

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE ATAPULGITAS DO PIAUÍ

C. H. OLIVEIRA, D. Sc.

Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) – Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT)
Av. Ipê, 900 – Ilha da Cidade Universitária – CEP: 21941-590 – Rio de Janeiro – RJ.
coliveira@cetem.gov.br

O objetivo deste trabalho foi estudar a cristaloquímica de amostras de atapulgita coletadas em Guadalupe-PI, uma da mina Boa Vista (Mineração Coimbra Ltda.) e duas (clara e escura) da mina São Pedro (Atapulgita Mineração Ltda.) e traçar correlações com suas propriedades tecnológicas para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo. A atapulgita, argilomineral de hábito fibroso, é um filossilicato 2:1 que apresenta folhas octaédricas contínuas em apenas uma dimensão (formando fitas assemelhadas à estrutura em cadeia dos piroxênios e anfibólios) e folhas tetraédricas também divididas em forma de fita por inversão, com os oxigênios apicais apontando alternadamente para cima e para baixo, em fitas adjacentes mas ainda ligadas, resultando numa estrutura porosa cujos canais contêm cátions trocáveis e moléculas de água. Amostras com interesse comercial apresentam teores de 80 a 90%. São utilizadas como agente descorante e clarificante, meio de filtração, catalisador, adsorvente em geral, carreador de pesticida e agente reológico em fluidos de perfuração, já que apresentam baixa carga superficial e não são afetadas negativamente por sais dissolvidos. As amostras foram submetidas a análises química, térmica, difração de raios X, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e determinação de área superficial por fisissorção de nitrogênio. Os resultados indicaram alto teor em atapulgita e poucos contaminantes, sendo o quartzo o único presente em quantidades apreciáveis (< 20%). Todas apresentaram alto grau de substituição isomórfica de Mg por Fe e Al. As amostras São Pedro apresentaram grande quantidade de partículas fibrosas, enquanto que a Boa Vista apresentou poucas fibras e muitas partículas irregulares. Todas apresentaram áreas superficiais elevadas, sendo a Boa Vista quase duas vezes maior do que as São Pedro. Segundo Baltar *et al.* (2002), que estudaram as mesmas amostras, as São Pedro são agentes viscosificantes muito mais eficientes do que a Boa Vista, tanto em água destilada quanto em solução salina (as primeiras atendem às especificações mínimas para uso em fluidos de perfuração). A principal diferença encontrada entre a amostra Boa Vista e as de São Pedro que explica seus diferentes comportamentos reológicos é o diferente formato das partículas, já que maior quantidade de fibras alongadas permitiria maior aprisionamento de água nos vazios da “macroestrutura” formada quando dispersas em água. As altas áreas superficiais apontam uso potencial como material adsorvente ou catalisador, principalmente a Boa Vista, que apresentou performance ruim para uso em fluidos de perfuração, mas possui área superficial mais alta.

Palavras-chave: atapulgita, caracterização, agente viscosificante, fluido de perfuração.

Área Temática: 01 – Caracterização de Minérios

INTRODUÇÃO

A atapulgita, argilomineral de hábito fibroso, é um filossilicato 2:1 que apresenta folhas octaédricas contínuas em apenas uma dimensão (formando fitas assemelhadas à estrutura em cadeia dos piroxênios e anfibólios) e folhas tetraédricas também divididas em forma de fita por inversão, com os oxigênios apicais apontando alternadamente para cima e para baixo, em fitas adjacentes mas ainda ligadas, resultando numa estrutura porosa cujos canais contêm cátions trocáveis e moléculas de água (Figura 1). Costumam ser utilizadas como agente decorante e clarificante, meio de filtração, catalisador, adsorvente em geral, carreador de pesticida e agente reológico em fluidos de perfuração (Oliveira, 2003).

O objetivo deste trabalho foi caracterizar a composição de mineralógica de amostras brasileiras de atapulgitas, avaliando também composição cristaloquímica e propriedades físicas, de modo a estabelecer correlações entre estas e propriedades viscosas de suspensões destas argilas quanto ao seu uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo.

