

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ARGILA E DE ADITIVOS NAS PROPRIEDADES DE DISPERSÕES AQUOSAS

R. C. A. de Medeiros¹; L. V. Amorim²; L. N. L. Santana³
UFCG, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande - PB
nalealves@hotmail.com
^{1,3}UAEMa/PRH-25/CCT/UFCG, ²PRH-25/ANP/UFCG

RESUMO

Este trabalho objetiva avaliar a influência da concentração de argila e aditivos nas propriedades de dispersões aquosas. Para tanto, foram estudadas uma amostra de argila bentonítica da Paraíba, em quatro concentrações, uma combinação ternária de polímeros e uma amostra de lubrificante em três concentrações diferentes e determinados a viscosidade plástica, o limite de escoamento, o volume de filtrado e o coeficiente de lubricidade. Os resultados evidenciaram que: i) o aumento da concentração de argila aumenta a viscosidade plástica e o limite de escoamento e diminui o volume de filtrado das dispersões; ii) a presença dos polímeros altera as interações entre as partículas de argila e tem influência direta nas propriedades das dispersões, em especial no volume de filtrado; iii) o coeficiente de lubricidade das dispersões melhora de maneira significativa com adição do lubrificante e iv) a variação das concentrações de polímeros e lubrificantes não altera significativamente as propriedades das dispersões.

Palavras-chave: argilas, aditivos, propriedades.

INTRODUÇÃO

Argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade⁽¹⁾. O termo bentonita foi dado às argilas plásticas inicialmente encontradas na região de Fort Benton, Wyoming, EUA. Essas argilas apresentam a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade e são compostas, predominantemente, por argilominerais do grupo da esmectita, tal como a montmorilonita que pode apresentar-se dentre outras nas formas sódica e cálcica⁽²⁾.

As argilas bentônicas são constituídas por lamelas formadas por uma folha octaédrica de alumina (Al_2O_3), entre duas folhas tetraédricas de sílica (SiO_2). Nas

posições octaédricas os cátions podem ser Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , e na camada tetraédrica podem ocorrer substituições isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} ⁽¹⁾. Essas camadas estão desequilibradas eletricamente, e são equilibradas por cátions hidratados fixados às camadas, que por sua vez podem ser trocados por outros cátions ⁽³⁾.

Além de adsorverem cátions inorgânicos e água, as bentonitas podem também adsorver e/ou reagir com moléculas orgânicas em posições interlamelares. Essas moléculas podem ser derivadas, por exemplo, de aminas, proteínas e ácidos, que substituem os cátions trocáveis formando camadas mono ou dimolares ⁽³⁾.

De acordo com Amorim ⁽²⁾, Lagaly e Ziesmer citam que os principais usos de dispersões de bentonitas podem ser divididos em três categorias. Na primeira, estão incluídas as aplicações como areias de fundição, materiais de vedação em engenharia civil, pelletização de minério de ferro e em fluidos de perfuração de poços de petróleo, sendo estas as que apresentam maior consumo de bentonita. Na segunda, estão incluídas as aplicações com menor consumo de bentonita; tintas, adesivos (em materiais asfálticos e látex), usos farmacêuticos, cosméticos, como cargas e na purificação de águas. Na terceira, estão incluídas as novas tendências; nanocompósitos, engenharia de nanopartículas e heteroestruturas porosas.

As argilas bentoníticas sódicas destacam-se pela sua importância na indústria de exploração do petróleo como constituinte principal dos fluidos de perfuração hidroargilosos e tem como principal função viscosificar as dispersões ⁽⁴⁾.

Segundo Darley e Gray ⁽⁵⁾, as quantidades de argila adicionadas as dispersões variam de acordo com o tipo de formação a serem perfuradas. O estudo do teor de sólidos é de grande importância e de prática comum em campos de perfuração para avaliar o desempenho destes quando em serviço, servindo como guia para tratamentos de manutenção, indicando a necessidade ou não de diluição da dispersão ⁽⁶⁾.

Geralmente são utilizados aditivos em dispersões argilosas, com o intuito de melhorar as suas propriedades reológicas, de filtração e lubricidade. A escolha dos aditivos depende dos requisitos de cada operação de perfuração em particular. Economia, contaminação, disponibilidade de água de compensação, pressão, temperatura e muitos outros fatores são todos significativos para esta escolha.

