama de emulsão de óleo, ou seja, a água é a fase contínua) ou se a água é emulsificada no óleo (lama de emulsão inversa, ou seja, o óleo é a fase contínua), (SERRA, 2003).

2.2.1 FLUIDOS BASE ÁGUA

Os fluidos base água são na maioria os mais usados, consiste numa mistura de sólidos, líquidos e aditivos químicos tendo a água como a fase contínua. De acordo com Veiga (1998) eles são tratados com diversas substâncias visando determinadas aplicabilidades, tais como viscosificante, gelificante, alcalinizante e ou floculante, dispersante, adesante e inibidor físico e químico. A principal função da água é prover o meio de dispersão para os materiais coloidais, principalmente argilas e polímeros, que controlam a viscosidade, limite de escoamento, forças géis e filtrado. Esses fluidos possuem um baixo custo comparado aos demais, são biodegradáveis e se dispersam facilmente na coluna d' água (THOMAS, 2001).

Através da relação rocha-fluido, os fluidos a base água possuem uma grande desvantagem, pois alguns tipos de folhelhos são muito reativos quando em contato com água, devido à presença do argilomineral, esmectita, provocando a expansão da argila e dispersando partículas pelo fluido e por todo o poço. Este é um grave problema causado pela utilização de lamas à base de água, provocando instabilidade do poço e perda de fluido para as formações. Diversos aditivos químicos inibidores, são usados para minimizar este problema, aumentando o custo da lama de perfuração (MODY E HALE, 1993).

2.2.2 FLUIDOS BASE ÓLEO

Os fluidos base óleo foram desenvolvidos para situações em que os fluidos base água apresentavam limitações técnicas e operacionais. A fase contínua ou dispersante é constituída por uma fase óleo. Estes possuem diversas vantagens em relação à lama à base de água, pois apresentam uma baixa taxa de corrosão, grau de inibição elevado em relação às rochas ativas e alto grau de lubricidade (THOMAS, 2001).

Segundo Lummus e Azar (1986), os fluidos de base óleo podem ser subdivididos em duas classes: os verdadeiros fluidos à base de óleo e as emulsões inversas. Os verdadeiros fluidos à base de óleo contêm água em concentração volumétrica a 5,0%, asfalto oxidado, ácidos orgânicos, álcalis, agentes de estabilização, óleo diesel ou óleo mineral não tóxico.

As emulsões inversas podem conter até 50,0% em volume de água, que é dispersa em óleo através de um emulsificante especial. Esses agentes emulsificantes (ou surfactantes) são substâncias adicionadas às emulsões para aumentar a sua estabilidade cinética tornando-as razoavelmente estáveis e homogêneas, facilitando a dispersão dos cascalhos (Lummus e Azar, 1986).

Apesar de abordar diversos tipos de situações na perfuração, comparado com a base aquosa o óleo diesel possui uma grande desvantagem, que é a contaminação do meio ambiente, posto que eles sejam altamente tóxicos e se biodegradam lentamente, causando morte de plantas e animais marinhos.

2.2.3 FLUIDOS BASE GÁS

Alguns cenários de perfuração exigem a aplicação de fluidos de baixas densidades, logo estes fluidos são obtidos, com adição de produtos que têm por objetivo obter um fluido com a densidade final, inferior a da fase contínua deste mesmo fluido. Estes sistemas são obtidos a partir da adição de um líquido mais leve que a fase contínua do fluido, através da inserção de uma fase gasosa em sua composição original, ou através da perfuração diretamente com gás. A utilização de um fluido circulante de ar, gás natural, gás inerte ou misturado com água, tem vantagens econômicas em áreas de rochas duras, onde há pouca chance de se encontrar grandes quantidades de água. Estes Fluidos são fabricados por injeção de

água e agentes espumantes dentro da corrente de ar ou gás no interior de um fluido à base de gel. Esse propósito visa reduzir a pressão hidrostática para prevenir perdas de circulação em zonas de baixa pressão e, efetivamente, aumentar a taxa de penetração, reduzindo a deposição de cascalhos no poço (SILVA NETO, 2002).

2.2.4 FLUIDOS SINTÉTICOS

São compostos orgânicos sintéticos ou "pseudo-lamas à base óleo" constituídos principalmente de ésteres, tendo mesma eficiência dos derivados de petróleo, porém são biodegradáveis, oferecendo menor toxicidade e produção de volume, de resíduos e de perfuração. Apesar de possuir um custo alto comparado com a base de óleo, é economicamente viável tendo em vista que são biodegradáveis, ou seja, não precisa de tratamento, podendo ser descartado no mar. Os fluidos à base de éster são formulados como uma emulsão de fase inversa (água em óleo), contendo uma mistura de ésteres graxos e vários aditivos como emulsionantes, redutores de filtrado, viscosificantes e densificantes. Fatores como o tamanho da cadeia hidrocarbônica, os segmentos dos ésteres graxos, as insaturações e ramificações presentes na estrutura química influenciam diretamente nas propriedades do fluido (GROWCOCK et al., 1994).

2.2.5 ADITIVOS

Segundo Lummus e Azar (1986), os aditivos para fluidos são classificados em viscosificantes, agentes densificantes, redutores de viscosidade (defloculantes), redutores de filtrado e aditivos especiais. Os viscosificantes têm a função de aumentar a viscosidade do fluido, como a bentonita, atapulgita e polímeros naturais e sintéticos. Os agentes densificantes aumentam a densidade da lama, sendo a barita (BaSO_4) o mais utilizado.

Os redutores de viscosidade (defloculantes ou dispersantes) e de perda de fluido são adicionados aos fluidos com a função de reduzir a viscosidade e o volume de filtrado, respectivamente. Como aditivos especiais, estão incluídos floclulantes, controladores de pH, antiespumantes, lubrificantes, dentre outros. Os aditivos mais comuns utilizados nos fluidos de perfuração correspondem aos polímeros,

surfactantes, sais e bentonitas. Além destes, ainda podem ser usados aditivos como a baritina, os fosfatos, os taninos, os carbonatos, os paraformaldeídos e outros.

Os sais atuam como inibidores das formações ativas, atuando de maneira a reduzir o escoamento hidráulico para a formação, devido principalmente a viscosidade dos seus filtrados e por estimular o escoamento de água da formação argilosa para o fluido de perfuração.

Os polímeros assim como os sais são de grande utilidade na indústria de petróleo, principalmente no campo da perfuração. Os polímeros comumente utilizados são: os CMC (carboximetilcelulose); HEC (hidroxietilcelulose) e o CMS (carboximetilamido). A principal função desses polímeros é a de tornar o fluido mais viscoso, melhorando a capacidade de carregamento de cascalhos. Assim como os polímeros naturais, os polímeros modificados são agentes hidrofílicos capazes de absorver grande quantidade de água (CAENN E CHILLINGAR, 1996).

2.3 REOLOGIA

Reologia é a ciência que estuda como a matéria se deforma ou escoar, quando está submetida a esforços originados por forças externas. O escoamento de um fluido, líquido ou gás, é caracterizado por leis que descrevem a variação contínua da taxa ou grau de deformação em função das forças ou tensões aplicadas (MACHADO, 2002).

Os fluidos são classificados de acordo com seu comportamento reológico por meio da análise da relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento para condições de temperatura e pressão estabelecidas. Reologicamente os fluidos são divididos em duas categorias: newtonianos e não newtonianos. Nos fluidos newtonianos a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento é constante, ou seja, sua viscosidade é afetada pela temperatura e pressão, entretanto sua viscosidade não varia com a taxa ou tensão de cisalhamento, já nos fluidos não newtonianos a viscosidade varia com a taxa ou tensão de cisalhamento (STEFFE, 1996).

Segundo Stefan (1966), os vários tipos de fluidos de perfuração, com exceção dos à base gás, comportam-se como fluidos não newtonianos do tipo plástico. Suas características reológicas diferem das dos fluidos newtonianos, uma vez que a viscosidade depende da tensão de cisalhamento aplicada. O comportamento de fluxo de um fluido é definido pelos parâmetros reológicos. Esses são determinados

considerando um modelo matemático particular, o qual influencia diretamente no cálculo das perdas de carga (pressão) na tubulação e velocidade de transporte de cascalhos.

Segundo Lummus e Azar (1986), o modelo mais empregado no tratamento dos fluidos de perfuração não newtonianos é o modelo Binghamiano e suas propriedades reológicas são definidas através dos parâmetros de viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (T_0). Essas propriedades refletem o comportamento coloidal dos sólidos presentes no fluido.

A VP é a parte da resistência ao fluxo causada pelo choque das partículas presentes. Este choque pode ser causado por: concentração de sólidos, tamanho e forma dos sólidos e viscosidade da fase fluida. Para aplicações de campo, a viscosidade plástica é considerada como um guia de controle de sólidos, se a viscosidade plástica aumenta, o volume percentual de sólidos aumenta, ou se o volume percentual permanece constante, o tamanho das partículas sólidas diminui. Diminuindo o tamanho das partículas aumenta a área superficial das partículas que aumenta o choque das mesmas dentro do fluido, logo esta propriedade pode ser aumentada pelo aumento da concentração dos sólidos ou pelo aumento da área superficial (CAENN E CHILLINGAR, 1996).

O limite de escoamento (T_0) representa o esforço requerido para iniciar um fluido em movimento. É um indicador das forças de atração entre as partículas quando o fluido de perfuração está em movimento. Ele pode ser diminuído com afinidades ou, reduzindo o teor de sólidos. A adição de sólidos, a quebra de sólidos em pedaços menores, a introdução de contaminantes, inadequado tratamento químico e a instabilidade a temperatura pode aumentar o limite de escoamento (THOMAS, 2001).

Um fluido de Bingham não escoar até que a tensão aplicada seja maior que T_0 (limite de escoamento). Iniciado o escoamento, a tensão passa a ser proporcional à taxa de cisalhamento e a constante de proporcionalidade é VP (viscosidade plástica). A equação (1) é válida somente para escoamento laminar (BOURGOYNE JUNIOR, 1986).

$$\tau = T_0 + \mu_p \dot{\gamma} \quad (1)$$

onde, τ é a tensão de cisalhamento dada em pascal (Pa) e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento ($1/s$).

Segundo as especificações vigentes (PETROBRAS, 1998a), a bentonita, para ser utilizada no preparo de fluidos de perfuração à base de água, deve atender a valores mínimos dos parâmetros reológicos (propriedades reológicas) supracitados: $VA \geq 15,0$ cP e $VP \geq 4,0$ cP. A determinação experimental desses parâmetros é por meio do viscosímetro Fann, de acordo com as seguintes equações (PETROBRAS, 1998b):

a) Viscosidade Aparente (VA)

$$VA = \frac{L_{600}}{2} \quad (2)$$

Sendo: VA a viscosidade aparente dada em centipoise (cP) e L_{600} a leitura no viscosímetro a 600 rpm após 2 min de agitação (PETROBRAS, 1998b).

b) Viscosidade Plástica (VP)

$$VP = L_{600} - L_{300} \quad (3)$$

Sendo: VP a viscosidade plástica dada em centipoise (cP) e L_{300} a leitura no viscosímetro a 300 rpm após 15 segundos de agitação (PETROBRAS, 1998b).

Além de VA e VP, determina-se ainda o volume de filtrado (VF). Segundo Stefan (1966), a determinação do VF permite extrair conclusões sobre a qualidade coloidal da argila; quanto maior a proporção de partículas coloidais, menor a porcentagem de água livre no sistema e, conseqüentemente, menor a perda de filtrado. Segundo as especificações da (PETROBRAS, 1998a) o volume de filtrado não deve ultrapassar 18 mL.

O volume de filtrado que ultrapassa a parede do poço (reboco) é realizado através do ensaio de volume de filtrado realizado em filtro prensa, no qual é inserida a dispersão e recolhido o filtrado durante o período de 30 min, após a aplicação de uma pressão de $690 \text{ kPa} \pm 35$ ($100 \text{ psi} \pm 5$) (PETROBRAS, 1998b).

2.4 TIXOTROPIA

O fenômeno de tixotropia consiste na redução da viscosidade aparente em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante. Quando o fluido tixotrópico é cisalhado, as estruturas gelificadas são destruídas e a viscosidade aparente diminui, no entanto, se o

cisalhamento e interrompido e a suspensão mantida em repouso, a gelificação retorna e a viscosidade aparente aumenta. A tixotropia se manifesta em suspensões onde o processo de formação e destruição dos aglomerados fracos é relativamente lento, o que torna dependente não só da condição de cisalhamento como também do tempo a uma determinada taxa de sollicitação fixa. O comportamento tixotrópico tem origem quando tais suspensões são mantidas a baixa taxa de cisalhamento por um longo período e, em seguida, é submetida a taxas superiores em um intervalo relativamente curto de tempo. A aplicação de uma taxa de cisalhamento fixa superior favorece destruição de aglomerados e a redução da viscosidade aparente da suspensão (OLIVEIRA et al. 2000).

Segundo Darley e Gray (1988), o fenômeno da tixotropia foi originalmente definido por Freundlich, em 1935, como uma transformação isotérmica reversível de um sol coloidal para um gel. Para estes autores, tixotropia não pode ser confundido com plasticidade; a viscosidade efetiva de um plástico de Bingham depende da taxa de cisalhamento, pois a resistência total ao cisalhamento dos componentes estruturais é inversamente proporcional à taxa de cisalhamento, enquanto que a viscosidade de um fluido tixotrópico depende do tempo de cisalhamento, pois a estrutura gel muda com o tempo.

As dispersões aquosas de bentonita, utilizadas na perfuração, são exemplos de fluido tixotrópico. Estas aumentam a tensão cisalhante quando são deixadas em repouso, dando lugar a formação de um gel. Porém, elas recuperam a sua fluidez, retornando ao estado sol, quando sob condições dinâmicas, caracterizando a tixotropia como um fenômeno isotérmico e reversível (MACHADO, 2002). Abaixo na Figura 01 tem-se o esquema ilustrativo do fenômeno de tixotropia.

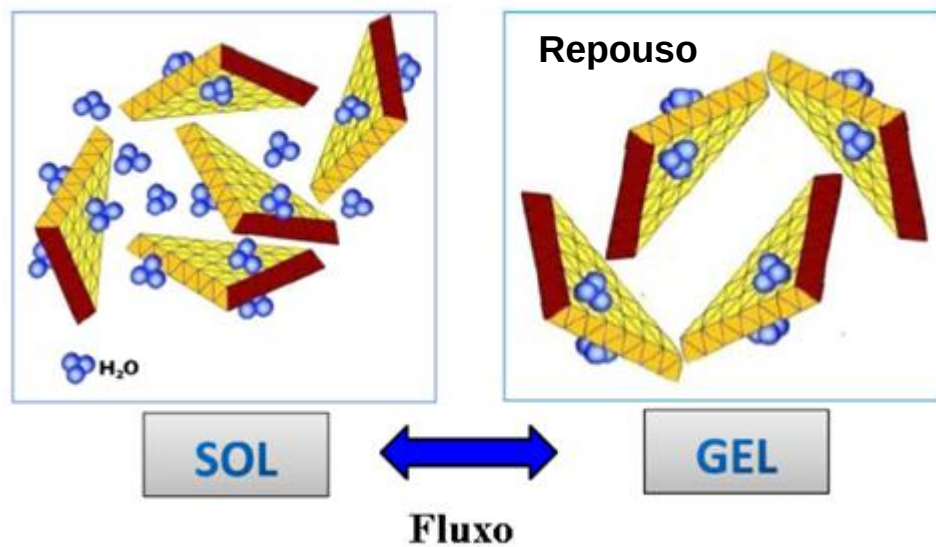


Figura 01: Fenômeno de tixotropia
Fonte: MARTINS (2009).

2.5 ARGILAS BENTONÍICAS

As argilas bentoníticas estão incluídas na classe dos minerais de maior interesse industrial, possuindo um largo campo de aplicação. Elas podem ser definidas como rochas constituídas essencialmente por argilominerais do grupo das esmectitas e por alguns minerais acessórios, principalmente quartzo, cristobalita, micas e feldspatos. A definição dada por Grim e Nüven (1978) é a mais adotada. O autor afirma que a bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilom mineral esmectita e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este mineral.

Os argilominerais esmectíticos caracterizam-se por apresentarem na sua estrutura cristalográfica, elevado grau de substituição isomórfica, o que origina um excesso de carga negativa que são compensados por cátions interlamelares, atribuindo-lhes propriedades físico-químicas peculiares. Tais características conferem às argilas bentoníticas uma série de propriedades especiais, como tixotropia, alta área de superfície (até $800 \text{ m}^2/\text{g}$), elevada capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g e um alto poder de inchamento, até 20 vezes de seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å. Essas propriedades possibilitam uma grande variedade de aplicações industriais, tendo um papel fundamental como aglomerante de minérios (pelotização de minério de ferro) e de areias de moldagem em fundição, agentes tixotrópicos em lamas de perfuração

para sondagens (indústria do petróleo), descoramento de óleos, construção civil (paredes contínuas/ impermeabilizantes) e como carga mineral em tintas, esmaltes e vernizes (SOUZA SANTOS, 1992).

2.5.1 ARGILOMINERAIS ESMECTÍTICOS

As argilas do grupo das esmectitas possuem estrutura do tipo 2:1, constituídas por duas folhas de silicatos (SiO_2) tetraédricas, com uma folha central octaédrica de alumina (Al_2O_3), unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (SOUZA SANTOS E VALENZUELA DÍAZ, 1992). Podem ocorrer substituições isomórficas por cátions de menor valência tanto nas camadas octaédricas, com substituição do Al^{3+} por Mg^{2+} , como nas camadas tetraédricas, com substituição do Si^{4+} por Al^{3+} . Essas substituições isomórficas fazem com que as camadas fiquem desequilibradas eletricamente com uma deficiência de cargas positivas de aproximadamente 0,66 cátion monovalente por célula unitária, de forma que na superfície maior das lamelas de argila tem-se o surgimento de cargas negativas. Essa deficiência de cargas positivas é equilibrada principalmente por cátions hidratados fixados reversivelmente às camadas, no espaço interplanar das camadas 2:1, podendo assim ser trocados por outros cátions.

A facilidade de troca de cátions depende da sua valência, concentração, dimensões e hidratação além de outros fatores (SOUZA SANTOS, 1992). A estrutura esquemática da argila esmectita pode ser visualizada na Figura 02.