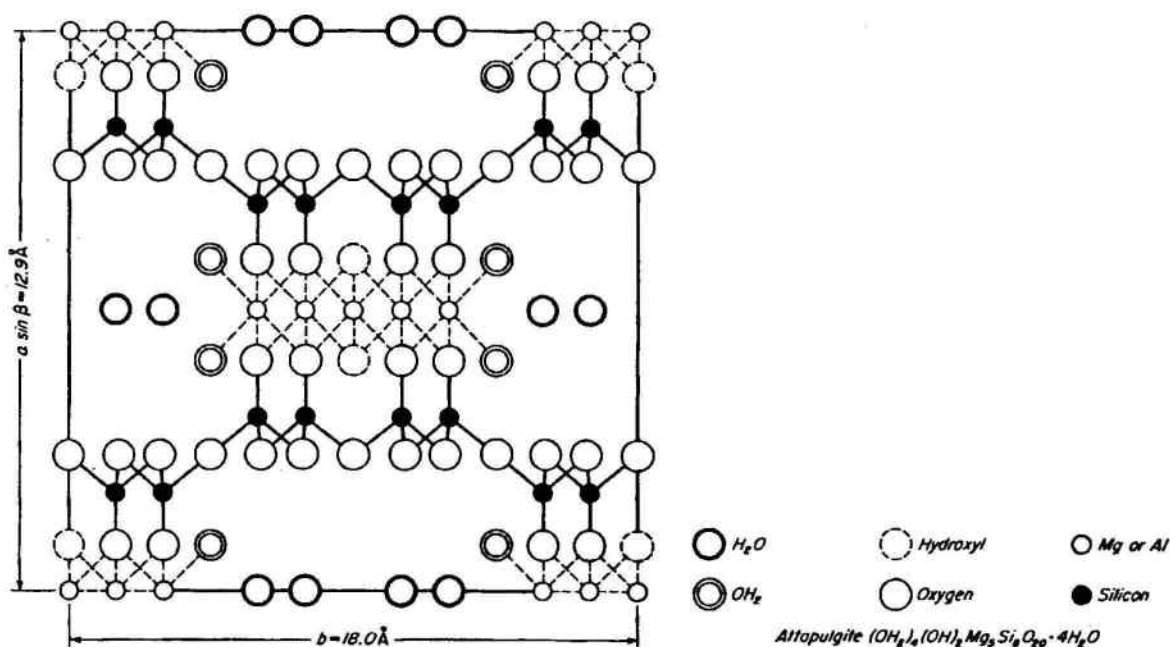


Figura 1 - Representação da estrutura da atapulgita: detalhe da seção transversal de uma fibra. (Grim, 1968)

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas em Guadalupe-PI uma amostra de atapulgita da mina Boa Vista (Mineração Coimbra Ltda.) e duas amostras (clara e escura) da mina São Pedro (Atapulgita Mineração Ltda.).

Uma pequena alíquota de cada amostra foi cominuída em moinho de laboratório e classificada até apresentar-se totalmente passante em peneira de abertura 105 μm , sendo então submetida a análises por fluorescência de raios X (AQ) (realizada na Lakefield Geosol Ltda.), difração de raios X (DRX) (Siemens/Brucker AXS D5000, Cu $K\alpha$, 40 kV, 35 mA, 0,05° 2 θ por passo, contagem de 1 s por passo), análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) (TA Instrument SDT 2960, cadinhos de platina, taxa de

aquecimento de 10°C/min até 1000°C, vazão de ar de 100 mL/min e alumina como referência), espectroscopia no infravermelho (IV) (Bomem Hartmann & Braun Série MB, refletância difusa, coleta de 100 scans e resolução de 4 cm⁻¹), microscopia eletrônica de varredura (MEV) (LEO S440, recobrimento com Au, 20 kV e detetor de elétrons secundários) e fissorção de nitrogênio a 77 K (Micromeritics ASAP 2010, pré-tratamento a 200°C sob alto vácuo por 12h) (Oliveira, 2003).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise química por FRX (Tabela 1) revelaram pequenas diferenças entre as amostras, destacando-se o teor mais elevado de Fe₂O₃ e mais reduzido de SiO₂ na atapulgita Boa Vista em relação às amostras da mina São Pedro. Análises químicas de diversas amostras naturais de atapulgitas (Grim, 1968) apontam teores de Al₂O₃ variando de 6,82 a 15,44% e de Fe₂O₃ entre 0,87 e 3,8%. Desta forma, dentre as atapulgitas analisadas, todas estariam com teores coerentes de Al₂O₃, enquanto que a atapulgita Boa Vista seria uma amostra bastante ferruginosa.