Um dos aditivos mais utilizados em dispersões argilosas é a carboximetilcelulose (CMC), que pode agir aumentando a viscosidade ou reduzindo o filtrado, e a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PAM), que atua como inibidor

e encapsulador de argilas hidratáveis, mas não forma reboco, o que facilita a entrada de sólidos permeáveis na formação⁽⁷⁾. Além da CMC e da PAM, outros aditivos, como os lubrificantes são utilizados para melhorar a lubricidade das mesmas.

A lubricidade é um termo qualitativo que descreve a habilidade de um fluido em evitar a fricção e o desgaste entre superfícies em movimento relativo sob carga. Os lubrificantes são substâncias que colocadas entre duas superfícies formam uma película protetora que tem como função principal reduzir o atrito, o desgaste, auxiliar no controle da temperatura, proporcionando a limpeza do equipamento, protegendo contra a corrosão decorrente dos processos de oxidação, podendo também, ser agente de transmissão de força e movimento⁽⁸⁾.

Com isso, este trabalho objetiva avaliar a influência da concentração de argila e aditivos nas propriedades de dispersões aquosas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foram estudados os seguintes materiais:

- uma amostra de argila bentonítica sódica industrializada da Paraíba (Brasgel PA) nas concentrações de 2,0; 2,5; 3,0 e 4,86% em massa de argila;
- um composto polimérico formado a partir da combinação ternária dos polímeros carboximetilcelulose de alta viscosidade, carboximetilcelulose de baixa viscosidade e poliacrilamida parcialmente hidrolisada, na concentração de 0,08%.
- um agente lubrificante, nas concentrações 1,0, 1,5 e 2,0%.

Com estes materiais foram estudadas sete dispersões aquosas, denominadas de D1, D2, D3, D4, D5, D6 e D7, cujas composições estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composições das dispersões estudadas

COMPONENTES	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
Água (mL)	500	500	500	500	500	500	500
Argila (%)	2,0	2,5	3,0	4,86	2,5	2,5	2,5
Composto Polimérico (%)	-	-	-	-	0,08	0,08	0,08
Lubrificante (%)	-	-	-	-	1,0	1,5	2,0

Métodos

Preparação das dispersões

Para a preparação das dispersões, a argila foi misturada a 500mL de água deionizada, agitando a uma velocidade de 17.000rpm durante 20min, em um agitador mecânico da marca Hamilton Beach, modelo 936. A seguir, a dispersão permaneceu em repouso durante 24h em recipiente fechado. Para as dispersões aditivadas com polímeros e lubrificante, a argila foi misturada manualmente com o polímero em pó e, em seguida, essa mistura foi adicionada a 500mL de água deionizada. Após agitação, a dispersão permaneceu em repouso durante 24h e, após esse período, foi adicionado o lubrificante sob agitação constante no mesmo agitador mecânico a uma velocidade de 17.000rpm durante 1min. As dispersões argilosas foram preparadas com base na norma N-2605⁽⁹⁾.

Estudo reológico das dispersões

Após repouso de 24h, as dispersões foram agitadas durante 5min em um agitador mecânico Hamilton Beach, modelo 936, na velocidade de 17.000rpm. Após a agitação, as dispersões foram transferidas para o recipiente do viscosímetro Fann modelo 35 A. O viscosímetro foi acionado na velocidade de 600rpm durante 2min e efetuada a leitura. Logo após, a velocidade foi mudada para 300rpm, efetuando a leitura após 15s.

Com os dados das leituras obtidas no viscosímetro, calculou-se a viscosidade plástica (VP) e o limite de escoamento (LE) segundo a norma N-2605⁽⁹⁾, utilizando as equações abaixo.

- Viscosidade plástica (VP):

$$VP = L_{600} - L_{300} \text{ (cP)} \quad (A)$$

- Limite de escoamento (LE):

$$LE = L_{300} - VP \text{ (N/m}^2\text{)} \quad (B)$$

Lubricidade das dispersões

O coeficiente de lubricidade das dispersões foi determinado em lubricímetro OFITE (*EP-Lubricity Tester*). Agitou-se a dispersão por 5min em um agitador

mecânico Hamilton Beach, modelo 936, na velocidade de 17.000rpm. Em seguida, a mesma foi transferida para o recipiente do equipamento, com torque inicial zero e uma velocidade de 60rpm; aplicou-se lentamente uma força de 150in/lb (equivalente a uma pressão de 34.500 a 69.000kPa) durante 5min, efetuando-se a leitura do torque exercido pela dispersão. Com a leitura obtida pelo torque da água, calculou-se o fator de correção (FC), de acordo com a equação (C) e o coeficiente de lubricidade de acordo com a equação (D).