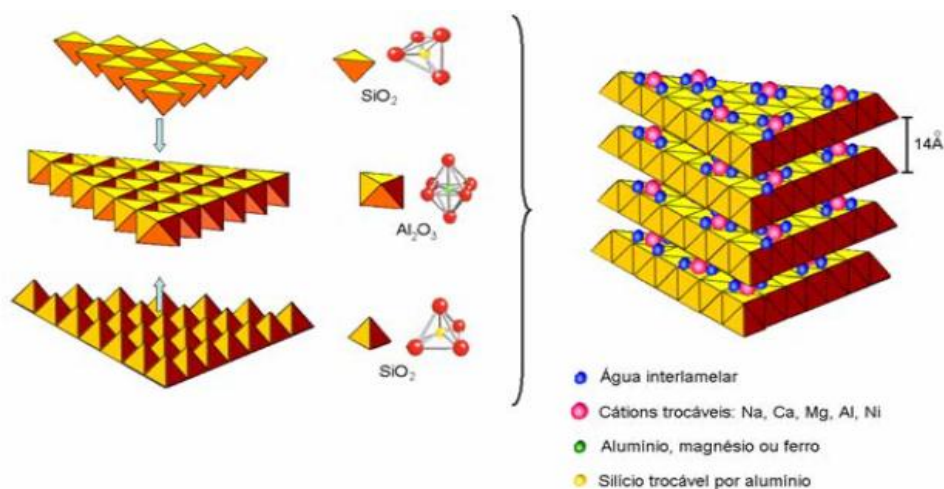


Figura 02: Estrutura da argila Esmectítica
Fonte: MARTINS (2009).

O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals, e entre essas placas existem lacunas denominadas de camadas intermediárias ou interlamelares nas quais residem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ . Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais (PAIVA et al. 2007).

2.5.2 CLASSIFICAÇÃO E HIDRATAÇÃO DAS ARGILAS BENTONÍICAS

As bentonitas podem ser classificadas como monocatiônicas e policatiônicas, segundo os cátions trocáveis presentes. Segundo Pereira, 2003 as bentonitas para uso industrial podem ser classificadas como: bentonitas que tem o sódio como o principal cátion interlamelar e possuem propriedades de inchar em água e bentonitas que apresentam cálcio como cátion predominante e não incham em presença de água.

As bentonitas que incham em água são aquelas caracterizadas por uma propriedade específica de inchar até vinte vezes o volume de argila seca, quando imersas em água (SOUZA SANTOS, 1992).

As bentonitas que não incham em água podem ter a composição mineralógica idêntica a das bentonitas que incham, diferem-se das bentonitas que incham, nos cátions trocáveis, predominantemente Ca^{2+} e Mg^{2+} , e ainda por não evidenciar tixotropia (PEREIRA, 2003).

Segundo Souza Santos, 1992 o elevado grau de substituição isomórfica é o principal motivo para a ligação fraca entre as camadas. Assim em dispersões aquosas as moléculas de água podem penetrar entre as camadas de argila, até separá-las por completo. A separação das lâminas da argila aumenta a área de superfície exposta com cargas que atraem as moléculas de água criando o sol. O sol com mais de 2 % de sólidos pode-se transformar isotermicamente em gel com o repouso e novamente em sol quando submetido à nova agitação.

A diferença no inchamento das montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de repulsão entre as camadas, que é diminuída pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion

sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida. Esta diferença está representada na Figura 03.

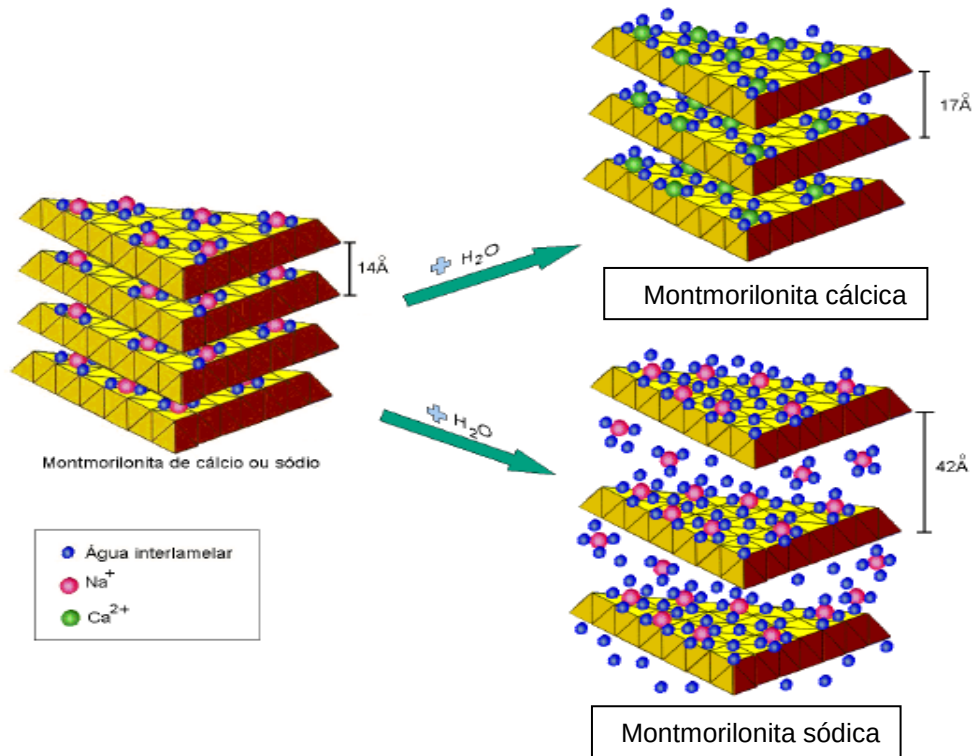


Figura 03: Hidratação das argilas Montmorilonita sódica e cálcica
Fonte: MARTINS (2009).

A natureza da água adsorvida e os fatores que influenciam na formação da camada de água adsorvida à superfície dos argilominerais são os fatores fundamentais que determinam certas propriedades do sistema argila + água, tais como plasticidade, tixotropia, poder ligante e a resistência mecânica no estado úmido (SOUZA SANTOS, 2002).

A água retida nos vazios entre as partículas, ou seja, nos poros, nas superfícies e ao redor das arestas das partículas dos argilominerais e outros minerais da argila, requer geralmente pouca energia para a sua retirada e sua secagem pouco acima da temperatura ambiente é suficiente para a sua eliminação praticamente total. Já a água de hidroxilas é eliminada a temperaturas superiores a 300 °C (SOUZA SANTOS, 2002).

2.5.3 APLICAÇÕES E BENEFICIAMENTO DAS ARGILAS BENTONÍTIICAS

Cada tipo de aplicação industrial ou acadêmica de bentonitas demanda materiais com características específicas, que só podem ser atendidas pela seleção criteriosa das matérias-primas extraídas pelas indústrias mineradoras e pela sua purificação e beneficiamento adequados. Para uso como componente dos fluidos de perfuração de poços de petróleo, as bentonitas devem ser sódicas, com alto grau de inchamento, enquanto que para uso como descorante, as bentonitas preferidas são normalmente as que apresentam Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} como cátions trocáveis. As bentonitas portadoras tanto de Na^+ como de Ca^{2+} são adequadas à aplicação em moldes de fundição.

A maior parte das aplicações industriais e acadêmicas de argilas é feita usando-se bentonitas sódicas. As bentonitas brasileiras, cálcicas, podem passar por um processo de ativação usando carbonato de sódio (barrilha) para a troca dos cátions interlamelares de Ca^{2+} por Na^+ . Esse processo de troca iônica foi desenvolvido e patenteado na Alemanha, em 1933, e é atualmente utilizado pelos países que não dispõem de bentonita sódica natural. O íon Na^+ hidrata-se mais que o Ca^{2+} . Além disso, a distância interlamelar nas bentonitas é maior quando as lamelas têm suas cargas compensadas pelo íon sódio, de menor valência, permitindo a penetração de uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas. Isso explica porque a capacidade de expansão da bentonita sódica é muito maior do que a do tipo cálcica (BALTAR et al., 2003).

O Estado da Paraíba tem sido o principal produtor desse bem mineral, tanto na forma bruta quanto beneficiada (ABREU, 1973). Os principais depósitos sedimentares que contêm as bentonitas estão nos municípios de Boa Vista, Cubati e Pedra Lavrada (BARAÚNA, 1993).

A produção mundial de bentonita em 2011 aumentou 6,5% em relação a 2010. Esse aumento foi influenciado, especialmente, pelo aumento de produção dos EUA e da Turquia, principais produtores mundiais de bentonita. As reservas mundiais de bentonita, calculadas pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos em 2012, atingem um montante de 11.394 milhões de toneladas, onde os EUA possuem cerca de 50 % deste total e é o principal produtor mundial de bentonita sódica. A produção do Brasil representa cerca de 2,89 % do total mundial, com um total de 329.168 t (bentonita beneficiada) em 2011 (BGS, 2012).

A produção de bentonita bruta no Brasil em 2011 teve um aumento de 6,5% em relação a 2010, alcançando um nível de produção de 566.267 t. A produção bruta teve a seguinte distribuição geográfica: Paraíba (80,21%), a Bahia (15,37%), São Paulo (4,17%) e Paraná (0,25%). Do total produzido de bentonita bruta, no ano de 2011, foi informada pelas empresas a destinação de 97,5% para consumo interno. A distribuição foi a seguinte: beneficiamento da bentonita bruta (80,26%), extração de petróleo/gás (17,7%), refratários (1,5%), construção civil, pelotização e cosméticos (0,54% somados). O Estado da Paraíba foi o principal destino do mineral bruto (98,95%), além do Estado de São Paulo (1,05%) (Sumário Mineral, 2012). A Tabela de reserva e produção mundial (Tabela 01) pode ser visualizada logo abaixo.

Tabela 01: Reserva e produção Mundial.

Discriminação	Reservas (10 ³ t)	Produção (t)		
Países	2011 ^(p)	2010 ^(r)	2011 ^(p)	2011 (%)
Brasil ⁽¹⁾	32.095	326.428	329.168	2,89
Estados Unidos da América ⁽²⁾	As reservas mundiais de Bentonita são abundantes.	4.630.000	4.950.000	43,44
Grécia ⁽³⁾		850.000	890.000	7,81
Turquia		1.200.000	1.500.000	13,16
Itália		111.000	115.000	1,01
Alemanha ⁽²⁾		350.000	360.000	3,16
Outros países		3.229.000	3.250.000	28,52
TOTAL	nd	10.696.428	11.394.168	100

Fonte: DNPM/DIPLAM e USGS-Mineral Commodity Summaries 2012

(1) Reservas incluem somente a reserva medida e o dado para produção compreende apenas a bentonita beneficiada (bentonita moída seca + bentonita ativada); (2) produção substituída pelas vendas apuradas do produto; (3) produção abarca apenas a bentonita bruta; (t) toneladas; (p) preliminar; (r) revisado; nd: dados não disponíveis.

Fonte: Mineral commodity Summaries 2012.

2.6 FATORES QUE INFLUENCIAM NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE SUSPENSÕES

Segundo Oliveira et al. (2000) os parâmetros que influenciam o comportamento reológico de suspensões dependem da concentração de sólidos. Para baixa concentração (< 5% em volume), onde se verifica baixa frequência de colisões entre as partículas, a viscosidade da suspensão é normalmente constante em função da taxa (ou tensão) de cisalhamento e a suspensão comporta-se como um fluido newtoniano. Neste caso, os principais fatores que afetam a viscosidade são a concentração volumétrica de sólidos, características do meio líquido (viscosidade, densidade e temperatura). A medida que a concentração de sólidos é aumentada e as partículas passam a interagir entre si, o comportamento reológico da suspensão se desvia do modelo newtoniano e passa a depender não só dos

fatores mencionados acima, como também de uma série de outras variáveis, destacando-se os seguintes fatores: forças de repulsão e atração, tamanho, distribuição granulométrica, densidade, área específica e características morfológicas das partículas. (CHANDER, 1998).

Suspensões são misturas do tipo sólido/líquido formadas por um conjunto de partículas distribuídas de forma relativamente uniforme através de um meio líquido. As partículas em suspensões podem adquirir cargas elétricas na superfície quando em contato com o meio líquido. Esta carga superficial pode ter várias origens, dependendo da natureza da partícula e do meio circundante. Para partículas dispersas em líquidos as principais contribuições para a carga elétrica são a ionização de grupos químicos superficiais e a adsorção diferencial de íons com cargas diferentes, a partir da solução (OLIVEIRA et al., 2000).

Os maiores contribuintes para o comportamento reológico de uma suspensão são as propriedades e características do pó cerâmico e do fluido. Os aditivos que geralmente correspondem a uma pequena fração em massa da quantidade de sólidos em uma suspensão modificam e controlam as propriedades interfaciais e interações entre o pó e o fluido, modificando o comportamento reológico da suspensão. Dentre os principais fatores que influenciam a reologia do sistema, podemos destacar: concentração volumétrica de sólidos; características do meio líquido (como densidade); temperatura; características físicas das partículas (como distribuição granulométrica, densidade, forma, área superficial específica, etc.); tipo de interação entre as partículas (repulsão, atração); concentração de moléculas de dispersante no meio líquido; peso molecular e conformação espacial da molécula de aditivos como dispersantes; espessura da camada de moléculas de dispersante adsorvidas em torno das partículas. (ORTEGA et al., 1997).

De acordo com Souza Santos (2002), as partículas de esmectitas provocam a formação de estruturas: a) face-a-face, b) face-a-aresta e c) aresta-a-aresta, como mostra a Figura 04.

Segundo Lummus e Azzar (1986), a associação do tipo face-a-face conduz a macroflocos de partículas, enquanto que as associações face-a-aresta e aresta-a-aresta conduzem a volumosas estruturas de “castelo de cartas” tridimensionais. Van Olphen (1963) destaca ainda que as forças de van der Waals que mantêm as interações possuem diferentes energias para os três casos, uma vez que a diferença

geométrica deve ser considerada na somatória de todos os pares de átomos que compõem as placas.

Nas dispersões argilosas é formada uma película protetora denominada camada de solvatação, formada partir da absorção ou fixação das partículas do dispersante na superfície das partículas do disperso. Essa fixação ou absorção existente é devida a uma grande afinidade entre as partículas do dispersante e do disperso.

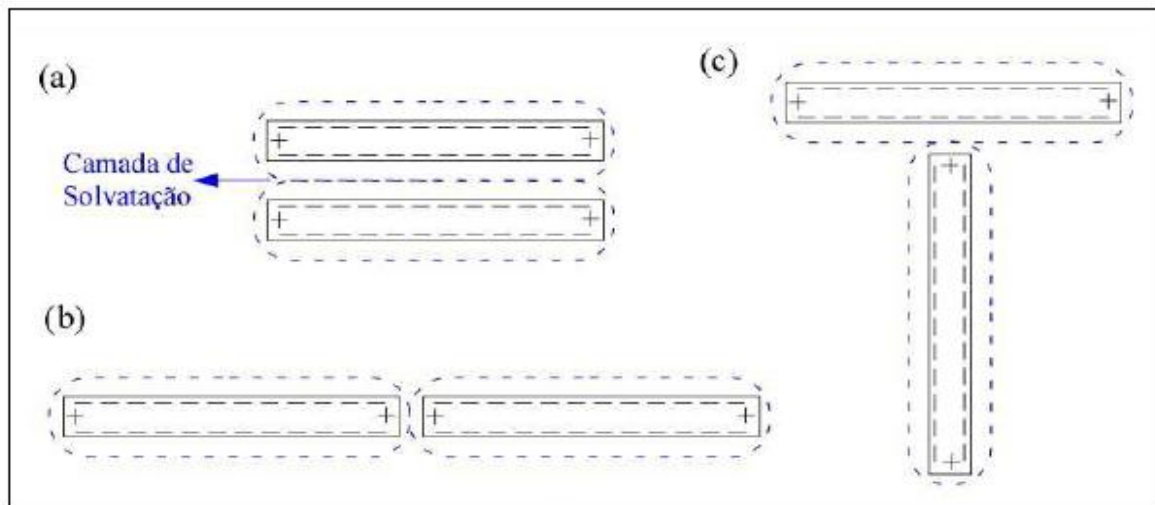


Figura 04: Tipos de interação em solução aquosa de partículas defloculadas de montmorilonita. a) face-a-aresta; b) aresta-a-aresta; c) aresta-a-aresta

Fonte: SOUZA SANTOS (2002).

Segundo Souza Santos (2002), no caso de as partículas serem muito anisométricas (placas largas e fibras longas e finas) como em dispersões diluídas de argila do tipo montmorilonita sódica (1 a 3 % em massa), estas podem flocular em associações: a) face-a-aresta e b) aresta-a-aresta dentro de todo o volume da suspensão, formando um gel rígido e elástico (é o fenômeno da gelificação) que prende todo o líquido nos vazios, como são apresentados na Figura 05.

Segundo Luckham e Rossi (1999), se a concentração de argila for suficientemente alta (para montmorilonita sódicas essa concentração é de 3 %), a floculação promoverá a formação de uma estrutura de gel (castelo-de-cartas) em vez da formação de flocos individuais. Essa estrutura de gel é construída vagarosamente com o tempo, com as partículas orientadas nas posições de mínimos de energia sob a influência do movimento browniano, como é apresentado na Figura 06.

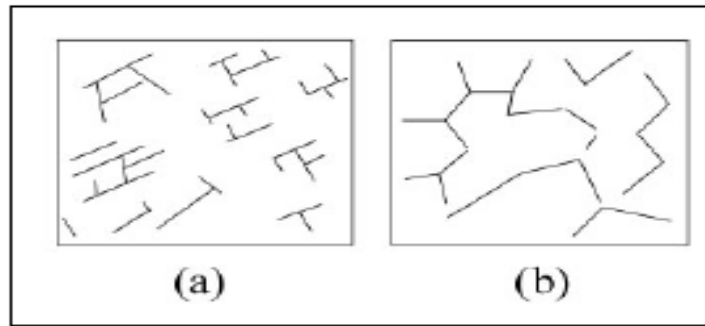


Figura 05: Estrutura de géis tixotrópicos formados por argilas montmoriloníticas em dispersões de baixa concentração. a) Gel do tipo face-a-aresta; b) Gel do tipo aresta-a-aresta
Fonte: SOUZA SANTOS (2002).

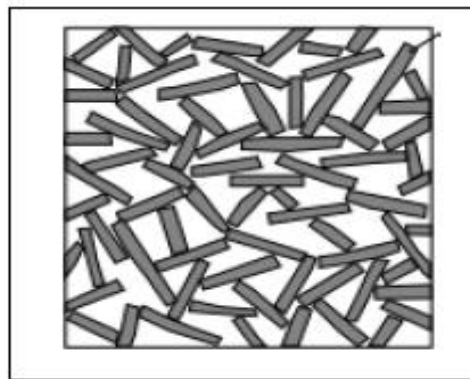


Figura 06: Estrutura “Castelo de cartas”
Fonte: LUCKHAM E ROSSI (1999).