Tabela 1 – Resultados de análise química por FRX das atapulgitas

<i>Teor (%)</i>	<i>São Pedro Clara</i>	<i>São Pedro Escura</i>	<i>Boa Vista</i>
<i>SiO₂</i>	<i>68,5</i>	<i>66,7</i>	<i>57,9</i>
<i>Al₂O₃</i>	<i>10,3</i>	<i>9,1</i>	<i>12,1</i>
<i>Fe₂O₃</i>	<i>4,0</i>	<i>3,7</i>	<i>7,2</i>
<i>MgO</i>	<i>5,6</i>	<i>7,4</i>	<i>4,9</i>
<i>CaO</i>	<i>0,17</i>	<i>0,17</i>	<i>0,10</i>
<i>K₂O</i>	<i>1,2</i>	<i>0,83</i>	<i>2,2</i>
<i>Na₂O</i>	<i>0,10</i>	<i>0,11</i>	<i>0,14</i>
<i>MnO</i>	<i>0,12</i>	<i>1,1</i>	<i>0,50</i>
<i>P₂O₅</i>	<i>0,028</i>	<i>0,026</i>	<i>0,047</i>
<i>TiO₂</i>	<i>0,70</i>	<i>0,60</i>	<i>0,61</i>
<i>P.F.</i>	<i>9,50</i>	<i>11,06</i>	<i>13,37</i>

Os difratogramas de raios X (Figura 2) indicaram a presença de atapulgita e quartzo em todas as amostras, e vestígios muito discretos de caolinita e diásporo, nas amostras da mina São Pedro. Comparando a intensidade dos picos do quartzo relativamente aos da atapulgita, e admitindo-se que suas cristalinidades sejam semelhantes em todas as amostras, é possível estimar que o teor de quartzo seja decrescente, na seguinte ordem: São Pedro Clara > São Pedro Escura > Boa Vista, concordando com os teores de sílica (Tabela 1) que obedecem à mesma ordem.