- Fator de Correção:

$$FC = \frac{34,0}{\text{Leitura}_{\text{água}}} \quad (C)$$

- Coeficiente de lubricidade

$$CL = \frac{FC \cdot \text{Leitura}_{\text{obtida}}}{100} \quad (D)$$

Volume de filtrado

Para a determinação do volume de filtrado, as dispersões foram agitadas durante 1min, em um agitador mecânico Hamilton Beach, modelo 936, na velocidade de 17.000rpm. Em seguida, foi transferida para o recipiente do filtro-prensa API, com aplicação de uma pressão da ordem de 7,0kgf/cm² (100psi). Após 30min, o filtrado foi lido e obteve-se a medida do volume do filtrado, expresso em mL.

Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Quando um dos valores obtidos diferia da média de 10 %, esse era automaticamente eliminado e o ensaio repetido.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados das propriedades reológicas (viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (LE)) e de filtração (volume do filtrado (VF)), das dispersões D1, D2, D3 e D4.

Segundo Lummus e Azar⁽¹⁰⁾, as dispersões à base de água e bentonita podem ser descritas como plásticos de Bingham, e suas propriedades reológicas são definidas através dos parâmetros de viscosidade plástica e limite de escoamento.

A viscosidade plástica é descrita como a resistência ao escoamento promovida pelo atrito entra as partículas dispersas e entre as moléculas do líquido dispersante,

que apresenta um comportamento semelhante aos fluidos newtonianos. Essa viscosidade plástica depende da concentração de sólidos na dispersão⁽¹¹⁾.

Tabela 2: Propriedades reológicas, de filtração e lubricidade das dispersões sem aditivação

DISPERSÕES	VP (cP)	LE (N/m ²)	VF (mL)	CL
D1	2,0	1,0	27,6	0,40
D2	3,0	3,0	26,0	0,38
D3	4,0	6,0	23,2	0,42
D4	4,0	32,0	17,0	0,40
Especificações da PETROBRAS ⁽¹²⁾	≥ 4,0	< 1,5 x VP	< 18,0	NE

Sendo assim, observou-se na Tabela 1 que houve um pequeno aumento da VP com o aumento da concentração de argila, e apenas as dispersões preparadas com as concentrações 3,0 e 4,86% de argila apresentou VP de acordo com especificações da PETROBRAS⁽¹²⁾, que qualifica a bentonita para aplicações em fluidos de perfuração á base de água doce.

O LE apresentou um aumento bastante significativo com o aumento da concentração de argila, variando de 1,0N/m² (para as dispersões D1) a 32,0N/m² (para as dispersões D4). Segundo Machado⁽¹¹⁾, o LE está relacionado com as forças de atração entre as partículas dispersas. Quanto maiores às forças eletrostáticas de interação entre as partículas dispersas, maior será o limite de escoamento.

Desta forma, é possível definir o limite de escoamento como sendo a força mínima necessária para iniciar o escoamento de um fluido, ou seja, para romper as interações eletrostáticas. Ele depende das propriedades das superfícies dos sólidos nos fluidos, da concentração dos sólidos em termos de volume, como também do ambiente elétrico desses sólidos.

Observou-se ainda que os resultados de volume de filtrado (Tabela 1) reduziram à medida que aumentou a concentração de argila. Isto se deve a uma maior interação elétrica e de massa entre as partículas. Essas interações, por sua vez, promovem a formação de reticulados mais ou menos rígidos, que retêm as moléculas de água diminuindo assim a quantidade de água livre no sistema, reduzindo, conseqüentemente, o volume de filtrado.

Comportamento semelhante foi observado por Amorim et al.⁽⁶⁾ quando do estudo da influência da concentração de argila nas propriedades reológicas de fluidos base água. Nesse trabalho, os autores estudaram concentrações entre 3,0 e 8,0%, além da influência da velocidade e tempo de agitação utilizada durante o preparo dos fluidos.

Em relação ao CL foi possível observar que os valores variaram entre 0,38 para as dispersões D2 (2,5% de argila) e 0,42 para as dispersões D3 (3,0 % de argila). De acordo com esses resultados, ficou evidenciado que o CL não apresenta variações significativas com o aumento da concentração de argila bentonítica utilizada. Esses valores são próximos ao CL (0,44) de fluidos preparados com 4,3% de bentonita, divulgados por Darley e Gray⁽⁵⁾.

Desta forma, fica evidente que o CL independe da concentração de bentonita na dispersão.

Para as dispersões D5, D6 e D7 foi utilizada apenas a concentração de 2,5% de argila, visando a aditivação com polímeros e lubrificantes, com o intuito de melhorar as propriedades reológicas, de filtração e lubricidade.