2.6.1 FLOCULAÇÃO E DEFLOCULAÇÃO

Floculação é um processo físico no qual as partículas coloidais são colocadas em contato umas com as outras, de modo a permitir o aumento do seu tamanho físico, alterando, desta forma, a sua distribuição granulométrica, formando aglomerados ao contrário da defloculação que consiste na dispersão dos aglomerados de uma suspensão.

Segundo Chilingarian e Vorabutr (1983), a floculação consiste na formação de aglomerados de partículas individuais devido à força de atração. É produzida pela neutralização de cargas negativas das partículas de argilomineral. A defloculação, por outro lado, é um estado de dispersão de um sólido em líquido no qual cada partícula sólida se mantém geometricamente independente e não associada a partículas adjacentes. Assim partículas de argilomineral podem existir em quatro diferentes estados: a) disperso-defloculado, b) disperso-floculado, c) agregado-defloculado e d) agregado-floculado, conforme a Figura 07.

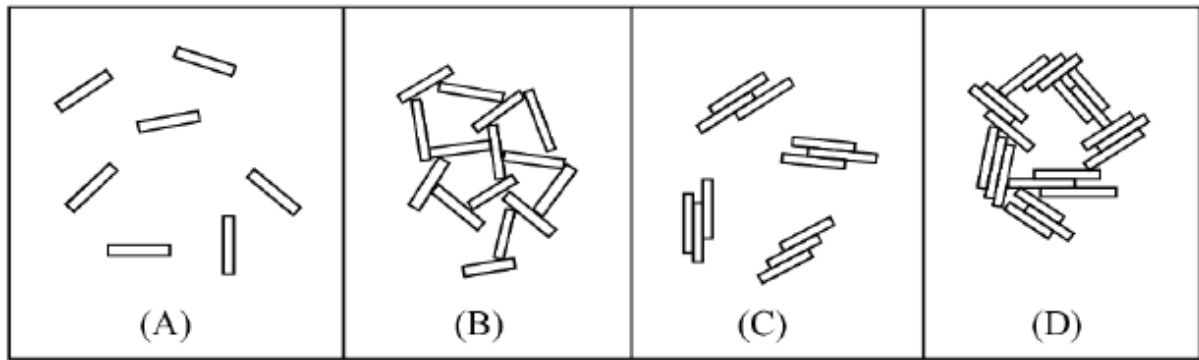


Figura 07: Possíveis arranjos de partículas de suspensões argilomineral-água. a) Disperso-defloculado; b) Disperso-floculado; c) Agregado-defloculado e d) Agregado-floculado
Fonte: CHILINGARIAN e VORABUTR (1983).

No estado a) disperso-defloculado as forças de atração entre as partículas de argilomineral são mínimas, aumentando a área superficial e resultando no aumento da viscosidade plástica. Esse estado de suspensão resulta em alta viscosidade plástica, porém baixa força gel.

No estado b) disperso-floculado há uma redução da área superficial e como consequência, tem-se uma viscosidade plástica baixo que a do primeiro caso discutido. Nesse estado, as plaquetas do argilomineral também exibem forças atrativas mais fortes, resultando em maior força gel.

No estado c) agregado-defloculado, ocorre a redução da área superficial das plaquetas de argilomineral. Essa diminuição de forças atrativa inter-partícula resulta em viscosidade plástica mais baixa e força gel maior que os dois casos anteriores.

No estado d) agregado-floculado, possui uma menor área superficial de plaquetas de argilomineral. Consequentemente, exibe viscosidade plástica mais baixa e força gel mais alto dentre os quatros estados. Em todos os quatros casos, a densidade de argila por unidade de volume de fluido é assumida como sendo a mesma.

Quando uma solução não se encontra suficientemente defloculada ou desaglomerada, as partículas primárias permanecem unidas, constituindo flocos ou aglomerados com água aprisionada em seu interior. Essa água aprisionada não está disponível para o escoamento, de modo que a suspensão se comporta como se a fração volumétrica de sólidos fosse maior. Em consequência, a viscosidade aparente de suspensões de partículas floculadas ou aglomeradas é mais elevada do que com partículas dispersas (ORTEGA et al. 1997).

2.6.2 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

As partículas influenciam as propriedades reológicas de suspensões de acordo com sua quantidade e tamanho. A distribuição de tamanho de partículas indica as variações dimensionais e quantitativas das partículas que compõem as suspensões. Segundo Oliveira et al. (2000) a distribuição de tamanho de partícula influencia no grau de empacotamento das partículas dos materiais cerâmicos e diversas propriedades desses materiais estão associados a esse empacotamento. Na Figura 08 tem-se ilustrado o efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência do empacotamento.

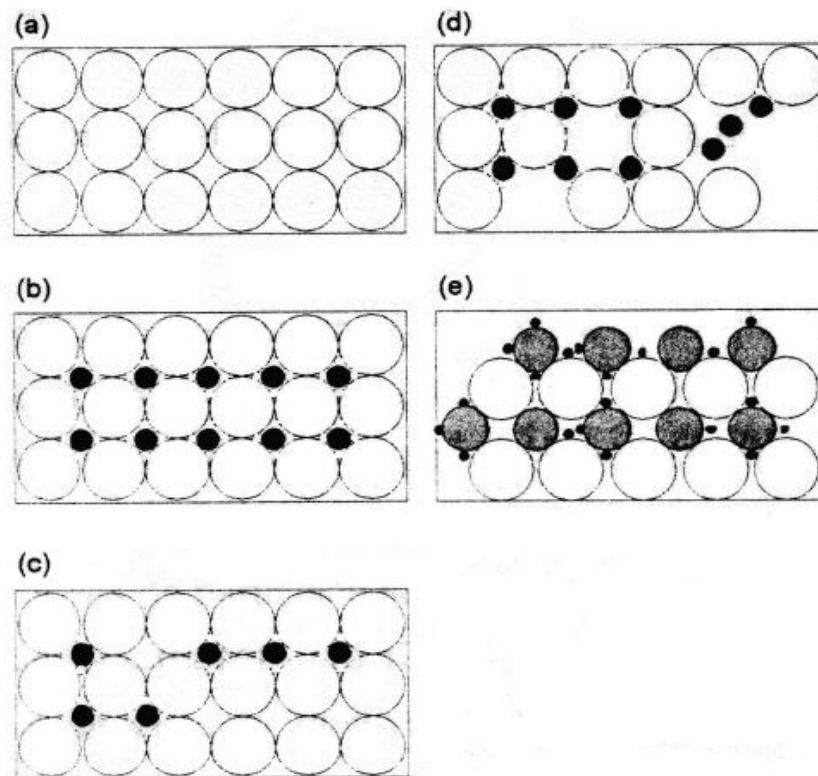


Figura 08: Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento.

a) sistema monodisperso, b) máxima densidade de empacotamento, c) deficiência de partículas pequenas, d) deficiência de partículas grandes e e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas.

Fonte: REED (1988).

Ferreira et al. (2004) estudaram o efeito e a influência da distribuição de tamanho de partícula sobre a reologia e empacotamento das partículas de suspensões a base de sílica e os resultados mostraram que para a mesma fração volumétrica de sólidos a viscosidade das suspensões aumenta com o aumento da quantidade de partículas finas, as suspensões contendo pó de areia grossas

apresentaram uma maior taxa de deformação, já as suspensões de partículas finas apresentaram uma menor taxa de deformação. Segundo os autores a distribuição de tamanho de partícula seria o conceito mais importante para explicar esses resultados porque influencia diretamente na capacidade de empacotamento dos pós em suspensão. Em baixas taxas de deformação, o líquido é imobilizado em espaços vazios dentro de uma rede de flocos, à medida que adiciona-se partículas grossas, a taxa de deformação aumenta e o líquido que era imobilizado nos espaços anulares formando uma rede de flocos eram quebrados formando uma estrutura mais ordenada na direção do fluxo.

2.6.3 CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS

Segundo Oliveira et al. (2000) o sólido introduzido entre os planos modifica o perfil de escoamento, pois representa uma barreira ao escoamento do líquido ou seu redor, que deixa de se deslocar através de lâminas paralelas e passa a formar linhas de fluxo curvadas que contornam a partícula, conforme ilustrado na Figura 09.

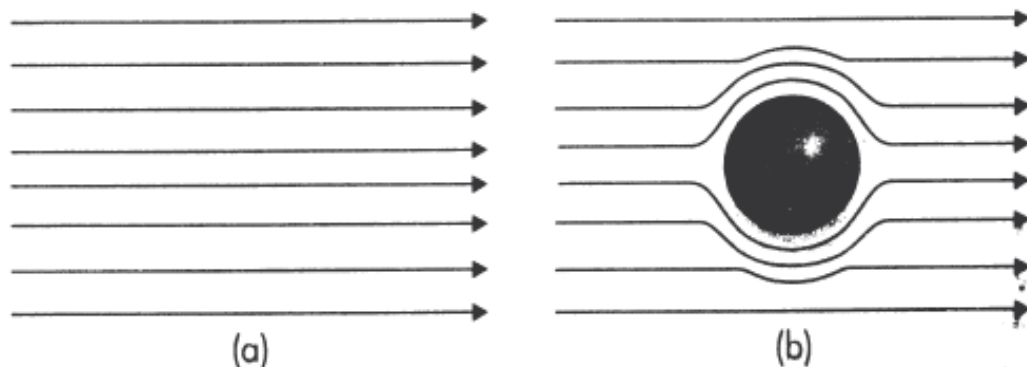


Figura 09: Desenho esquemático indicando o efeito de uma partícula esférica sobre a linha de fluxo submetida ao cisalhamento: fluido a) isento e b) contendo partícula
Fonte: OLIVEIRA ET AL (2000).

A alteração das linhas de fluxo, devido à presença do sólido, determina um aumento da viscosidade da suspensão, já que a viscosidade é uma medida da resistência que o fluido oferece ao escoamento. A quantidade de sólidos na suspensão aumenta a perturbação das linhas de fluxo, aumentando a sua viscosidade.

Elevadas concentrações de sólidos nas suspensões favorece maior aproximação entre as partículas podendo ocorrer à formação de aglomerados (em

sistemas com elevada área superficial), e em altas taxas de cisalhamento pode aumentar a força de atrito devido a maior probabilidade de colisões (PILEGGI, 2001). A concentração volumétrica de sólidos, assim como a área superficial específica e a eficiência de empacotamento são fatores que determinam a distância entre as partículas.

A morfologia da partícula é outro fator influente no desempenho reológico de suspensões, devido à interação entre as partículas. Quanto maior for a irregularidade de forma, maior será a viscosidade, devido à fricção interparticular que surge pelo contato das superfícies irregulares. Esse efeito aumenta com a área específica. Partículas rugosas e alongadas tendem a dificultar o fluxo devido ao imbricamento, e partículas com textura arredondada e pouco alongada beneficiam o fluxo (OLIVEIRA et al. 2000).

Yuan e Murray (1997) estudaram o efeito da morfologia das partículas na viscosidade aparente de suspensões de caulim com morfologia laminar e haloisita com duas morfologias diferentes, esférica e tubular e observou-se que a suspensão constituída por haloisita esférica caracterizou-se por um valor de viscosidade aparente menor e, em elevadas taxas de cisalhamento, comportamento newtoniano, já as suspensões de caulim e haloisita tubular comportaram-se como fluidos dilatantes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e a metodologia utilizada para desenvolvimento desta pesquisa.

3.1 MATERIAIS

As argilas bentoníticas utilizadas foram oriundas de jazidas do Município de Boa Vista, PB, fornecidas na forma bruta pela empresa Bentonit União Nordeste localizada em Campina Grande, PB, e foram identificadas como: Bofe, Chocolate, Sortida, Verde Lodo, Bofe 2 e Verde Lodo 2.

3.2 ADITIVO

O defloculante utilizado foi o carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3) da marca Vetec, utilizado para transformações das argilas bentoníticas naturais em sódicas.

3.3 MÉTODOS

A metodologia utilizada para o desenvolvimento desta pesquisa está descrita no fluxograma da Figura 10. Posteriormente, cada etapa será detalhada.

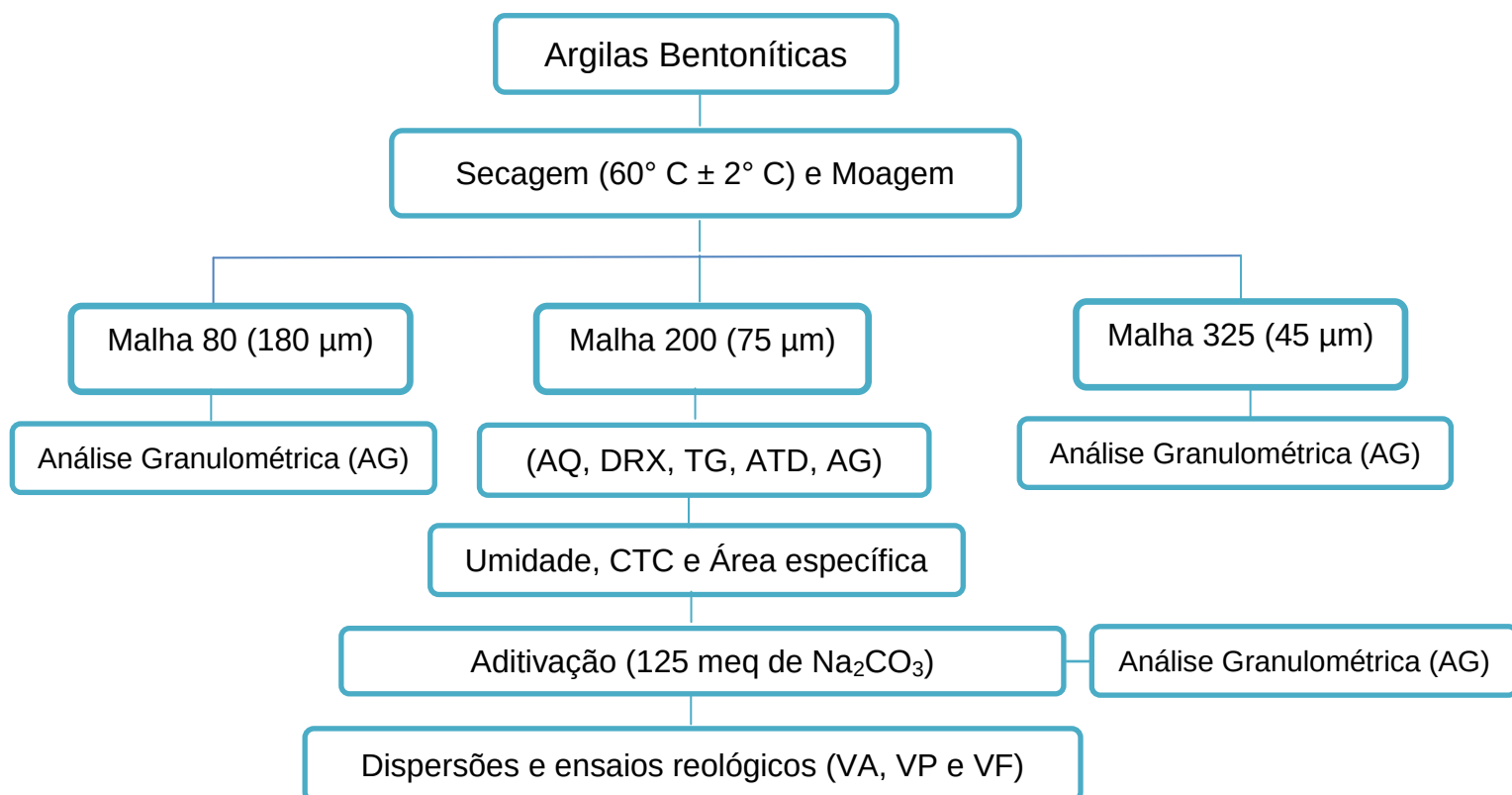


Figura 10: Fluxograma geral das etapas realizadas para o desenvolvimento do trabalho

3.3.1 PREPARAÇÃO DAS ARGILAS

As argilas estudadas neste trabalho foram secas em estufa $60^{\circ} \text{ C} \pm 2^{\circ} \text{ C}$ durante um período de 7 dias. A seguir foram moídas em moinho de disco e passadas em peneiras ABNT n° 80, 200 e 325 (180, 75 e 45 μm) respectivamente. Em seguida foram realizadas as caracterizações físicas e mineralógicas. Cada argila foi peneirada (passantes) de forma individual nas respectivas peneiras citadas.

3.3.2 CARACTERIZAÇÕES

As argilas bentonitas foram caracterizadas através dos seguintes métodos mineralógicos: análise química (AQ); difração de raios X (DRX); análise termogravimétrica (TG); análise térmica diferencial (ATD) e através dos seguintes métodos físicos: umidade, capacidade de troca de cátions (CTC), área específica e análise granulométrica (AG).

3.3.2.1 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

3.3.2.1.1 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (EDX)

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 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, K₂O e outros óxidos.

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa) assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na amostra.

As amostras de argila foram passadas em peneira ABNT N° 200 (75 µm) e submetida à análise química por fluorescência de raios X em equipamento EDX 720 da Shimadzu.

3.3.2.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As amostras de argila foram passadas em peneira ABNT N° 200 (75 µm) e submetida a análises por difração de raios X em equipamentos XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi K α do Cu (40KV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de 2°/min e passo de 0,02°.

3.3.2.1.3 ANÁLISE TÉRMICA

As análises térmicas diferenciais (ATD) e termogravimétrica (TG) das amostras passadas em peneira ABNT N° 200 (75 µm) foram realizadas em equipamento PA 60H Shimadzu operando a 12,5 °C/min com atmosfera de ar sintético (oxidante). A temperatura máxima utilizada nas análises térmicas foi de 1000°C.

3.3.2.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

3.3.2.2.1 TEOR DE UMIDADE

O teor de umidade de todas as amostras estudadas foi determinado segundo a norma EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011).

A percentagem de umidade é expressa conforme equação a seguir, seguindo EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011):

$$\text{Umidade, \%} = \left(1 - \frac{\text{Massa da amostra seca}}{\text{Massa inicial da amostra}} \right) \times 100 \quad (4)$$

3.3.2.2.2 CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (CTC)

A capacidade de troca catiônica (CTC) das argilas naturais foi determinada através do método químico de adsorção de azul de metileno, descrito em Ferreira et al. (1972).

A Capacidade de troca catiônica (CTC) é expressa pela seguinte equação:

$$\text{CTC} = \frac{V \times C \times 100}{\text{Massa da amostra seca (g)}} \quad (5)$$

onde V é o volume de solução de azul de metileno usado na titulação, N é a normalidade da solução de azul de metileno usado no processo.

Os resultados são apresentados em meq/100g de argila seca.