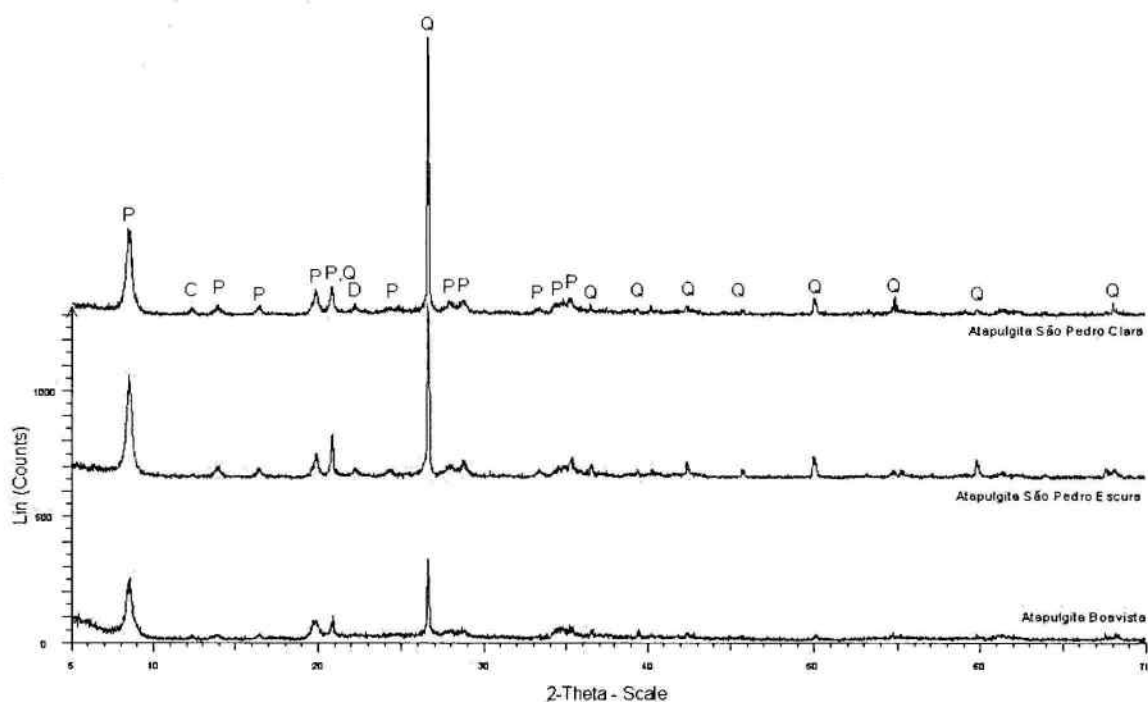


Figura 2 – Difratogramas de raios X: P – atapulgita; C – caolinita; Q – quartzo; D – diásporo.

A composição química (Tabela 1) e a composição mineralógica (atapulgita e quartzo), permitiram estimar o teor de quartzo e uma fórmula química representativa para cada atapulgita estudada (Tabela 2).

Tabela 2 – Estimativa de teor de quartzo e fórmula química

Atapulgita	Teor de quartzo (%)	Fórmula química estimada
São Pedro Clara	18,0	$K_{0,2}(Mg_{1,3}Al_{1,9}Fe_{0,5}^{+3})Si_8O_{20}(OH)_2$
São Pedro Escura	15,5	$K_{0,2}(Mg_{1,7}Al_{1,7}Fe_{0,4}^{+3})Si_8O_{20}(OH)_2$
Boa Vista	8,2	$K_{0,4}(Mg_{1,1}Al_{2,0}Fe_{0,8}^{+3})Si_{7,8}Al_{0,2}O_{20}(OH)_3$

As fórmulas químicas (Tabela 3) mostram: que o potássio é o principal cátion de compensação da estrutura, diferentemente de outras atapulgitas (Grim, 1968), que o ferro é um componente importante das tiras octaédricas (especialmente na amostra da mina Boa Vista), e que a atapulgita Boa Vista apresenta teor tão alto de cátions trivalentes que sua estequiometria deve ser diferente das outras duas (três hidroxilas estruturais ao invés de duas) além de apresentar átomos de alumínio em sítios tetraédricos.

As análises térmicas das atapulgitas estudadas (Figura 3) apresentaram basicamente: perdas de massa endotérmicas com $T_{máx} < 100^{\circ}C$ (água adsorvida na superfície externa), perda de massa endotérmica com $T_{máx} \approx 200^{\circ}C$ (água zeolítica), perda de massa endotérmica com $T_{máx} \approx 450^{\circ}C$ (águas de coordenação e hidroxilas estruturais), transformação cristalina endotérmica a $T \approx 570^{\circ}C$ (transição α - β do quartzo) e transformação cristalina exotérmica a $T > 700^{\circ}C$ (recristalização do material desidroxilado) (Mackenzie, 1957; Mifsud et al., 1978). Os valores de perda de massa das três amostras (não apresentados) são inferiores aos relatados na literatura, provavelmente em função da presença de quartzo e dos altos teores de Fe na estrutura.