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados das propriedades reológicas (viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (LE)) e de filtração (volume do filtrado (VF)), das dispersões D5, D6 e D7.

Tabela 3: Propriedades reológicas, de filtração e lubricidade das dispersões após aditivação

DISPERSÕES	VP (cP)	LE (N/m ²)	VF (mL)	CL
D2	3,0	3,0	26,0	0,38
D5	13,0	17,0	15,5	0,06
D6	14,5	15,0	14,9	0,07
D7	14,0	17,5	14,5	0,10
Especificações da PETROBRAS⁽¹²⁾	≥ 4,0	< 1,5 x VP	< 18,0	NE

Observou-se, na Tabela 3, que os valores de VP e LE foram superiores e satisfatórios quando comparados com a dispersão sem aditivação (D2), o que confirma a ação dos polímeros, que apresentam um elevado poder viscosificante. A VP variou de 3,0cP (dispersão D2, antes da aditivação) para 14,5cP (dispersão D6, após aditivação).

O comportamento destas dispersões está de acordo com o esperado, pois, a presença de CMC de alta viscosidade (CMC AV) e poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PAM), tende a aumentar a viscosidade⁽¹³⁾.

O aumento da viscosidade em dispersões argilosas contendo CMC AV, deve-se a extensão da cadeia polimérica, promovida pela repulsão eletrostática, causada pelos ânions carboxilatos presentes na molécula de CMC, favorecida pela hidratação da cadeia polimérica em meio aquoso⁽¹⁴⁾. Quando em meio aquoso, as moléculas de água solvatam a cadeia da CMC, promovendo a dissociação dos íons COO^- e Na^+ .

Assim como o CMC AV, a PAM é um polímero iônico que interage com as partículas de argila, o que, conseqüentemente, aumenta a viscosidade. Por ser aniônico, o comportamento desse polímero em solução pode ser modificado em água dura (água com alto teor de carbonato de cálcio) e pela interação com superfícies catiônicas, como as encontradas nas partículas de argila⁽⁷⁾.

Segundo Machado⁽¹¹⁾, os sistemas com argilas e polímeros, apresentam uma alta tendência à interação eletrostática e/ou esteárica. Em repouso, esses materiais mantêm certa ordem interna irregular, caracterizados, portanto, por uma alta resistência interna contra o fluxo, isto é, a sua alta viscosidade.

Os altos valores do limite de escoamento das dispersões estudadas após a adição de polímeros devem-se à expansão da cadeia polimérica durante a sua hidratação que, por sua vez, adquirem uma configuração alongada e elevam a viscosidade, visto que o LE depende da VP que é uma medida de fricção resultante do choque das partículas entre si⁽⁷⁾.

Após aditivção, as dispersões apresentaram valores de VF inferiores a 18,0mL, considerados adequado. Isto se deve a utilização da CMC BV, que possui cadeias poliméricas curtas e, assim, age como redutor de filtrado. Além da atuação do composto polimérico, há a presença da bentonita que auxilia na viscosidade e no filtrado, isto porque ambos se hidratam e, conseqüentemente, resultam em menor quantidade de água livre. De maneira pontual, a dispersão D5 apresentou VF de 15,5mL e a dispersão D7, VF de 14,5 mL.

A avaliação dos valores de CL apresentados na Tabela 3 mostra que a adição de 1,0% de lubrificante nas dispersões D5, D6 e D7, ocasiona uma redução acentuada de 0,38, para as dispersões sem lubrificante (D2), para valores próximos

a 0,06 (D5). Observou-se ainda que o aumento no teor de lubrificante não conduz a menores valores de CL.

Este resultado justifica-se pelo fato de que o lubrificante é um éster ácido de cadeia curta e etanol, insolúvel em água e não possui cargas, os quais interferem, embora de maneira discreta, na sua capacidade de lubrificação.

Os resultados apresentados evidenciaram que as dispersões estudadas alcançam valores de CL inferiores e, portanto, melhores que os fluidos base óleo (CL de 0,15), citadas por Darley e Gray⁽⁵⁾ e também melhores que os fluidos desenvolvidos por Tehrani et al.⁽¹³⁾, cuja composição apresenta uma variedade de polímeros e 3% de lubrificante.

CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados, conclui-se que: o aumento da concentração de argila aumenta a viscosidade plástica e o limite de escoamento e, diminui o volume de filtrado das dispersões; a presença dos polímeros altera as interações entre as partículas de argila e tem influência direta nas propriedades das dispersões, em especial no volume de filtrado; o coeficiente de lubricidade das dispersões melhora de maneira significativa com adição do lubrificante e a variação das concentrações de polímeros e lubrificantes não altera significativamente as propriedades das dispersões.