3.3.2.2.3 ÁREA ESPECÍFICA (AE)

A área específica (AE) das amostras foi determinada através do método químico de adsorção de azul de metileno, descrito em Ferreira et al. (1972).

Os resultados são apresentados em m²/g.

3.3.2.2.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA POR DIFRAÇÃO A LASER

A análise granulométrica por difração a laser (AG) utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com o processo de medida óptica através de difração de laser.

As argilas foram dispersas em 250 mL de água destilada em agitador Hamilton Beach modelo 936 na velocidade de 17.000 rpm por 10 min, utilizando como defloculante o pirofosfato de sódio. Em seguida, essa dispersão foi colocada em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingir a concentração ideal que é de 150 unidades de difração/área de incidência.

Foram realizadas análises granulométricas nas seguintes condições: i) argilas naturais e ii) argilas aditivadas com tempo de cura.

3.3.2.2.4.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA PARA ARGILAS NATURAIS

As argilas foram moídas e peneiradas de forma individual nas peneiras ABNT n° 80, 200 e 325 (180 75 e 45 μm), em seguida foram feitas as análises granulométricas.

3.3.2.2.4.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA PARA ARGILAS ADITIVADAS

As argilas foram moídas e peneiradas de forma individual nas peneiras ABNT n° 80, 200 e 325 (180 75 e 45 μm), em seguida foram tratadas com solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3), onde ficaram por um período de cinco dias de cura, após esse período as argilas foram secas em estufa $60^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$ e peneiradas nas suas respectivas peneiras. Após esses procedimentos foram feitas as análises granulométricas.

3.3.3 ADITIVAÇÃO

Foram realizadas aditivação de 24,3 g de todas as argilas peneiradas de forma individual nas peneiras ABNT n° 80, 200 e 325 (180, 75 e 45 μm) com 125 meq de Na_2CO_3 / 100 g de argila seca, este teor foi escolhido com base nos melhores resultados encontrados para propriedades reológicas das bentonitas da

Paraíba (CAMPOS, 2007), utilizou-se carbonato de sódio, na concentração de 0,2 g/mL, para a troca catiônica foram escolhidas duas condições de cura: i) com tempo de cura e ii) sem tempo de cura.

3.3.3.1 ADITIVAÇÃO COM TEMPO DE CURA

As amostras foram aditivadas e ficaram em cura por um período de cinco dias, após esse período foram preparadas as dispersões.

3.3.3.2 ADITIVAÇÃO SEM TEMPO DE CURA

As amostras foram aditivadas e em seguida foram preparadas as dispersões.

3,3,4 DISPERSÕES DAS ARGILAS BENTONÍICAS

As dispersões foram preparadas nas duas condições de cura, seguindo o padrão EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011), que consiste em adicionar 24,3 g de argila em 500 mL de água destilada e agitar durante 20 min a uma velocidade de 20.000 rpm, em agitador mecânico da marca Marconi, no modelo MA 147 .

A seguir, as dispersões permaneceram em recipiente fechado, a temperatura ambiente por um período de 24 horas.

3.3.5 ENSAIOS REOLÓGICOS

Os ensaios reológicos das dispersões das argilas foram realizados seguindo o padrão EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011), sendo determinadas as viscosidades aparente (VA) e plásticas (VP) em viscosímetro Fann modelo 35A, o volume de filtrado (VF), em filtro prensa da marca da marca Fann, equipamentos apresentados na Figura 11.

As dispersões foram agitadas durante 5 min a uma velocidade de 20.000 rpm, em agitador mecânico, logo após foi para o viscosímetro onde a VA e VP foi determinada a 600 rpm durante 2 min e a 300 rpm durante 15 segundos respectivamente. Foram utilizadas as equações (2) e (3) para cálculo das viscosidades.

Em seguida as dispersões foram colocadas no filtro prensa por um período de 30 min a uma pressão de $690 \text{ KPa} \pm 35$ ($100 \text{ psi} \pm 5$) onde foram determinadas o volume de filtrado.



(a)



(b)

Figura 11: a) viscosímetro Fann modelo 35A e b) filtro prensa da marca da marca Fann.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios realizados com as argilas bentoníticas. São analisados os resultados: i) caracterizações física e mineralógica das argilas bentoníticas naturais; ii) análise granulométrica das argilas aditivadas; iii) efeito das condições de peneiramento e do tempo de cura nos parâmetros reológicos: viscosidade aparente (VA) e plástica (VP), e o volume de filtrado (VF) para as dispersões de argilas bentoníticas aditivadas e iv) efeito do tamanho de partícula no comportamento reológico e volume de filtrado.

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Neste item são apresentados e discutidos os resultados obtidos através da caracterização física das argilas bentonitas naturais.

4.1.1 TEOR DE UMIDADE

Na Tabela 02, estão apresentados os resultados obtidos para os teores de umidade das amostras de argilas bentoníticas naturais Bofe, Chocolate, Sortida, Verde Lodo, Bofe 2 e Verde Lodo 2.

Tabela 02: Teor de umidade das amostras de argilas naturais

Amostras	Teor de Umidade (%)
Bofe	10,56
Chocolate	10,31
Sortida	9,24
Verde Lodo	8,60
Bofe2	10,31
Verde Lodo 2	9,06
EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011)	≤ 14,00

Segundo as especificações da Petrobras (2011), as argilas naturais e aditivadas não devem ultrapassar 14 %. Através dos dados contidos na Tabela 02, observa-se que todas as amostras apresentam umidade abaixo do máximo permitido.

4.1.2 CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (CTC)

Na Tabela 03, está apresentada a capacidade de troca cátions (CTC) determinada através do método químico de adsorção de azul de metileno das amostras de argilas bentoníticas naturais.

Tabela 03: Capacidade da Troca de Cátions das amostras das argilas naturais.

Amostras	CTC (meq/100g de argila seca)
Bofe	60
Chocolate	55
Sortida	51
Verde Lodo	52
Bofe 2	59
Verde Lodo 2	52

Uma análise conjunta dos resultados mostra que as amostras estudadas apresentam CTC da ordem de 51 meq/100 de argila seca a 60 meq/100 de argila seca, valores típicos para as argilas bentoníticas, do Estado da Paraíba, submetidas à metodologia de azul de metileno, sendo compatível com dados encontrados por Campos (2007) e Amorim (2003).

4.1.3 ÁREA ESPECÍFICA

Na Tabela 04 estão apresentadas as áreas específicas determinadas através do método de azul de metileno das amostras das argilas naturais.

Tabela 04: Área específica das amostras naturais determinadas através do método de adsorção de azul de metileno

Amostras	Área Específica (m ² /g)
	Adsorção de Azul de Metileno
Bofe	468
Chocolate	429
Sortida	398
Verde Lodo	406
Bofe 2	468
Verde Lodo 2	406

Os resultados das áreas específicas pelo método de adsorção de azul de metileno variaram de 398 m²/g para amostra sortida a 468 m²/g para amostra Bofe e Bofe 2.

4.1.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Na Tabela 05 estão apresentados os resultados obtidos da distribuição granulométrica para as argilas naturais não aditivadas Bofe, Chocolate, Sortida, Verde Lodo, Bofe 2 e Verde Lodo 2, após peneiramento nas peneiras ABNT n° 80, 200 e 325 (aberturas 180, 75 e 45 µm) respectivamente.

Tabela 05: Análise Granulométrica das amostras de argilas naturais não aditivadas

Argilas	Abertura de peneira (µm)	Diâmetro a 50% (µm)	Diâmetro a 90% (µm)	Diâmetro médio (µm)	Massa acumulada (%) - diâmetro abaixo de 2 µm
Bofe	180	8,73	23,89	12,00	6,50
	75	7,83	16,69	11,04	6,48
	45	8,44	21,93	9,75	6,77
Chocolate	180	8,33	18,46	9,56	8,32
	75	7,17	15,27	8,02	11,02
	45	6,22	14,33	7,21	14,74
Sortida	180	6,22	16,83	8,03	14,37
	75	6,20	17,36	7,91	14,18
	45	5,67	15,85	7,34	16,38
Verde Lodo	180	2,45	8,51	3,79	42,37
	75	2,47	7,26	3,67	41,70
	45	3,26	7,55	3,29	29,27
Bofe 2	180	7,82	16,89	8,85	7,99
	75	6,61	14,64	8,47	10,21
	45	7,19	16,70	7,60	8,43
Verde Lodo 2	180	3,40	9,78	4,61	28,82
	75	3,17	8,84	4,18	31,20
	45	2,61	8,92	3,85	40,10

As Figuras 12, 13 e 14 apresentam a distribuição granulométrica para todas as argilas naturais não aditivadas.

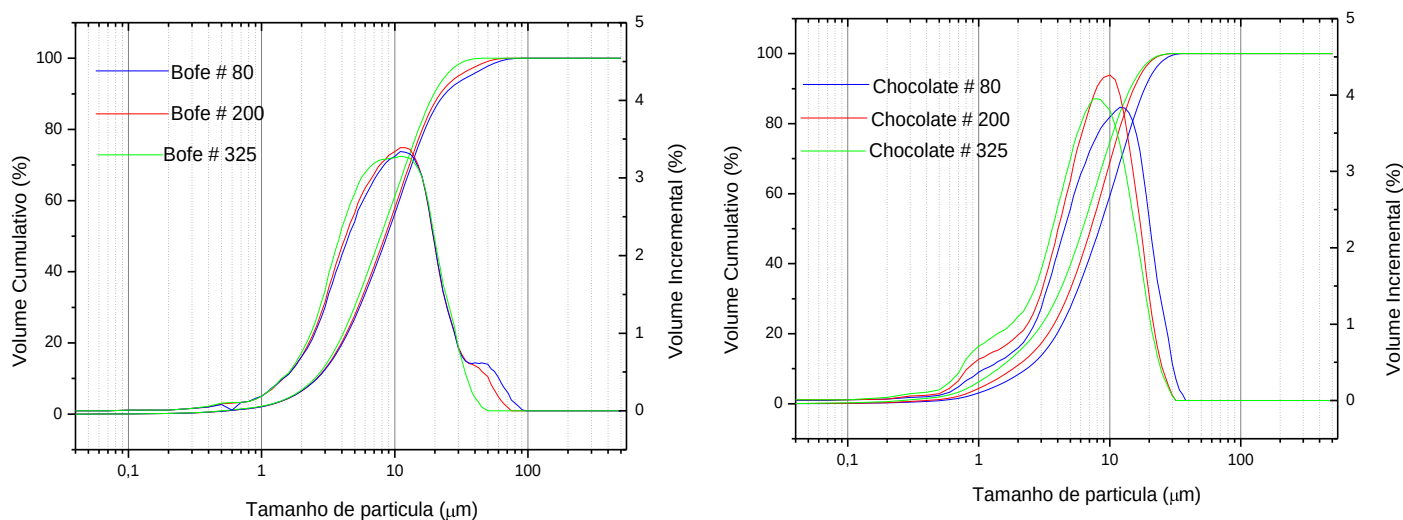


Figura 12: Distribuição de tamanho de partícula para as amostras não aditivadas: Bofe e Chocolate

Observa-se que as argilas Bofe e Chocolate não aditivadas apresentaram comportamentos semelhantes da distribuição granulométrica para todas as aberturas utilizadas, sendo a argila Chocolate a que apresentou maior massa acumulada abaixo de 2 μm na malha 325 (45 μm) cujo valor é 14,74 %.

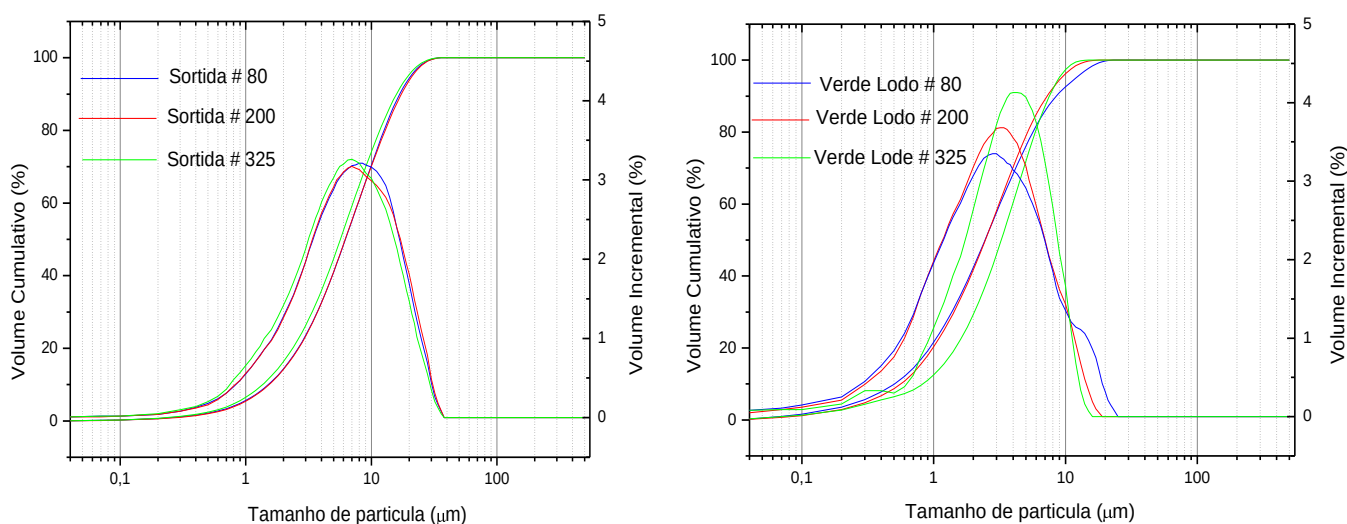


Figura 13: Distribuição de tamanho de partícula para as amostras não aditivadas: Sortida e Verde Lodo

Observa-se que as argilas Sortida e Verde Lodo não aditivadas apresentaram comportamentos semelhantes da distribuição granulométrica para todas as aberturas utilizadas, sendo a argila Verde Lodo a que apresentou maior massa acumulada abaixo de 2 μm na malha 80 (180 μm) cujo valor é 42,37%.

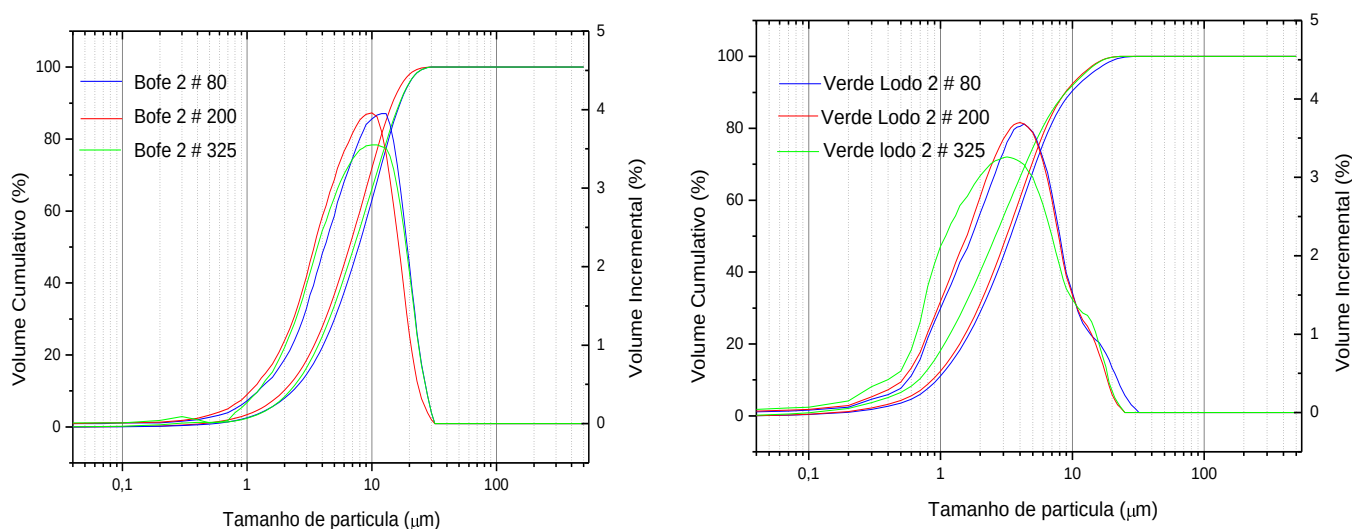


Figura 14: Distribuição de tamanho de partícula para as amostras não aditivadas: Bofe 2 e Verde Lodo 2

Observa-se que as argilas Bofe 2 e Verde Lodo 2 não aditivadas apresentaram comportamentos semelhantes da distribuição granulométrica para todas as aberturas utilizadas, sendo a argila Verde Lodo 2 a que apresentou maior massa acumulada abaixo de 2 μm na malha 325 (45 μm) cujo valor é 40,10 %.

Através da análise granulométrica das amostras não aditivadas (Tabela 05) observou-se em geral que as argilas Bofe e Bofe 2, com relação às outras argilas apresentaram maiores quantidades de partículas grosseiras e menores massas acumuladas abaixo de 2 μm , provavelmente por apresentarem maiores quantidades de minerais acessórios.

As argilas Verde Lodo e Verde Lodo 2, apresentaram os menores diâmetros médios em relação às outras argilas e apresentaram maiores massas acumuladas com diâmetro abaixo de 2 μm , que corresponde a fração argila.

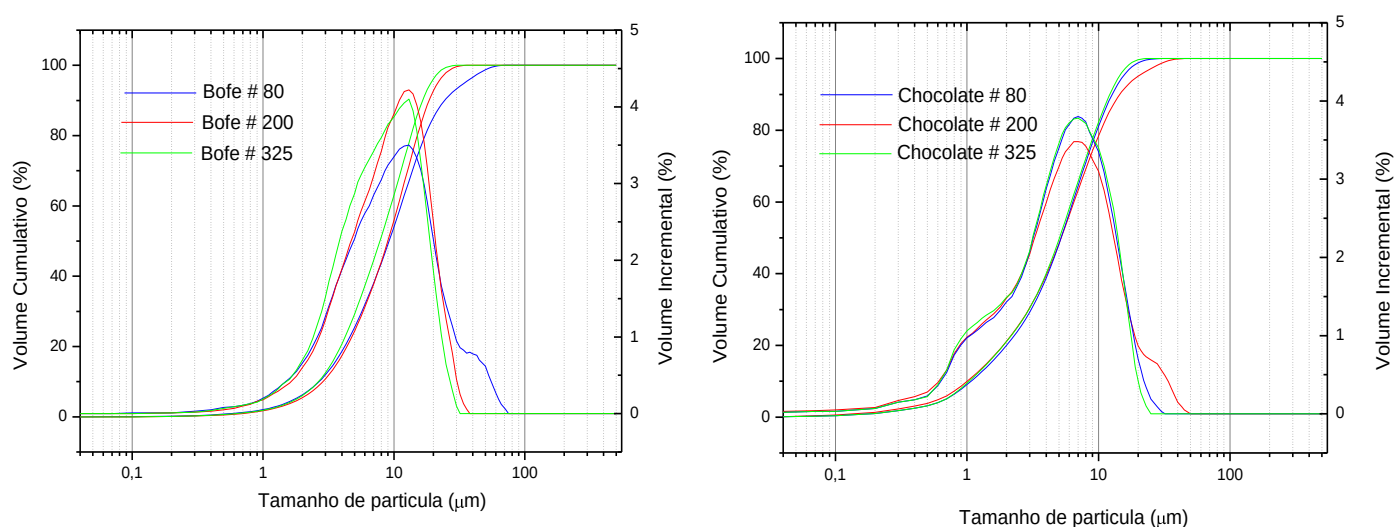
A variação das aberturas das peneiras não apresentou influência significativa nos diâmetros médios das argilas. Essa influência é mais evidenciada nos valores de massa acumulada abaixo de 2 μm . A massa acumulada abaixo de 2 μm é maior para as argilas peneiradas na abertura de 45 μm , exceto a amostra Bofe 2.