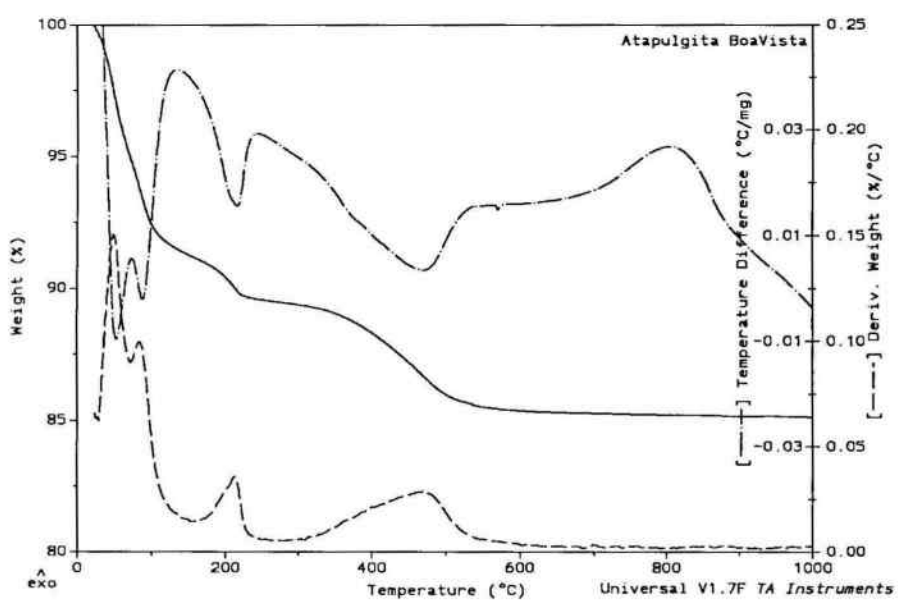
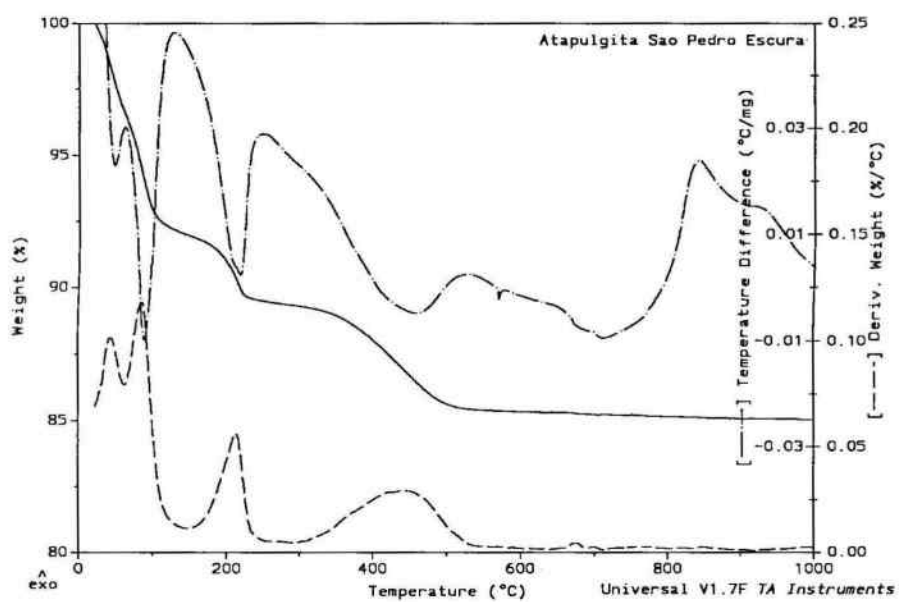
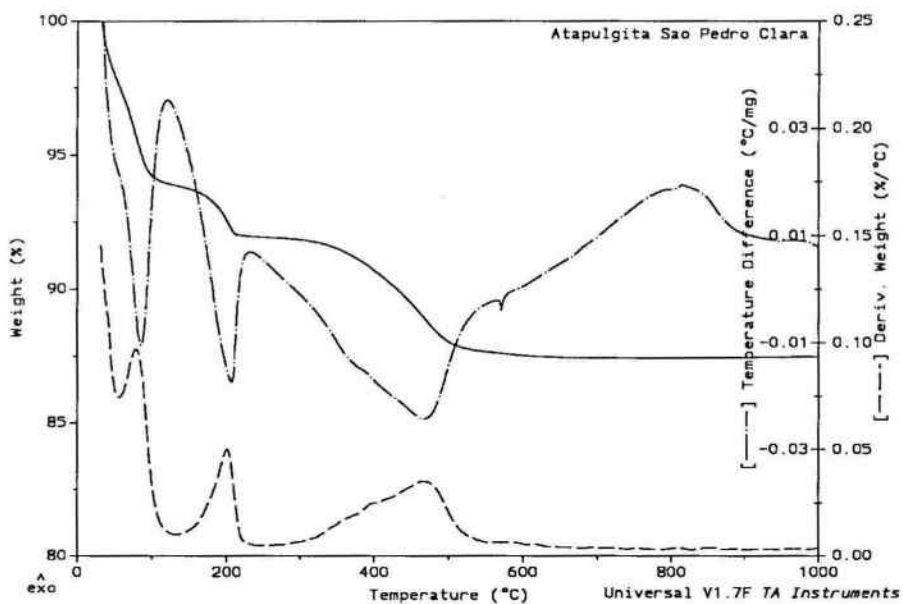


Figura 3 – Curvas de ATG (—), dATG (---) e ATD (-·-) das atapulgitas.