AGRADECIMENTOS

À Agência Nacional do Petróleo - ANP, ao PRH-25, à FINEP, ao CTBRASIL, ao CTPETRO, ao CNPq (Processo N°010592/2006-2) pelo apoio financeiro, à Empresa Bentonit União Nordeste Ltda – BUN pelo fornecimento da argila bentonítica, à Empresa System Mud Indústria e Comércio Ltda., pelo fornecimento dos lubrificantes e da PAM, à Empresa Denver-Cotia Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda., pelo fornecimento dos CMCs e ao LABDES pelo uso de suas instalações físicas.

REFERÊNCIAS

(1) SANTOS, P. S., ***Ciência e Tecnologia de Argilas***, vol.2, Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1992.

- (2) AMORIM, L. V.; FARIAS, K. V.; VIANA, J. D.; BARBOSA, M. I. R.; PEREIRA, E.; FRANÇA, K. B.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. Fluidos de perfuração à base de água. Parte I: Efeitos de aditivações poliméricas nas propriedades reológicas. **Revista Cerâmica**, v.51, p. 128-138, 2005.
- (3) MARTINS, A. B., **Obtenção de Argilas Organofílicas Purificadas Para Uso em Fluidos de Perfuração Base Óleo**, Relatório nº3, ANP, PRH-25, UFCG, Fevereiro de 2007.
- (4) MEDEIROS, R. C. A., AMORIM, L. V., SANTANA, L. N. L., Influência da Concentração de Argila na Lubricidade de Fluidos de Perfuração Base Água, **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Recife, PE, 2008.
- (5) DARLEY, H.C.H, GRAY, G.R. **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**. Fifth Edition, Gulf Publishing Company, 1988.
- (6) AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; SILVA, F. L. H.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. Estudo reológico de fluidos de perfuração à base de água: Influência do teor de sólidos, velocidade e tempo de agitação, **In Águas Subterrâneas**, v. 19, n.1, p. 75-85, 2005.
- (7) BARBOSA, M. I. R., **Bentonitas Aditivadas com Polímeros para Aplicação em Fluidos de Perfuração**. Dissertação de Mestrado, CCT, UFCG, Campina Grande – PB, Setembro de 2006.
- (8) GOMES, H.O., FILHO, J.F.O., Metodologia de Avaliação da Lubricidade de Óleo Diesel, **in Encontro para a Qualidade de Laboratórios**, São Paulo, junho de 2005.
- (9) PETROBRAS, Argila Aditivada para Fluido de Perfuração à Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo, **Método**, N -2605 (1998a).
- (10) LUMMUS, J.L, AZAR, J.J., **Drillings Fluids Optimization A Pratical Field Approach**, PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1986.
- (11) MACHADO, J. C. V. **Reologia e Escoamento de Fluidos**. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2002.
- (12) PETROBRAS, Argila Aditivada para Fluido de Perfuração à Base de Água na Exploração e Produção de Petróleo, **Especificação**, N -2604 (1998b).
- (13) TEHRANI, M. A., POPPLESTONE, A., SWACO, M-I., GUARNERI, A., CARMINATI, S. Water-Based Drilling Fluid for HP/HT Applications, Society of Petroleum Engineers, **SPE 105485**, 2007.
- (14) BREMILLER, J. N., Carbohidratos, in: KIRK, R. E. e OTHMER, D. F.,

Encyclopedia of chemical technology, vol. 4, 4^o ed., NEW YORK. John Wiley & Sons, Inc., 1992, 911 – 948

EVALUATION OF THE CONCENTRATION OF CLAY AND ADDITIVE IN THE PROPERTIES OF WATERY DISPERSIONS

ABSTRACT

This aim of this work is to evaluate the influence of the concentration of clay and additives on the properties of watery dispersions. Thus, we studied a sample of bentonite clay from Paraíba in four concentrations, a ternary combination of polymers and a sample of lubricant in three concentrations different, and determined the plastic viscosity, the yeld limit, the filtrate volume and the lubricity coefficient. The results showed that: i) the increasing of the clay concentration increases the plastic viscosity and the yeld limit and reduce the filtrate volume of the dispersions; ii) the polymers change the interactions between the particles of clay and have direct influence on the properties of dispersion, especially in the filtrate volume; iii) the lubricity coefficient of dispersions improvements in significant way with the addition of lubricant and iv) the variation of the concentrations of polymers and lubricants does not change significantly the properties of the dispersions.

Key-words: clay, additives, properties