Na Tabela 06 estão apresentados os resultados obtidos para a distribuição granulométrica das argilas naturais aditivadas com 125 meq de Na_2CO_3 / 100 g de argila seca, após peneiramento nas peneiras ABNT n° 80, 200 e 325 (aberturas 180, 75 e 45 μm) respectivamente.

Tabela 06: Análise Granulométrica das amostras de argilas naturais aditivadas

Argilas	Abertura de peneira (μm)	Diâmetro a 50% (μm)	Diâmetro a 90% (μm)	Diâmetro médio (μm)	Massa acumulada (%) - diâmetro abaixo de 2 μm
Bofe	180	9,18	24,38	12,02	6,28
	75	8,98	18,57	9,99	5,47
	45	7,81	16,56	8,84	6,07
Chocolate	180	5,19	12,71	6,89	19,99
	75	5,20	14,52	6,18	21,15
	45	5,05	12,19	5,92	21,07
Sortida	180	6,61	17,29	8,62	12,99
	75	6,31	17,84	8,68	13,90
	45	5,47	13,89	6,70	16,22
Verde Lodo	180	4,06	20,83	7,72	30,17
	75	3,18	11,47	4,80	35,17
	45	2,56	10,04	4,01	42,21
Bofe 2	180	10,62	20,86	11,47	4,57
	75	8,87	18,01	9,72	6,07
	45	6,67	15,63	7,97	7,67
Verde Lodo 2	180	3,12	12,10	5,75	35,81
	75	3,42	14,97	5,02	33,05
	45	2,96	11,44	4,61	37,61

As Figuras 15, 16 e 17 apresentaram a distribuição granulométrica de todas as argilas naturais aditivadas.

**Figura 15:** Distribuição de tamanho de partícula para as amostras aditivadas: Bofe e Chocolate

Observa-se que as argilas Bofe e Chocolate aditivadas apresentaram comportamentos semelhantes da distribuição granulométrica para todas as aberturas utilizadas, sendo a argila Chocolate a que apresentou maior massa acumulada abaixo de 2 μm na malha 200 (75 μm) cujo valor é 21,15 %..

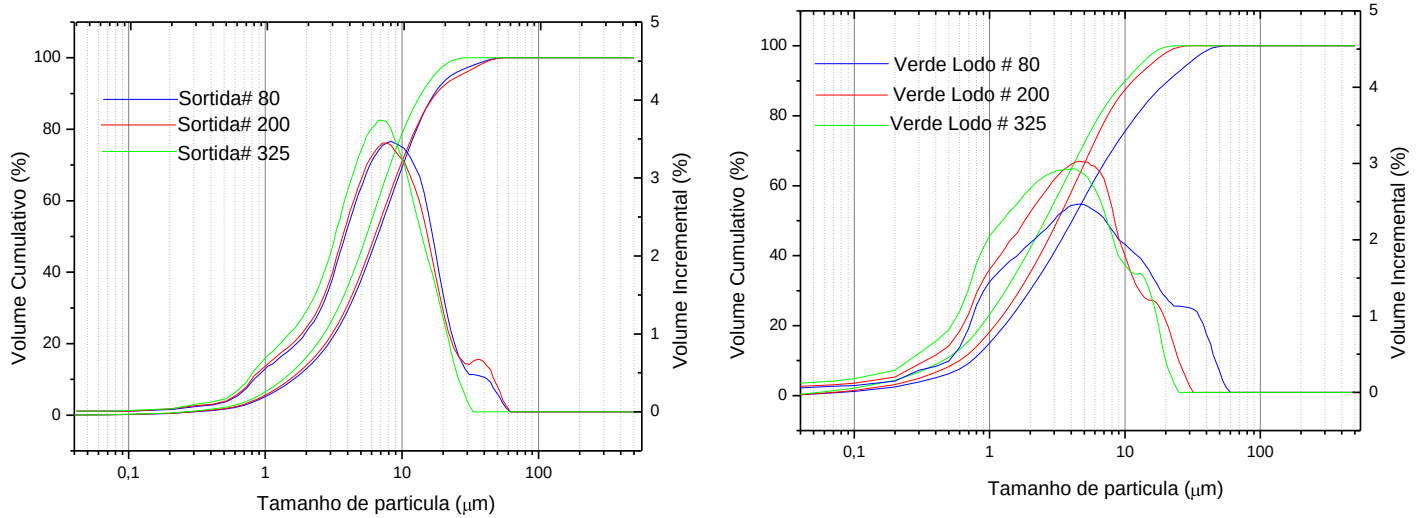


Figura 16: Distribuição de tamanho de partícula para as amostras aditivadas: Sortida e Verde Lodo

Observa-se que as argilas Sortida e Verde Lodo aditivadas apresentaram comportamentos semelhantes da distribuição granulométrica para todas as aberturas utilizadas, sendo a argila Verde Lodo a que apresentou maior massa acumulada abaixo de 2 μm na malha 325 (45 μm) cujo valor é 45,21%.

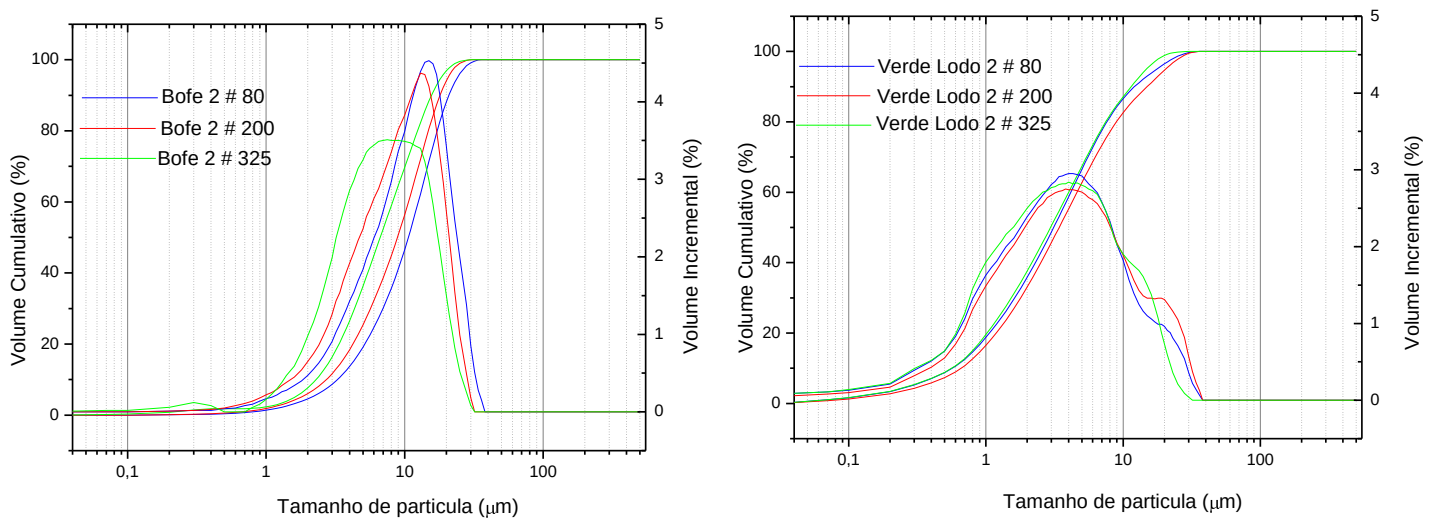


Figura 17: Distribuição de tamanho de partícula para as amostras aditivada: Bofe 2 e Verde Lodo 2

Observa-se que as argilas Bofe 2 e Verde Lodo 2 aditivadas apresentaram comportamentos semelhantes da distribuição granulométrica para todas as aberturas utilizadas, sendo a argila Verde Lodo 2 a que apresentou maior massa acumulada abaixo de 2 μm na malha 325 (45 μm) cujo valor é 37,61 %.

Observa-se em geral que as argilas Bofe e Bofe 2 apresentaram maiores quantidades de partículas grosseiras apresentando maiores diâmetros médio, por possuírem maiores quantidades de minerais acessórios, o que terá grande influência nas suas propriedades reológicas. O mesmo comportamento foi observado para as amostras sem serem aditivadas, apresentado anteriormente.

As argilas Verde Lodo e Verde Lodo 2, apresentaram os menores diâmetros médios e apresentaram maiores massas acumuladas com diâmetro abaixo de 2 μm .

Todas as argilas estudadas sem e com aditivação apresentaram distribuição granulométrica monomodal.

Observa-se que existe uma grande dificuldade em analisar as argilas bentoníticas através da análise granulométrica por difração a laser, devido à interação das partículas formando aglomerados, mascarando o diâmetro real das partículas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

4.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

As composições químicas das argilas Bofe, Chocolate, Sortida, Verde Lodo, Bofe 2 e Verde Lodo 2 estão apresentados logo abaixo na Tabela 07.

Tabela 07. Composição química das amostras das argilas naturais.

Amostras	Determinações (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Outros	PR
Bofe	75,44	11,28	2,87	1,22	0,64	0,26	0,59	7,70
Chocolate	56,92	17,17	10,86	2,78	1,47	0,47	1,53	8,80
Sortida	57,14	18,68	9,95	2,51	0,74	1,08	1,55	8,35
Verde Lodo	48,74	21,75	10,58	3,45	1,53	1,40	1,55	11,0
Bofe 2	66,65	14,09	7,34	1,95	0,91	0,30	1,11	7,65
Verde Lodo 2	50,76	23,16	9,66	2,98	0,33	1,56	1,69	9,86

A perda ao rubro (PR) representa a perda de água intercalada, a perda de água de hidroxila dos argilominerais e dos hidróxidos presentes como $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, matéria orgânica e carbonatos (Souza Santos, 1989).

Para as amostras estudadas os teores de PR variaram entre 7,65 % para a amostra Bofe 2, e 11,0 para a amostra Verde Lodo.

As amostras apresentaram teores de Fe_2O_3 variando entre 2,87 % para a amostra Bofe, e 10,86 % para a amostra Chocolate. Segundo Souza Santos (1989), estes teores de Fe_2O_3 são típicos das argilas do Município de Boa Vista, PB e provavelmente provenientes do reticulado cristalino da illita e dos argilominerais do grupo da esmectita.

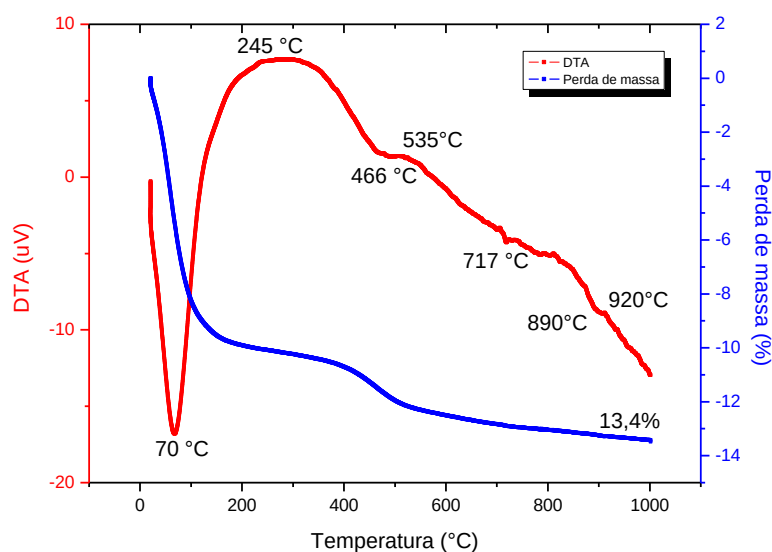
O teor de óxidos de cálcio (CaO) variou de 0,33 % para a amostra Verde Lodo 2, e 1,53 % para a Verde Lodo, os teores de óxido de magnésio (MgO) variaram de 1,22 % para a amostra Bofe, e 3,45 % para a amostra Verde Lodo, características de argilas policatiônicas.

As amostras apresentaram teores de K_2O variando entre 0,26 % para a amostra Bofe, e 1,56 % para a amostra Verde Lodo 2. A presença do potássio pode interferir no comportamento reológico de argilas bentoníticas caso o processo de secagem das amostras seja realizado a temperaturas superiores a 60°C. Quando isto ocorre, a água interlamelar é expulsa e a argila pode adquirir a estrutura cristalina próxima à da mica moscovita. Sob esta condição, a penetração de água entre as camadas fica dificultada, não sendo possível a dispersão da argila em água (Souza Santos, 1989). Contudo, a secagem das amostras foi controlada e realizada a temperatura de aproximadamente 60 °C, de forma a evitar problemas de rehidratação.

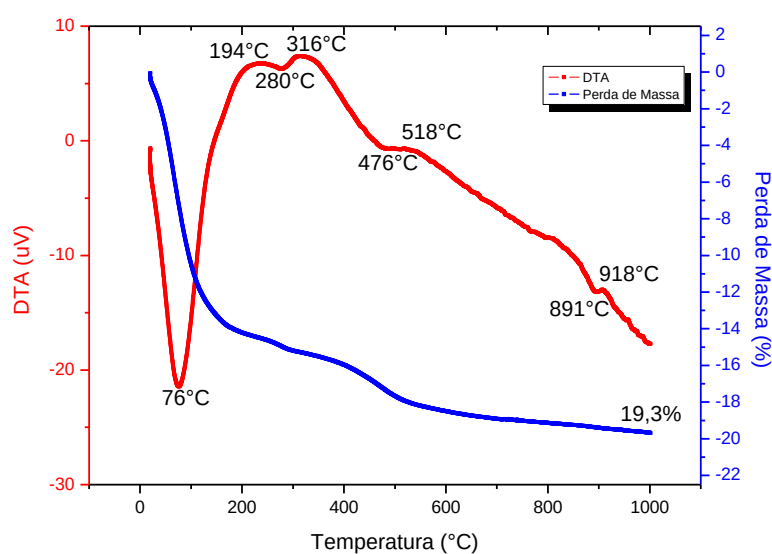
Observa-se que os resultados para avaliação da composição química das argilas estudadas apresentam-se semelhantes aos das argilas bentoníticas Bofe, Chocolate, Verde Lodo, Bofe 2 e Verde Lodo 2 estudadas por Amorim (2003) e Campos (2007).

4.2.2 ANÁLISE TÉRMICA

Nas Figuras 18, 19 e 20 estão apresentadas, simultaneamente, as curvas das análises termodiferencias (ATD) e termogravimétricas (ATG) das amostras de argilas bentoníticas naturais Bofe, Chocolate, Sortida, Verde Lodo, Bofe 2 e Verde Lodo 2.



(a)



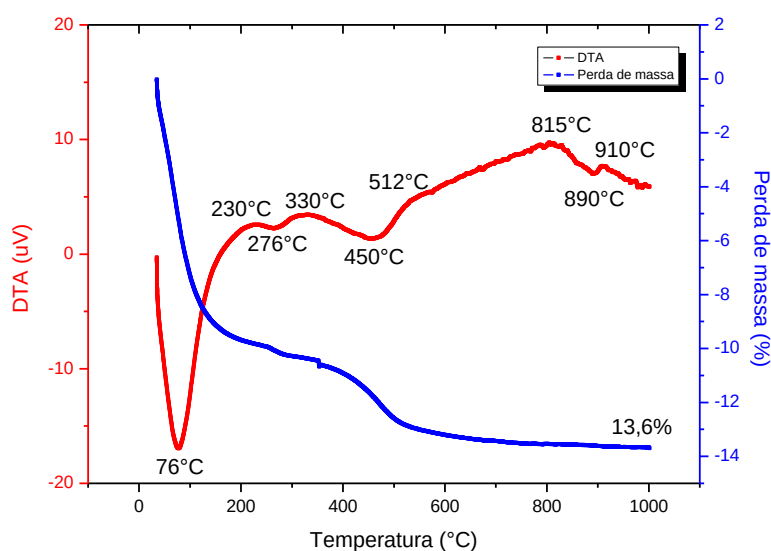
(b)

Figura 18: Termogramas das argilas naturais (a) Bofe e (b) Chocolate

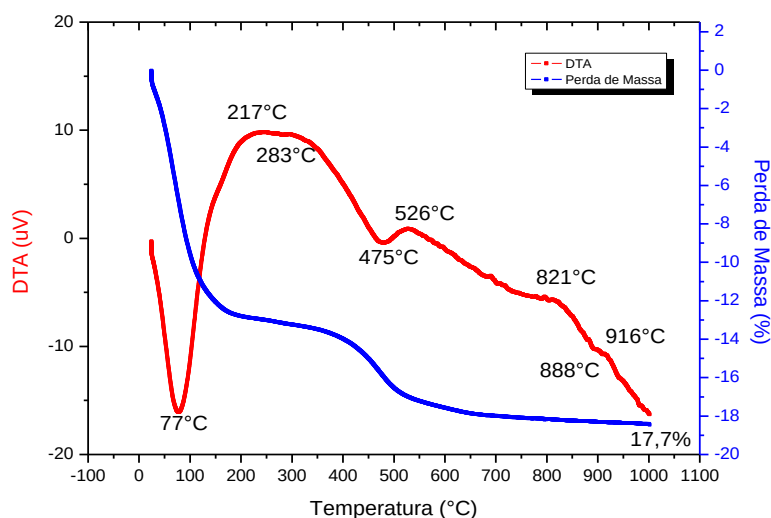
Através da curva termodiferencial da amostra Bofe observa-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico a 70°C, característico de perda de água livre; o pico a 245°C é referente à perda de matéria orgânica; a banda entre 466°C e 717°C, característica da presença de hidroxilas estruturais das argilas ricas em ferro; pico endotérmico a 890°C, característico da destruição do reticulado cristalino, e pico exotérmico a 920°C, característico da formação de quartzo α ou β de mulita. Através

da curva termogravimétrica pode-se observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 450°C, perda de massa de 11,26%, corresponde à perda de água livre e coordenada; enquanto que no intervalo de 450°C e 650°C, a perda de massa foi de 2,14%, correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Bofe foi de 13,4%.