Os espectros de infravermelho (Figura 4) indicaram a presença de atapulgita em todas as amostras e caolinita na São Pedro Clara e na Boa Vista, confirmando os dados de DRX.

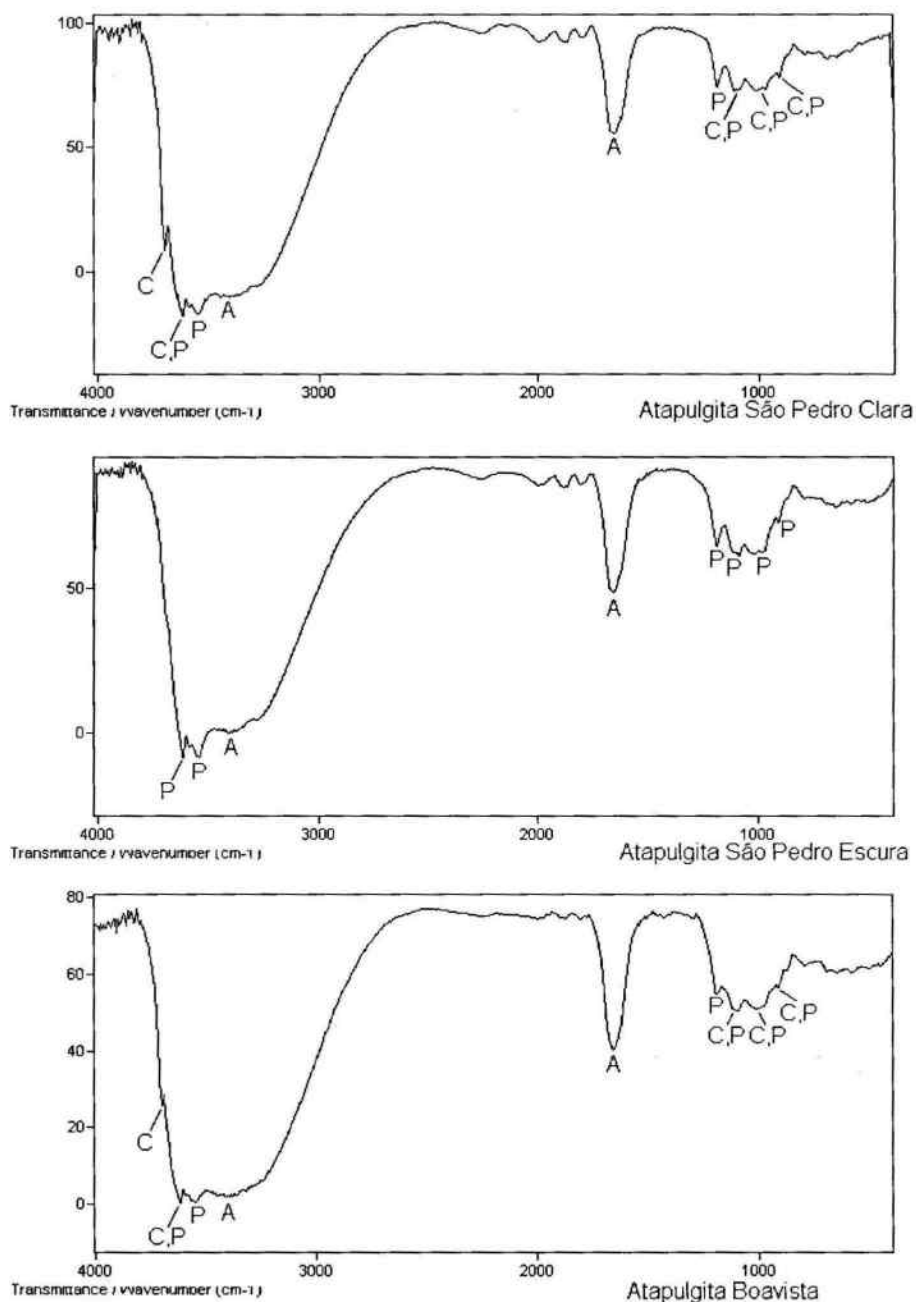


Figura 4– Espectros de IV das atapulgitas: P – atapulgita; C – caolinita; A – água.

As imagens de MEV (Figura 5) das amostras São Pedro apresentaram grande quantidade de partículas de hábito acicular com comprimentos de 0,5 a 3,0 μm e larguras de 0,1 a 0,2 μm , enquanto que a atapulgita Boa Vista apresentou poucas fibras e muitas partículas irregulares com aspecto arredondado.

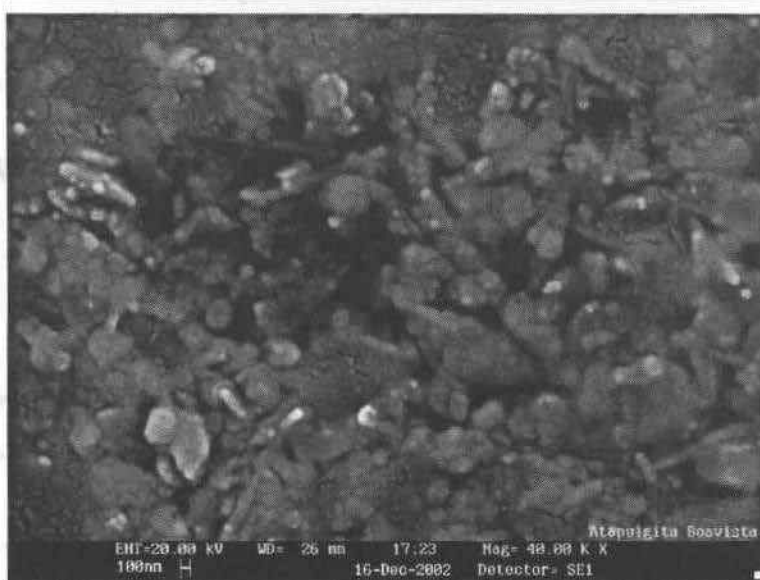
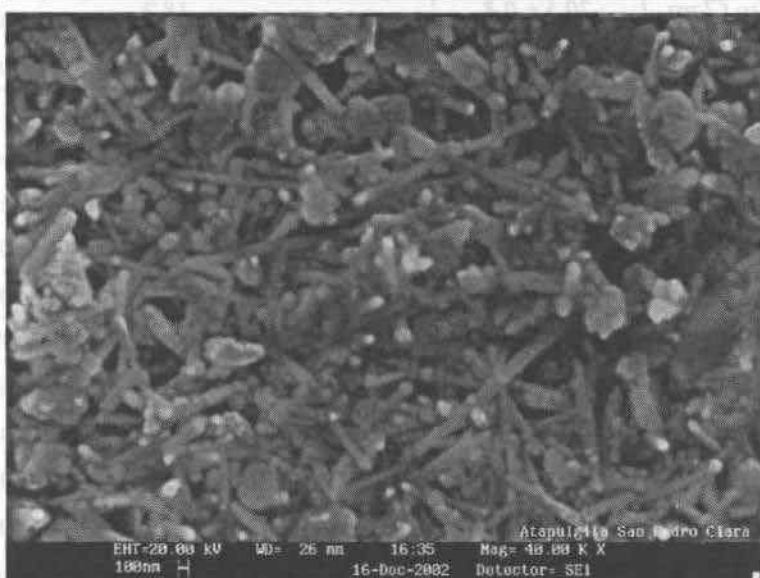
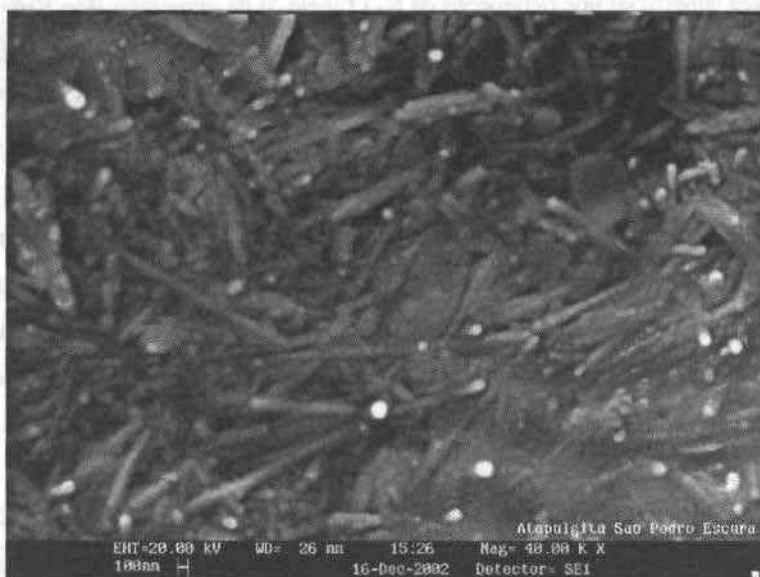