Através da curva termodiferencial da amostra Chocolate observa-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico a 76°C, característico de perda de água livre; o pico 194°C, característico da presença de água coordenada aos cátions cálcio e magnésio, confirmando a natureza policatiônica dessa argila; a banda entre 280°C e 316°C é referente à perda de matéria orgânica; a banda entre 476°C e 518°C, característica da presença de hidroxilas estruturais das argilas ricas em ferro; pico endotérmico a 891°C, característico da destruição do reticulado cristalino, e pico exotérmico a 918°C, característico da formação de quartzo α ou β de mulita. Através da curva termogravimétrica pode-se observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 450°C, perda de massa de 16,73%, corresponde à perda de água livre e coordenada; enquanto que no intervalo de 450°C e 650°C, a perda de massa foi de 2,0 %, correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Chocolate foi de 19,3%.



(a)



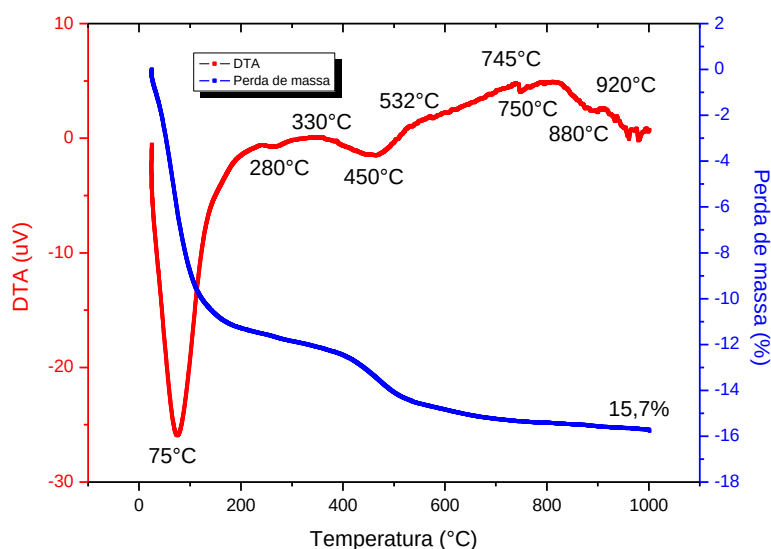
(b)

Figura 19: Termogramas das argilas naturais (a) Sortida e (b) Verde Lodo

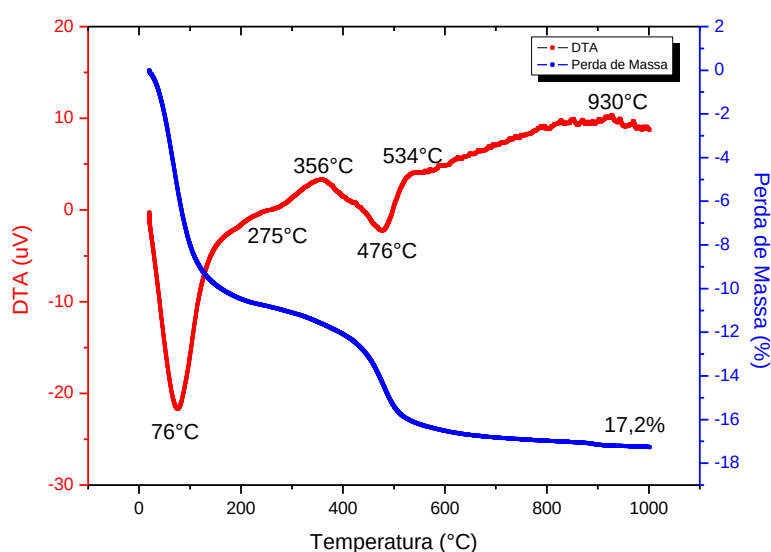
Através da curva termodiferencial da amostra Sortida observa-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico a 76°C, característico de perda de água livre; o pico 230°C, característico da presença de água coordenada aos cátions cálcio e magnésio, confirmando a natureza policatiônica dessa argila; a banda entre 276°C e 330°C é referente à perda de matéria orgânica; a banda entre 450°C e 512°C, característica da presença de hidroxilas estruturais das argilas ricas em ferro; pico endotérmico a 890°C, característico da destruição do reticulado cristalino, e pico exotérmico a 910°C, característico da formação de quartzo α ou β de mulita. Através da curva termogravimétrica pode-se observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 450°C, perda de massa de 11,59 %, corresponde à perda de água livre e coordenada; enquanto que no intervalo de 450°C e 650°C, a perda de massa foi de 2,0 %, correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Sortida foi de 13,6%.

Através da curva termodiferencial da amostra Verde Lodo observa-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico a 77°C, característico de perda de água livre; o pico 217°C, característico da presença de água coordenada aos cátions cálcio e magnésio, confirmando a natureza policatiônica dessa argila; o pico a 283°C é referente à perda de matéria orgânica; a banda entre 475°C e 526°C, característica da presença de hidroxilas estruturais das argilas ricas em ferro; pico

endotérmico a 888°C, característico da destruição do reticulado cristalino, e pico exotérmico a 916°C, característico da formação de quartzo α ou β de mulita. Através da curva termogravimétrica pode-se observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 450°C, perda de massa de 15 %, corresponde à perda de água livre e coordenada; enquanto que no intervalo de 450°C e 650°C, a perda de massa foi de 2,85 %, correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Verde Lodo foi de 17,7%.



(a)



(b)

Figura 20: Termogramas das argilas naturais (a) Bofe 2 e (b) Verde Lodo 2

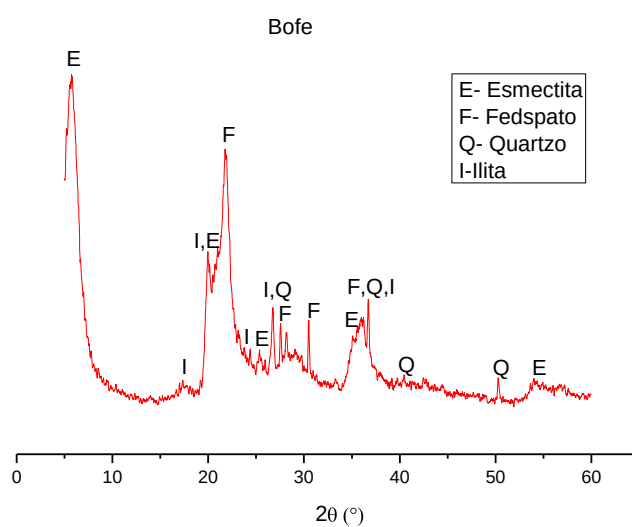
Através da curva termodiferencial da amostra Bofe 2 observa-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico a 75°C, característico de perda de água livre; a banda entre 280°C e 330°C é referente à perda de matéria orgânica; a banda entre 450°C e 532°C, característica da presença de hidroxilas estruturais das argilas ricas em ferro; pico endotérmico a 880°C, característico da destruição do reticulado cristalino, e pico exotérmico a 920°C, característico da formação de quartzo α ou β de mulita. Através da curva termogravimétrica pode-se observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 450°C, perda de massa de 13,15 %, corresponde à perda de água livre e coordenada; enquanto que no intervalo de 450°C e 650°C, a perda de massa foi de 1,92%, correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Bofe 2 foi de 15,7%.

Através da curva termodiferencial da amostra Verde Lodo 2 observa-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico a 76°C, característico de perda de água livre; a banda entre 275°C e 356°C é referente à perda de matéria orgânica; a banda entre 476°C e 534°C, característica da presença de hidroxilas estruturais das argilas ricas em ferro; o pico 930°C, característico da formação de quartzo α ou β de mulita. Através da curva termogravimétrica pode-se observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 450°C, perda de massa de 13,12 %, corresponde à perda de água livre e coordenada; enquanto que no intervalo de 450°C e 650°C, a perda de massa foi de 3,58 %, correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Verde Lodo 2 foi de 17,2%.

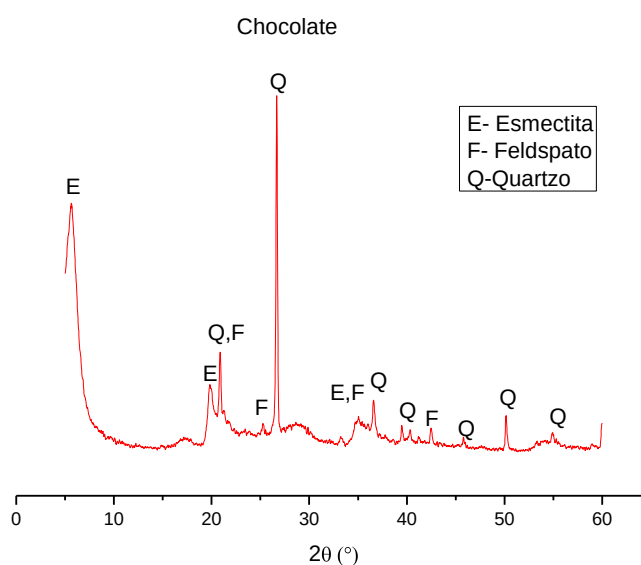
A análise conjunta das amostras de argilas naturais (Bofe, Chocolate, Sortida Verde-lodo, Bofe 2 e Verde Lodo 2) mostra termogramas bastante semelhantes, apresentando: pico endotérmico, característico de perda de água livre; pico característico da presença de cátions cálcio e magnésio, confirmando a natureza policatiônica das argilas; banda endotérmica, característica da presença de hidroxilas das argilas bentoníticas ricas em ferro, indicativo da presença de argilominerais montmoriloníticos, muito provavelmente do tipo nontronita e confirmando os elevados teores de Fe_2O_3 determinados através dos ensaios de análise química, e pico duplo endo-exotérmico característico das esmectitas dioctaédricas. Através das curvas termogravimétricas, observa-se inflexão característica da perda de hidroxilas da estrutura das ilitas e montmorilonitas na forma dioctaédrica.

4.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A caracterização das amostras por difração de raios X visa verificar a existência de minerais acessórios e de argilominerais. Nas Figuras 21, 22 e 23 estão apresentados os difratogramas das amostras de argilas bentoníticas naturais (Bofe, Chocolate, Sortida, Verde Lodo, Bofe 2 e Verde Lodo 2).



(a)

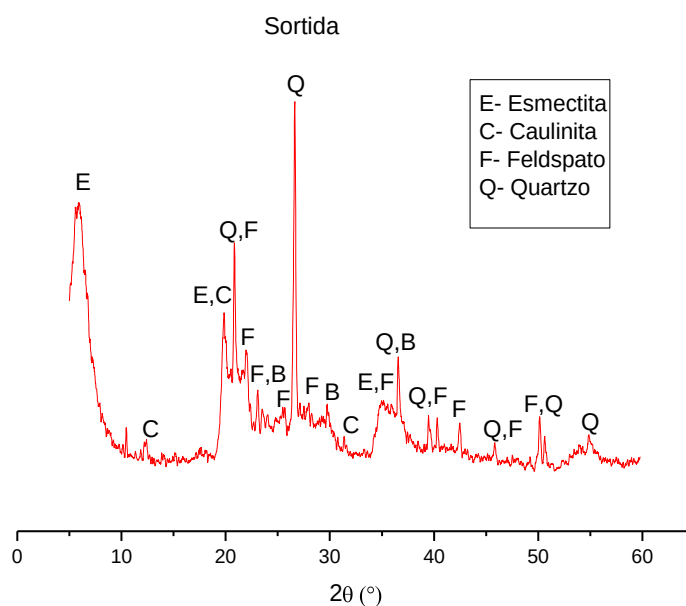


(b)

Figura 21: Difratograma das argilas naturais (a) Bofe e (b) Chocolate

A bentonita Bofe é formada por uma mistura de argilominerais montmorilonita e illita, minerais acessórios quartzo e feldspato. Apresentando o pico principal a 15,4 Å característico da presença do argilomineral do grupo da esmectita e pico 4,08 Å característico da presença de feldspato; banda entre 4,54 Å a 4,44 Å, com sobreposição de picos, característicos da presença de illita e argilominerais do grupo da esmectita, provavelmente montmorilonita ou membros da série nontronita-beidelita, e pico a 3,35 Å, característico da presença do quartzo e da illita.

A bentonita Chocolate é formada por o argilomineral montmorilonita, minerais acessórios quartzo e feldspato. Apresentando o pico principal a 15,5 Å característico da presença do argilomineral do grupo da esmectita e pico 3,4 Å característico da presença de quartzo.



(a)

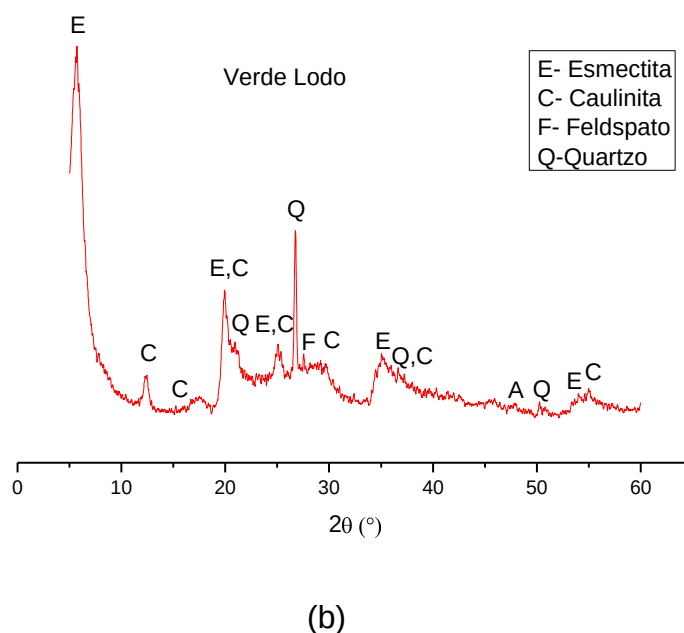
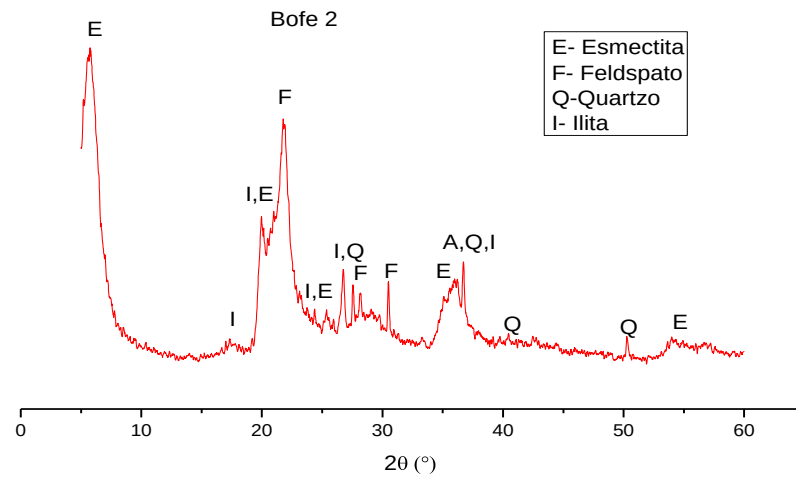


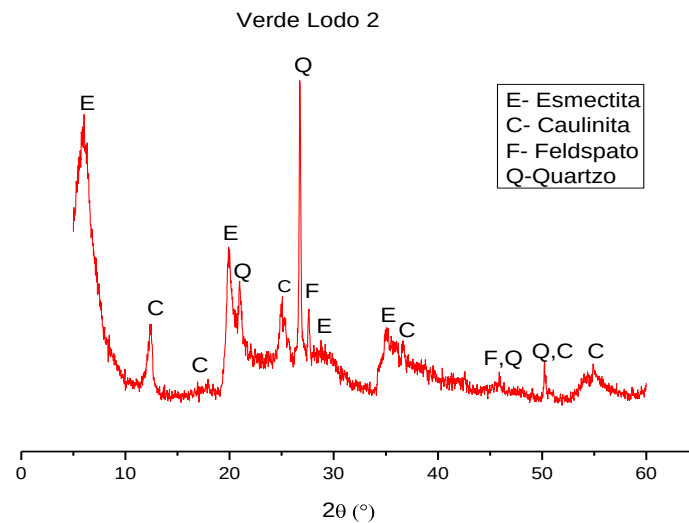
Figura 22: Difratoograma das argilas naturais (a) Sortida e (b) Verde Lodo.

A bentonita Sortida é formada por uma mistura de argilominerais montmorilonita e caulinita, minerais acessórios quartzo e feldspato. Apresentando o pico principal a 14,8 Å característico da presença do argilomineral do grupo da esmeclita, pico 3,34 Å característico da presença de quartzo, banda entre 4,47 Å a 4,37 Å, com sobreposição de picos, característicos da presença de caulinita e argilominerais do grupo da esmeclita, provavelmente montmorilonita ou membros da série nontronita-beidelita.

A bentonita Verde Lodo é formada por uma mistura de argilominerais montmorilonita e caulinita, minerais acessórios quartzo e feldspato. Apresentando o pico principal a 15,7 Å característico da presença do argilomineral do grupo da esmeclita e pico 3,33 Å característico da presença de quartzo, banda entre 4,45 Å a 4,34 Å, com sobreposição de picos, característicos da presença de caulinita e argilominerais do grupo da esmeclita, provavelmente montmorilonita ou membros da série nontronita-beidelita.



(a)



(b)

Figura 23: Difratoograma das argilas naturais (a) Bofe 2 e (b) Verde Lodo 2

A bentonita Bofe 2 é formada por uma mistura de argilominerais montmorilonita e ilita, minerais acessórios quartzo e feldspato. Apresentando o pico principal a 15,4 Å característico da presença do argilomineral do grupo da esmectita e pico 4,06 Å característico da presença de feldspato; banda entre 4,49 Å a 4,45 Å, com sobreposição de picos, característicos da presença de ilita e argilominerais do

grupo da esmectita, provavelmente montmorilonita ou membros da série nontronita-beidelita, e pico a 3,33 Å, característico da presença do quartzo e da illita.

A bentonita Verde Lodo 2 é formada por uma mistura de argilominerais montmorilonita e caulinita, minerais acessórios quartzo e feldspato. Apresentando o pico principal a 15,6 Å característico da presença do argilomineral do grupo da esmectita e pico 3,33 Å característico da presença de quartzo.

A análise destes resultados revelaram que em todas as amostras há a presença de reflexão do grupo esmectita, identificado pelo argilomineral montmorilonita, que corresponde à distância basal (d_{001}) 14,8 – 15,7 Å. Observa-se picos que correspondem aos minerais acessórios, quartzo e feldspatos. Esses acessórios provavelmente são devidos a sua forma de extração.

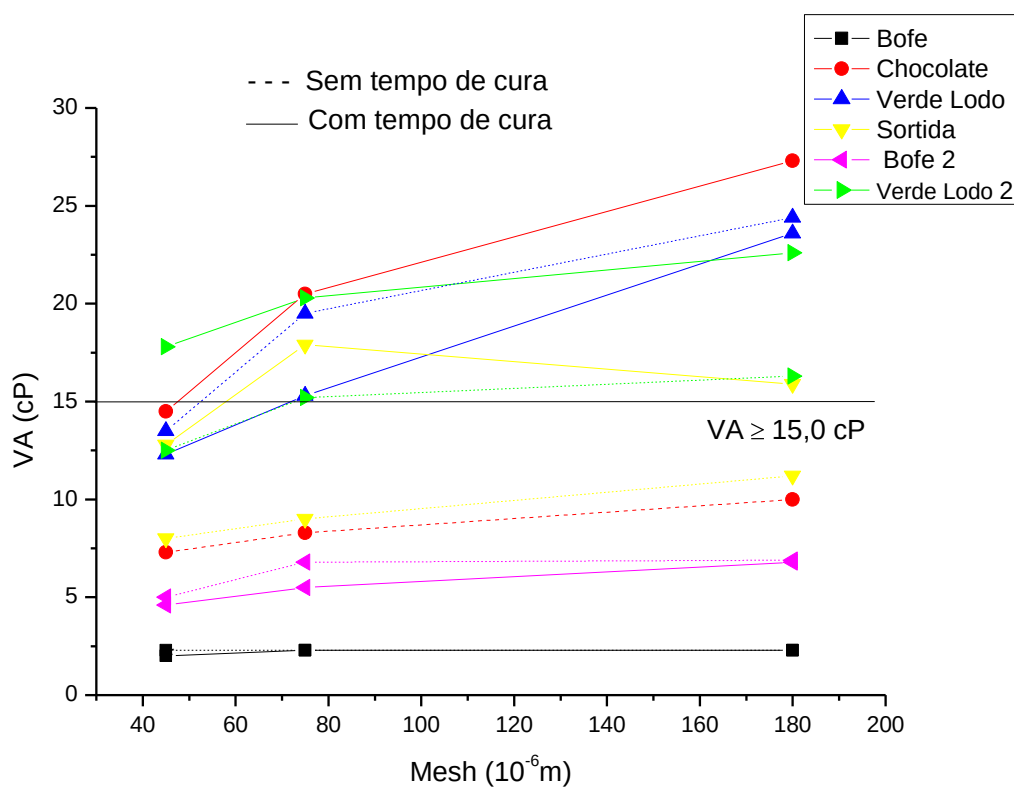
Em resumo, os espectros de difração de raios X confirmam que as argilas naturais são amostras de bentonitas, compostas predominantemente por argilominerais do grupo da esmectita, provavelmente montmoriloníticos e que todas exceto Bofe e Bofe 2 apresentam quartzo em sua composição. Todas as amostras, exceto Chocolate, apresentaram illita ou caulinita em sua composição.

4.3 EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PENEIRAMENTO E DO TEMPO DE CURA NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E VOLUME DE FILTRADO

Neste item são apresentados e discutidos os resultados obtidos através do estudo dos parâmetros reológicos, viscosidade aparente (VA) e plástica (VP), e o volume de filtrado (VF) para as dispersões de argilas aditivadas com e sem tempo de cura. Nas Tabelas 08, 09 e 10 e nas Figuras 24, 25 e 26 estão apresentadas as propriedades reológicas para todas as argilas com e sem tempo de cura.

Tabela 08. Viscosidade aparente de todas as argilas aditivadas com e sem tempo de cura.

Argilas	Abertura da peneira (μm)	VA (cP) com tempo de cura	VA (cP) sem tempo de cura
Bofe	180	$2,25 \pm 0,00$	$2,25 \pm 0,00$
	75	$2,25 \pm 0,00$	$2,25 \pm 0,00$
	45	$2,00 \pm 0,00$	$2,25 \pm 0,00$
Chocolate	180	$27,20 \pm 0,00$	$10,00 \pm 0,50$
	75	$20,50 \pm 0,25$	$8,25 \pm 0,25$
	45	$14,50 \pm 0,25$	$7,25 \pm 0,25$
Sortida	180	$15,80 \pm 0,37$	$11,20 \pm 0,37$
	75	$17,90 \pm 0,12$	$9,00 \pm 0,25$
	45	$12,70 \pm 0,00$	$8,00 \pm 0,00$
Verde Lodo	180	$23,50 \pm 1,37$	$24,40 \pm 0,12$
	75	$15,20 \pm 0,00$	$19,50 \pm 0,25$
	45	$12,70 \pm 0,00$	$13,50 \pm 0,00$
Bofe 2	180	$6,70 \pm 0,50$	$6,80 \pm 0,12$
	75	$5,50 \pm 0,25$	$6,75 \pm 0,25$
	45	$4,60 \pm 0,37$	$5,00 \pm 0,00$
Verde Lodo 2	180	$22,60 \pm 3,12$	$16,20 \pm 0,00$
	75	$20,20 \pm 0,25$	$15,20 \pm 0,12$
	45	$17,70 \pm 0,75$	$12,50 \pm 0,50$

**Figura 24:** Viscosidade aparente com e sem tempo de cura para todas as argilas aditivadas

Observa-se que a VA das argilas Bofe e Bofe 2 não sofreu influência do tempo de cura, permanecendo praticamente constante. As demais argilas apresentaram influência do tempo de cura na VA. As dispersões preparadas com as amostras Chocolate, Sortida e Verde Lodo 2 aditivadas com tempo de cura, apresentaram VA mais elevadas que as dispersões aditivadas sem tempo de cura.

Comparando os resultados apresentados pelas dispersões com as especificações EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011), observa-se que os valores obtidos para VA, foram superiores ao mínimo exigido, que é de 15 cP, para as dispersões aditivadas com tempo de cura, Chocolate, Sortida, Verde Lodo nas aberturas de 75 e 180 μm , verde lodo 2 nas aberturas de 45, 75 e 180 μm e para as dispersões aditivadas sem tempo de cura Verde Lodo e Verde Lodo 2 nas aberturas de 75 e 180 μm .

Pode-se concluir que o tempo de cura maior possibilita, para as argilas que apresentaram massas acumuladas abaixo de 2 μm (fração argila) mais elevadas, uma melhor troca catiônica favorecendo a obtenção de dispersões com características tixotropicas e que atendem à restrição imposta pela norma da Petrobras para VA ($VA \geq 15 \text{ cP}$).

Tabela 09. Viscosidade plástica de todas as argilas aditivadas com e sem tempo de cura.

Argilas	Abertura da peneira (μm)	VP (cP) com tempo de cura	VP (cP) sem tempo de cura
Bofe	180	$2,00 \pm 0,00$	$2,00 \pm 0,12$
	75	$2,00 \pm 0,00$	$2,00 \pm 0,00$
	45	$1,50 \pm 0,00$	$2,00 \pm 0,00$
Chocolate	180	$2,00 \pm 0,50$	$4,50 \pm 0,25$
	75	$0,75 \pm 0,25$	$4,00 \pm 0,50$
	45	$2,00 \pm 0,00$	$4,50 \pm 0,25$
Sortida	180	$1,70 \pm 0,25$	$4,50 \pm 0,00$
	75	$2,00 \pm 0,00$	$3,75 \pm 0,25$
	45	$3,20 \pm 0,00$	$2,50 \pm 0,12$
Verde Lodo	180	$0,75 \pm 0,25$	$1,50 \pm 0,25$
	75	$1,20 \pm 0,25$	$2,75 \pm 0,00$
	45	$2,00 \pm 0,25$	$1,50 \pm 0,25$
Bofe 2	180	$4,20 \pm 0,75$	$4,25 \pm 0,25$
	75	$3,50 \pm 0,50$	$4,00 \pm 0,00$
	45	$3,20 \pm 0,25$	$2,50 \pm 0,00$
Verde Lodo 2	180	$1,25 \pm 0,25$	$2,50 \pm 0,12$
	75	$0,50 \pm 0,00$	$2,75 \pm 0,25$
	45	$1,25 \pm 0,25$	$2,50 \pm 0,50$

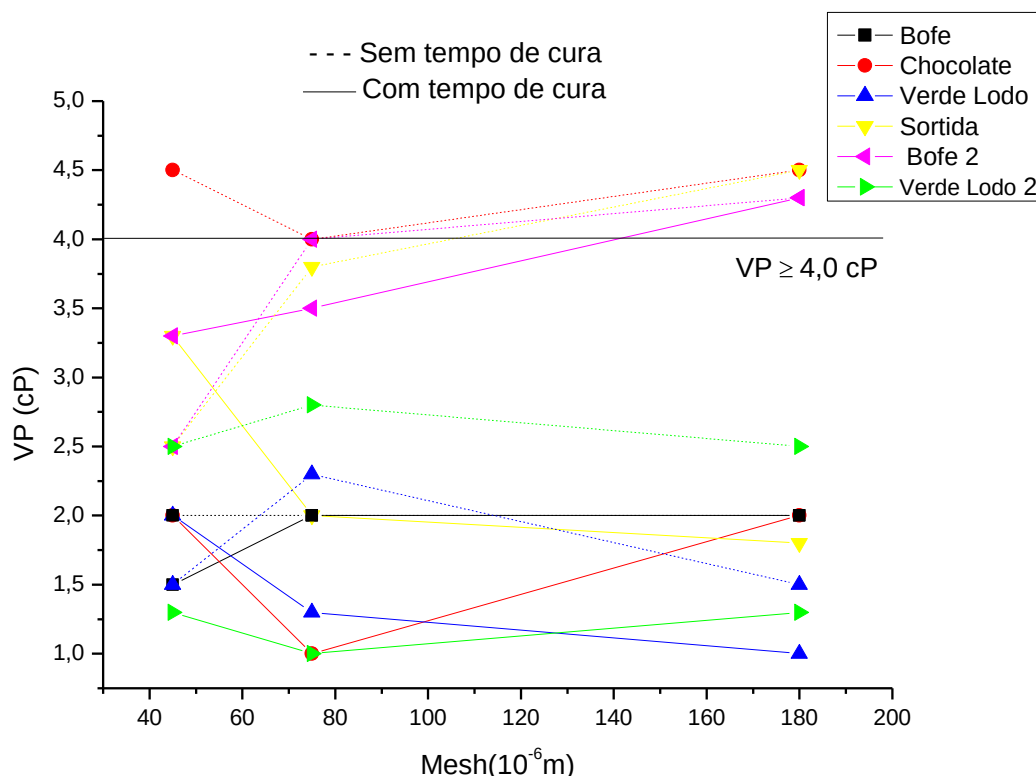


Figura 25: Viscosidade plástica com e sem tempo de cura para todas as argilas aditivadas

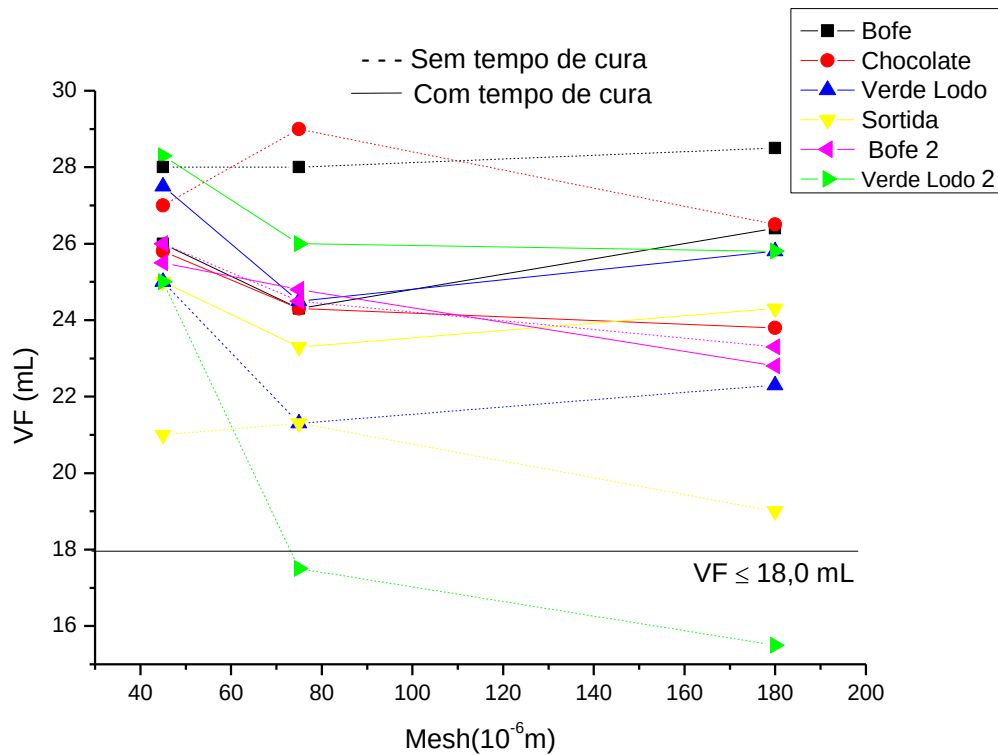
Observa-se que as viscosidades plásticas para as dispersões aditivadas sem tempo de cura foram mais elevadas do que as para as dispersões aditivadas com tempo de cura.

Comparando os resultados apresentados pelas dispersões com as especificações EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011), observa-se que os valores obtidos para VP, foram superiores ao mínimo exigido, que é de 4 cP, para as dispersões aditivadas sem tempo de cura, Chocolate nas aberturas de 45,75 e 180 μm , Bofe 2 nas aberturas de 45 e 75 μm , Sortida na abertura de 180 μm e para a dispersão aditivada com tempo de cura, Bofe 2 na abertura de 180 μm .

Pode-se concluir que o tempo de cura menor possibilita, para as argilas que apresentaram massas acumuladas abaixo de 2 μm (fração argila) mais baixas, a obtenção de dispersões que atendem à restrição imposta pela norma da Petrobras para VP ($VP \geq 4,0$ cP), isso ocorre pois argilas com frações mais grosseiras aumentam a VP do sistema.

Tabela 10. Volume de filtrado de todas as argilas aditivadas com e sem tempo de cura.

Argilas	Abertura da peneira (μm)	VF (mL) com tempo de cura	VF (mL) sem tempo de cura
Bofe	180	$26,30 \pm 1,62$	$28,50 \pm 0,00$
	75	$24,20 \pm 0,25$	$28,00 \pm 0,25$
	45	$26,00 \pm 0,00$	$28,00 \pm 0,50$
Chocolate	180	$23,70 \pm 0,25$	$26,50 \pm 0,75$
	75	$24,20 \pm 0,25$	$29,00 \pm 0,00$
	45	$25,70 \pm 0,25$	$27,00 \pm 0,25$
Sortida	180	$24,20 \pm 0,25$	$19,00 \pm 0,00$
	75	$23,30 \pm 1,66$	$21,25 \pm 0,25$
	45	$25,00 \pm 0,50$	$21,00 \pm 0,00$
Verde Lodo	180	$25,70 \pm 0,25$	$22,25 \pm 0,25$
	75	$24,50 \pm 0,00$	$21,25 \pm 0,25$
	45	$27,50 \pm 0,75$	$25,00 \pm 0,00$
Bofe 2	180	$22,70 \pm 0,75$	$23,30 \pm 0,25$
	75	$24,70 \pm 0,75$	$24,50 \pm 0,25$
	45	$25,50 \pm 0,00$	$26,00 \pm 0,00$
Verde Lodo 2	180	$25,70 \pm 0,25$	$15,50 \pm 0,25$
	75	$26,00 \pm 0,00$	$17,50 \pm 1,00$
	45	$28,20 \pm 0,25$	$25,00 \pm 1,00$

**Figura 26:** Volume de filtrado com e sem tempo de cura para todas as argilas aditivadas

Observa-se que menores valores de VF foram obtidos para as dispersões aditivadas sem tempo de cura. Comparando os resultados apresentados pelas dispersões com as especificações EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011), observa-se que os valores obtidos para VF, foram superiores ao máximo exigido, que é de 18 mL, exceto os valores apresentados para a amostra Verde Lodo 2 aditivada sem tempo de cura nas aberturas de 75 e 180 μm que apresentaram os melhores valores para o volume de filtrado de 15,5 e 17,5 mL respectivamente.

O tempo de cura teve influência no VF das dispersões argilosas, onde as dispersões preparadas com as amostras Verde Lodo, Sortida e Verde Lodo 2 apresentaram maiores VF nas condições com tempo de cura, já as demais argilas apresentaram maiores VF nas condições de sem tempo de cura..

Mediante a análise dos resultados, observa-se que a aditivação com e sem tempo de cura teve influência significativa no volume de filtrado, mas não foi possível generalizar essa influência para todas argilas, visto que cada tipo de argila apresenta características reológicas e granulométrica distintas.

4.4 EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULA NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E VOLUME DE FILTRADO

Neste item são apresentados e discutidos os resultados obtidos através dos estudos da influencia do tamanho de partícula na viscosidade aparente, viscosidade plástica e volume de filtrado para as dispersões de argilas aditivadas com tempo de cura, foram escolhidos os resultados com tempo de cura, pois em geral apresentaram determinadas propriedades que atendem as restrições da Petrobras. Estão apresentados nas Figuras 27, 28 e 29 os resultados para as variáveis VA, VP e VF em função em função do diâmetro médio de partículas.