Figura 5 – Imagem de MEV das atapulgitas.

O valor de área superficial por fisissorção de N₂ (Tabela 3) da atapulgita Boa Vista é bem maior do que os das outras, mesmo descontando-se os teores estimadas de quartzo. Estes dados correlacionam-se às imagens obtidas no MEV, uma vez que aquelas partículas arredondadas da atapulgita Boa Vista poderiam ser aglomerados de partículas bem menores, e que por isso poderiam apresentar área superficial mais elevada.

Baltar *et al.* (2002), que estudaram paralelamente as mesmas amostras, relataram que as da mina São Pedro são agentes viscosificantes muito mais eficientes do que a da mina Boa Vista, tanto em água destilada quanto em solução salina, tendo as primeiras atendido às especificações mínimas (> 15 cP, atapulgita tipo I) para uso em fluidos de perfuração (Tabela 3). A principal diferença encontrada entre as amostras é o diferente formato das partículas, uma vez que amostras com maior quantidade de fibras alongadas poderiam permitir maior eficiência na formação do “gel”, explicando os diferentes comportamentos reológicos de suas suspensões.

Tabela 3 – Área superficial total por fisissorção de nitrogênio (modelo BET).

<i>Atapulgita</i>	<i>Área BET (m²/g)</i>	<i>Viscosidade Aparente (cP) (Baltar et al. 2002)</i>
<i>São Pedro Clara</i>	<i>70,5 ± 0,8</i>	<i>18,2</i>
<i>São Pedro Escura</i>	<i>75,8 ± 0,2</i>	<i>27,0</i>
<i>Boa Vista</i>	<i>130,9 ± 0,6</i>	<i>7,2</i>

CONCLUSÕES

As amostras analisadas são bastante ricas em atapulgita e apresentam poucos contaminantes, sendo o quartzo o único presente em quantidades apreciáveis. Apresentam alto grau de substituição isomórfica de Mg por Al e por Fe, chegando ao extremo da perspectiva de apresentar Al_{tet} na atapulgita Boa Vista (a ser confirmado por Al²⁷ MAS-NMR).

A diferença de morfologia encontrada foi importante para tentar explicar suas diferentes reologias.

As altas áreas superficiais apresentaram perspectiva favorável para utilização como material adsorvente ou catalisador (atapulgitas comerciais apresentam de 125 a 210 m²/g), principalmente a amostra Boa Vista que apresentou o maior valor de área superficial e teve performance ruim para uso em fluidos de perfuração.

AGRADECIMENTOS

Apoio financeiro do Projeto CTPETRO 03-2000 - FADE/UFPE-GTM/DEMINAS-GTMUFPE "Caracterização Tecnológica de Insumos Minerais para a Perfuração de Poços de Petróleo".

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALTAR, C. A. M. *et al.* - Características Físicas e Reológicas de amostras de Atapulgitas de Guadalupe - PI. In: ENTMME, XIX, 2002, Recife. Anais do XIX ENTMME, Recife, 26 a 29 Nov 2002, v. 1, p.665-672.
- GRIM, R. E., *Clay Mineralogy*. New York : McGraw-Hill. 1968.
- HADEN Jr., W. L. e SCHWINT, I. A. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 59, N^o. 9, p. 58-69, Set 1967.
- MACKENZIE, R. C., *The Differential Thermal Investigation of Clays*. London : Miner. Soc., 1957.
- MIFSUD, A. *et al.* *Clay Minerals*. v. 13, p. 367-374. 1978.
- OLIVEIRA, C. H., *Caracterização Tecnológica de Atapulgitas do Piauí*. RJ: CETEM, 2003, (RI 2003-023-00).