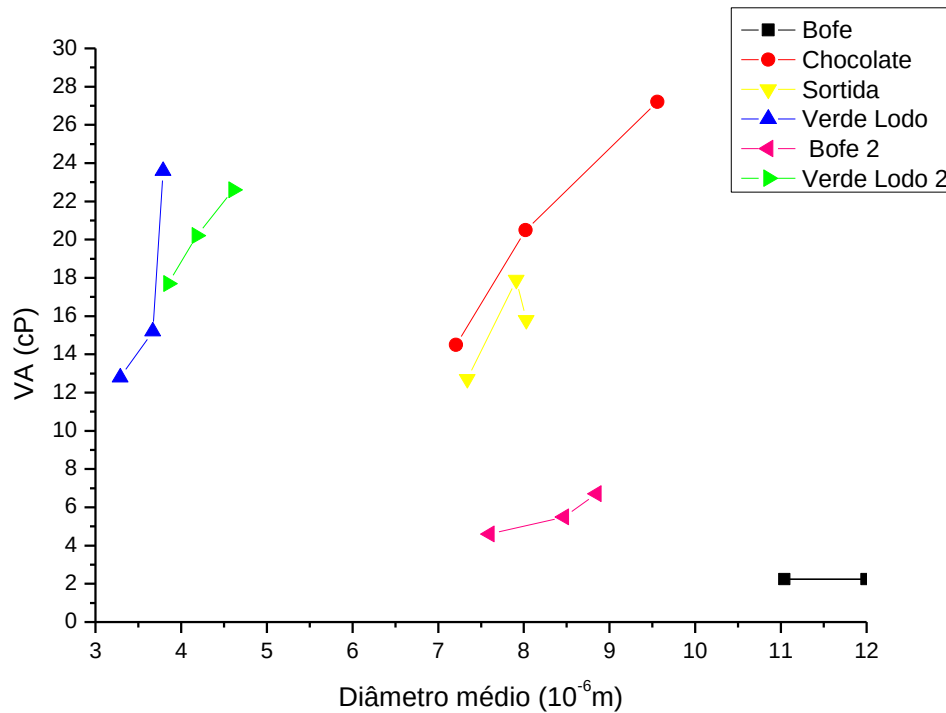


Figura 27: Viscosidade aparente em função do diâmetro médio de partículas para as amostras de argilas aditivadas com tempo de cura.

Observa-se que para argila Bofe não houve influência do diâmetro médio na VA. As argilas Chocolate, Verde-lodo, Verde-lodo 2 e Bofe2 aumentam a VA com o aumento do diâmetro médio. A Sortida inicialmente aumenta VA com o aumento do diâmetro médio e em seguida diminui.

Mediante a análise dos resultados, observa-se que, em geral, com a diminuição no diâmetro médio das partículas e aumento na massa acumulada abaixo de $2\ \mu\text{m}$, as dispersões apresentaram uma diminuição na VA. Provavelmente devido à formação de aglomerados apresentando dispersões com uma maior quantidade de água livre no sistema.

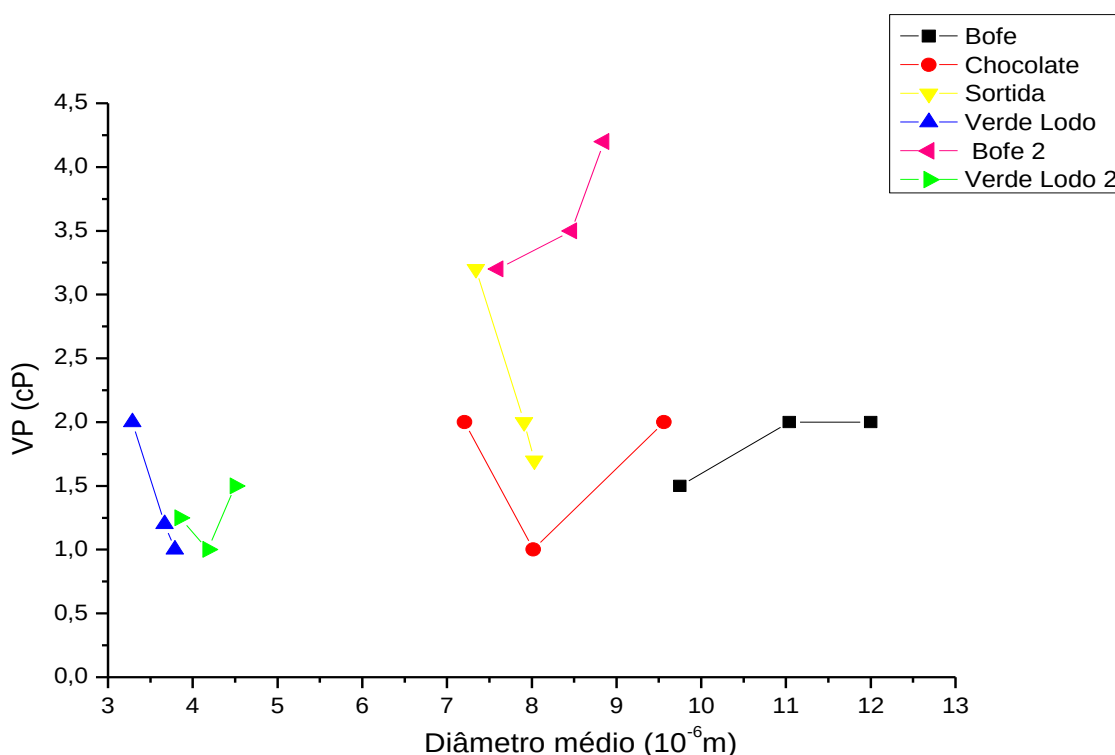


Figura 28: Viscosidade plástica em função do diâmetro médio de partículas para as amostras de argilas aditivadas com tempo de cura.

Observa-se que as argilas Sortida e Verde Lodo, apresentaram comportamentos semelhantes, apresentando uma diminuição na VP, quando o diâmetro médio aumenta. As argilas Chocolate e Verde-lodo 2 inicialmente diminuem VP com o aumento do diâmetro médio de partículas e posteriormente aumentam VP. As argilas Bofe e Bofe 2 apresentaram um aumento na VP como aumento no diâmetro médio de partículas, esse comportamento é esperado pois argilas com frações mais grosseiras aumentam a VP do sistema.

Não foi possível generalizar a influência apresentada pelo tamanho de partículas na VP devido a fáceis interações entre as partículas de argilas bentoníticas formando aglomerados, mascarando o real tamanho das partículas, como também devido à pequena variação na faixa de diâmetros estudados.

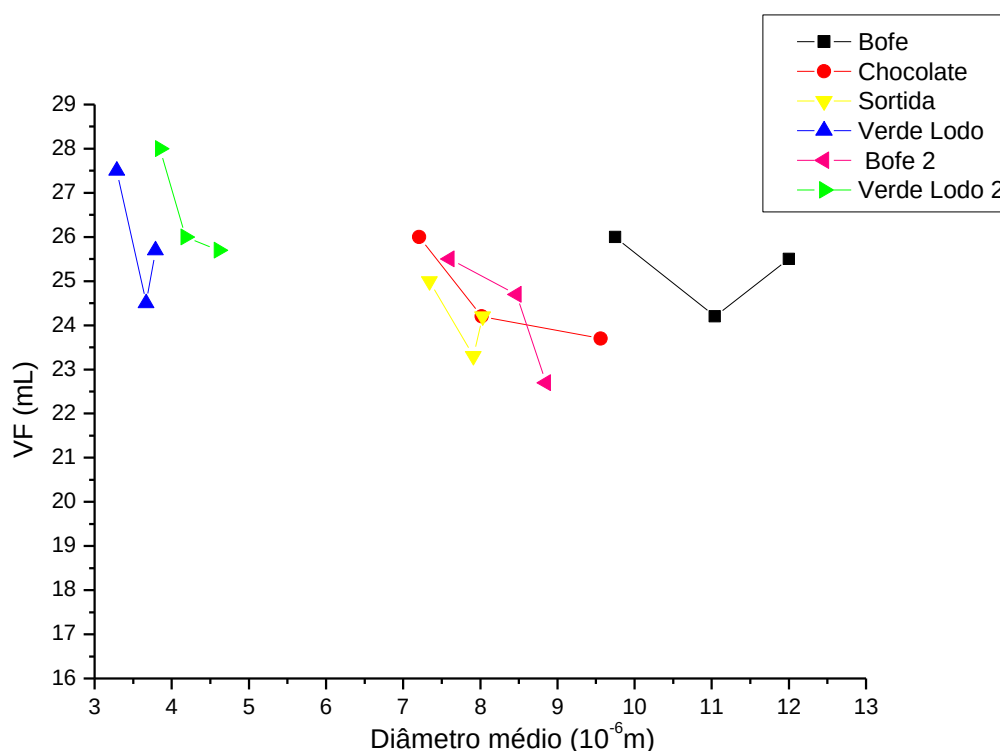


Figura 29: Volume de filtrado em função do diâmetro médio de partículas para as amostras de argilas aditivadas com tempo de cura.

Observa-se que as argilas Chocolate, Bofe 2 e Verde Lodo 2, apresentaram um aumento no VF com a diminuição no diâmetro médio. As demais argilas Verde-lodo, Bofe e Sortida inicialmente diminuem VF com o aumento do diâmetro médio de partículas e posteriormente aumentam VF.

Não foi possível generalizar a influência apresentada pelo tamanho de partículas no VF devido a fáceis interações entre as partículas de argilas bentoníticas formando aglomerados, mascarando o real tamanho das partículas, como também devido à pequena variação na faixa de diâmetros estudados.

Cada tipo argila apresenta características reológicas individuais, dependentes, além do tamanho de partículas, de composição química e mineralógica e da facilidade de troca catiônica.

5 CONCLUSÕES

As argilas apresentaram características físicas e mineralógicas típicas de argilas bentoníticas.

A variação das aberturas das peneiras não apresentou influência significativa nos diâmetros médios das argilas. Essa influência é mais evidenciada nos valores de massa acumulada abaixo de 2 μm , em geral a massa acumulada abaixo de 2 μm é maior para as argilas peneiradas na abertura de 45 μm .

Todas as argilas estudadas sem e com aditivção apresentaram distribuição granulométrica monomodal.

Mediante a análise dos resultados, observa-se que, em geral, com a diminuição no diâmetro médio das partículas e aumento na massa acumulada abaixo de 2 μm , as dispersões apresentaram uma diminuição na VA. Provavelmente devido à formação de aglomerados apresentando dispersões com uma maior quantidade de água livre no sistema.

Não foi possível generalizar a influência apresentada pelo tamanho de partículas na VP e no VF, devido a fáceis interações entre as partículas de argilas bentoníticas formando aglomerados, mascarando o real tamanho das partículas, como também devido à pequena variação na faixa de diâmetros estudados..

O tempo de cura maior possibilita, para as argilas que apresentaram massas acumuladas abaixo de 2 μm (fração argila) mais elevadas, uma melhor troca catiônica favorecendo a obtenção de dispersões com características tixotropicas e que atendem à restrição imposta pela norma da Petrobras para VA.

O tempo de cura menor possibilita, para as argilas que apresentaram massas acumuladas abaixo de 2 μm (fração argila) mais baixas, a obtenção de dispersões que atendem à restrição imposta pela norma da Petrobras para VP.

Mediante a análise dos resultados, não foi possível generalizar a influência da aditivção com e sem tempo de cura no VF.

Existe uma dificuldade em analisar as argilas bentoníticas através do método de análise granulométrica por difração a laser, visto que as partículas finas de bentonitas apresentam grande tendência em formar aglomerados dificultando a análise do real tamanho de partículas, como também, cada tipo argila apresenta características reológicas individuais, dependentes, além do tamanho de partículas, de composição química e mineralógica e da facilidade de troca catiônica.

6 REFERÊNCIAS

ABREU, S. F. **Recursos Minerais do Brasil**. ED. Edgard Blücher, 2ª ed., V. 1. São Paulo – SP, 1973.

AMORIM, L. V. **Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo**. (Tese de Doutorado). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, CCT, UFCG, Campina Grande – PB, 2003.

AMORIM, L. V. **Teoria das Argilas**. Notas de aula, Especialização em Fluidos de Perfuração, 2007.

AMORIM, L. V., GOMES, C.M., SILVA, F.L.H., FERREIRA, H.C., **Comportamento Reológicos de Dispersões de Argilas Bentoníticas: Efeitos do Tipo de Ferramenta, Velocidade e Tempo de Agitação**, Revista Cerâmica, 2002.

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 de Janeiro, v. 12, 2007.

BALTAR, C. A. M., da LUZ, A. B., Eds; **Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo**, Centro de Tecnologia Mineral. Modificação Química de Argilas: Desafios Científicos e Tecnológicos para Obtenção de Novos Produtos com Maior valor Agregado (Beneficiamento das Argilas Bentonitas), Recife - PE, 2003.

BARAÚNA, O. S. **Argilas Esmectíticas do Nordeste brasileiro**. Anais do II congresso Brasileiro de Engenharia de Minas, São Paulo, 1993.

BOURGOYNE JUNIOR, A. T., MILLHEIM, K. K., CHENEVERT, M. E., YOUNG JUNIOR, F. S. **Applied Drilling Engineering**. TEXA USA: SPE Textbook, 1986.

BGS – BRITISH GEOLOGICAL SURVEY, **Rare Earth Elements**, London, 2012.

CAMPOS, L. F. A. **Composições de Argilas Bentoníticas para Utilização em Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo**. (Tese de Doutorado). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, CCT, UFCG, Campina Grande – PB, 2007.

CAENN, R., CHILLINGAR, G. V. Drilling Fluids; State of the Art. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 1996.

CHILINGARIAN, G. V.; VORABUTR, P. – **Drilling and drilling fluids** – Updated Textbook Edition – Elsevier Amsterdam – Oxford; New York, 1983.

CHANDER, S. **Challenges in Characterization of Concentrated Suspensions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 133, 1998.

DRILLING FLUIDS ENGINEERING MANUAL. **M-I Drilling Fluids**. Houston, USA 1997.

DARLEY, H.C.H., GRAY, G.R. **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**. Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston Texas, 1988.

FERREIRA, F. M. J., OLHERO, M. S. **Influence of Particle Size Distribution on Rheology and Particle Packing of Silica-Based Suspensions**, Powder Technology, v. 139, 2004.

FERREIRA, H.C., CHEN, T., ZANDONADI, A.R., SOUZA SANTOS, P., **Correlações Lineares entre Áreas Específicas de Caulins Determinadas por Diversos Métodos - Aplicação a Alguns Caulins do Nordeste Brasileiro** (Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte), Revista Cerâmica, v. 18, 1972.

GROWCOCK, F. B., ANDREWS, S. L., FREDERICK, T. P. **Physicochemical Properties of Synthetic Drilling Fluids**. Society of Petroleum Engineers and International Association of Drilling Contractors, paper IADC/SPE 27450, IADC/SPE Drilling Conference, Dallas, 1994.

GRIM, R. E., NÜVEN, N. **Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses**. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. McGraw-Hill, New York, 1968.

HE, M., WANG, Y., FORSSBERG, E. **Parameter Studies on the Rheology of Limestone Slurries**. International Journal of Mineral Processing, v. 78, 2006.

LUMMUS, J. L., AZAR, J. J., **Drilling Fluids Optimization a Practical Fiel Approach**, Penn Well Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1986.

LUCKHAM, P. F., ROSSI, S., **The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspension**, Advances in Colloid and Interface Science, v. 82, 1999.

MARTINS, A. B. **Uso de um Hidrociclone para Purificação de Esmectitas**. (Tese de Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, CCT, UFCG, Campina Grande – PB, 2009.

MODY, F. K., HALE, A. H. **A borehole stability Model to Couple the Mechanics and Chemistry of Drilling Fluid Shale Interaction**. IADC/SPE Drilling Conference, SPE 25728, Amsterdam, 1993.

OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas, Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. Fazendo Arte Editorial, S. Paulo, 2000.

ORTEGA, F. S., PANDOLFELLI, V. C., RODRIGUES, J. A., SOUZA, D. P. F. **“Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmica. Parte I: Fundamentos”** Revista Cerâmica, v. 43, 1997.

PEREIRA, E. **O Uso de Inibidores de Argilas como Soluções de Problemas em Sondagens**. 2008. Disponível em: <<http://www.systemmud.com.br>>. Acesso em: 15 fev. 2013.

PEREIRA, K. R. O. **Ativação ácida e Preparação de Argilas Organofílicas Partindo-se de Argila Esmeclita Proveniente do Estado da Paraíba**. (Dissertação de Mestrado), Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais CCT, UFCG, Campina Grande – PB, 2003.

PAIVA, L.B., MORALES, A.R., DÍAZ, F.R.V. (**Organophilic Clays: Characteristics, Preparation Methods, Intercalation Compounds and Characterization Techniques**), Revista Cerâmica, v. 54, 2007.

PETROBRAS. **Ensaio de Viscosificante para Fluido de Perfuração a Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo**. N-2604, 1998a.

PETROBRAS. **Ensaio de Viscosificante para Fluido de Perfuração a Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo**. N-2605, 1998b.

PETROBRAS. **Ensaio de Viscosificante para Fluido de Perfuração a Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo**. EP-1EP-00011-A, 2011.

PILEGGI, R. G. **Ferramentas para o Estudo e Desenvolvimento de Concretos Refratários**. (Tese de doutorado). Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, São Paulo, 2001.

REED, J. S. **Introduction to the Principles of Ceramic Processing**, New York: John Wiley e Sons, 1988.

SERRA, A. C. S. **A influência de Aditivos de Lama de Perfuração Sobre as Propriedades Geoquímicas de Óleos**. (Tese de doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Rio de Janeiro, 2003.

SILVA, A. A. **Contribuição ao Estudo das Bentonitas no Município de Boa Vista Estado da Paraíba**. (Tese de Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.

SILVA NETO, M. A. **Contribuição Técnica de um Sistema de Emulsão Inversa a Base de Óleos Vegetais para Fluidos de Perfuração**. (Dissertação de Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2002.

SUMÁRIO MINERAL DNP (**DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL**). www.dnpm.gov.br, 2012.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blücher, Vol 3, São Paulo, 1992.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blücher, Vol 2, São Paulo, 2002.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. 2. ed. Freeman Press, 1996.

STEFAN, P., **Métodos de Ensaio de Argilas e Bentonitas para Fluidos de Perfuração**, Revista Cerâmica, v. 12, 1966.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: PETROBRAS, 2001.

TRINDADE, M. H. A., "Bentonita", www.dnpm.org.br. Acesso em setembro de 2001.

VEIGA, L. F. **Estudo da Toxicidade Marinha de Fluidos de Perfuração de Poços de Óleo e Gás**. (Dissertação de Mestrado). Departamento de Biologia Marinha, Niterói, Rio de Janeiro: UFF, 1998.

VAN DYKE, **Drilling Fluids**. Rotary Drilling Series, Unit II, Lesson 2. First Edition, Austin, Texas, 2000.

VALENZUELA DÍAZ, F. R., SOUZA SANTOS, P., SOUZA SANTOS, H., **A Importância das Argilas Industriais Brasileiras**. Química Industrial, v. 42, 1992.

VAN OLPHEN, H. **Clay Colloid Chemistry for Clay Technologist, Geologist, and Soil Scientists** – Interscience Publishers – New York / London, 1963.

VAZ, C. M. P., NAME, J. de M., SILVA, A. M. da. **Analizador Granulométrico de Solos**. Comunicado Técnico, Embrapa, 1996.

YUAN, J., MURRAY, H. H. **The Importance of Crystal Morphology on the Viscosity of Concentrated Suspensions of Kaolins**. Applied Clay Science, v. 12, 1997.