

ORGANOFILIZAÇÃO DE UMA ARGILA ESMECTÍTICA DO MUNICÍPIO DE PEDRA LAVRADA, PB, ATRAVÉS DE TENSOATIVO NÃO IÔNICO

I. A. da Silva^{a1}, M. A. F. Cardoso^a, J. M. R. Figueirêdo^a, C. D. Silva^a,
H. S. Ferreira^b, G. A. Neves^a, H. C. Ferreira^a

^aUnidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UAEMa/CCT/UFCG, Rua Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande, PB, 58.109-900

^bDEMAT/CT/UFPB, Campus Universitário, João Pessoa, PB

¹isabelle_albuquerquecg@hotmail.com

RESUMO

A indústria do petróleo vem investindo há muitos anos na utilização de argilas esmectíticas como agente dispersante na composição de fluidos de perfuração de poços de petróleo base água e base óleo. O Estado da Paraíba é um dos maiores produtores dessas argilas e recentemente foram descobertos novos depósitos nas regiões de Cubati e Pedra Lavrada, criando uma grande expectativa de ampliação da produção mineral na região. O objetivo desse trabalho é a organofilização de uma argila esmectítica do Município de Pedra Lavrada, PB, através da adição de tensoativo não iônico. Após a organofilização a argila foi caracterizada por difração de raios X e inchamento de Foster, visando à escolha do tensoativo mais adequados ao meio líquido orgânico dispersante diesel. Os resultados evidenciaram que incorporação de tensoativo utilizado na argila aumentaram significativamente o espaçamento interlamelar, e que as dispersões apresentaram propriedades reológicas dentro das especificações da Petrobrás, para uso de argilas organofílicas em fluidos de perfuração em base não aquosa.

Palavras-chave: Argilas esmectíticas, fluidos de perfuração, organofilização.

INTRODUÇÃO

As argilas bentoníticas são extremamente versáteis e apresentam uma extensa gama de usos industriais, sendo também utilizadas há muitos anos como agente disperso na composição de fluidos de perfuração de poços de petróleo e água desempenhando diversas funções durante todo o processo. Segundo a literatura, essas argilas podem ser consideradas como qualquer argila pertencente ao grupo das esmectitas, onde o argilomineral montmorilonita predomina em sua composição e apresentam propriedades similares às bentonitas clássicas^(1,2,3). O grupo das esmectitas, o qual este argilomineral faz parte, é uma família de argilas com propriedades semelhantes. As argilas bentoníticas provenientes desse grupo podem

ser cálcicas ou sódicas, e apresentam uma característica física muito particular: expande várias vezes o seu volume quando em contato com água, formando géis tixotrópicos⁽⁴⁾.

O Estado da Paraíba é um dos maiores produtores, onde atuam nessa área cerca de nove empresas, que estão concentradas no município de Boa Vista. Entretanto, recentemente foram descobertos novos depósitos na região de Cubati e Pedra Lavrada, criando uma grande expectativa de ampliação da produção mineral na região⁽⁵⁾. Há o interesse na descoberta de novas jazidas, pois o processo de exploração das reservas de Boa Vista tem se tornado tão intenso, devido ao processo de industrialização, que as variedades de melhor qualidade já foram extraídas e atualmente não são mais encontradas^(6,7). Devido ao fato da Petrobras utilizar argilas organofílicas importadas na formulação dos fluidos base orgânica, existe essa necessidade de produtores nacionais de argilas organofílicas para haver a substituição de produtos importados por produtos nacionais, possibilitando essa produção por empresas nacionais e com isso grandes efeitos sociais^(8,9).

A modificação superficial confere à bentonita propriedades organofílicas que agregam valor ao produto e ampliam as suas possibilidades de aplicação industrial⁽¹⁰⁾. As argilas organofílicas consistem em argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre camadas estruturais e/ou adsorvidas à sua superfície; essa modificação orgânica torna as superfícies da argila hidrofóbica, alterando seu estado normal hidrofílico. Esse tratamento é tradicionalmente realizado com tensoativos iônicos, porém, a substituição destes pelos tensoativos não iônicos está ocorrendo devido a sua maior estabilidade térmica e maior resistência a degradabilidade. Nos tensoativos iônicos há a substituição do íon Na^+ na estrutura do argilomineral, enquanto que no caso dos tensoativos não iônicos, predominam os mecanismos de adsorção^(1,11,12). Assim, as argilas organofílicas passam a ser dispersas somente em meios orgânicos, não interagindo com água, podendo ser utilizada como componente mineral nos fluidos de perfuração base orgânica⁽¹³⁾.

Uma nova geração de fluidos de perfuração vem sendo desenvolvida, são os chamados fluidos sintéticos, definidos como fluidos cuja fase líquida contínua é um líquido sintético. Os fluidos sintéticos podem desempenhar as mesmas funções dos fluidos à base de óleo, bem como serem utilizados em situações nas quais os fluidos à base de água sofrem limitações^(6,14,15).

Estudos recentes mostraram que é possível desenvolver em laboratório uma sistemática para a obtenção de argilas organofílicas com meios dispersantes orgânicos, que satisfaçam as especificações vigentes impostas pela Petrobras para fluidos de perfuração de poços de petróleo. Esta nova sistemática usa uma variante do tradicional inchamento de Foster⁽¹⁶⁾, que visa determinar a compatibilidade das argilas organofílicas com os meios dispersantes orgânicos aprimorando o processo de organofilização.

O objetivo desse trabalho é a organofilização de uma argila esmectítica do Município de Pedra Lavrada, PB, através da adição de tensoativo não iônico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para esse estudo, foi utilizada a Argila Clara, proveniente de jazidas localizadas no município de Pedra Lavrada – PB.

Os tensoativos não iônicos utilizados foram a Ultramina 20 (Amina Etoxilada TA20®, com 100% de matéria ativa) e a Ultramina 50 (Amina Etoxilada TA50®, com 100% de matéria ativa), gentilmente cedidas pelo fabricante OXITENO INDÚSTRIA E COMÉRCIO, localizada em São Paulo - SP – Brasil.

O meio líquido orgânico dispersante utilizado foi óleo diesel tipo D, produzido especialmente para a utilização em motores de embarcações marítimas que se apresenta com cadeia carbônica de 6 a 30 átomos sendo composto por hidrocarbonetos parafínicos, oleofínicos e aromáticos.

Métodos

A amostra foi seca em temperatura ambiente por um período de aproximadamente quatro dias. Em seguida foi beneficiada em um moinho de bolas, com revestimento interno de material cerâmico de elevada dureza, para cominuição. Após a cominuição, o material foi passado em peneira ABNT Nº 200 (0,074mm) utilizando um peneirador elétrico modelo I-3007, marca Pavitest. Em seguida a argila foi organofilizada, onde a concentração de tensoativo utilizado na organofilização foi de 20% e de 30%, sendo traduzidas em gramas em 30g e 45g, respectivamente. As amostras foram então novamente beneficiadas e peneirada em peneira ABNT nº 200

(0,074mm) para sua caracterização física e mineralógica. A caracterização da argila organofílica foi realizada através das seguintes técnicas: Difração de Raios X (DRX), equipamento Modelo XRD-6000, Marca Shimadzu, com radiação $K\alpha$ do Cu (40kV/30mA), velocidade do goniômetro de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$ e Inchantamento de Foster⁽¹⁵⁾, visando determinar a afinidade química entre os tensoativos e o meio líquido orgânico dispersante diesel.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas de raios x da argila Clara natural e com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50, a 20% em (a) e a 30% em (b).

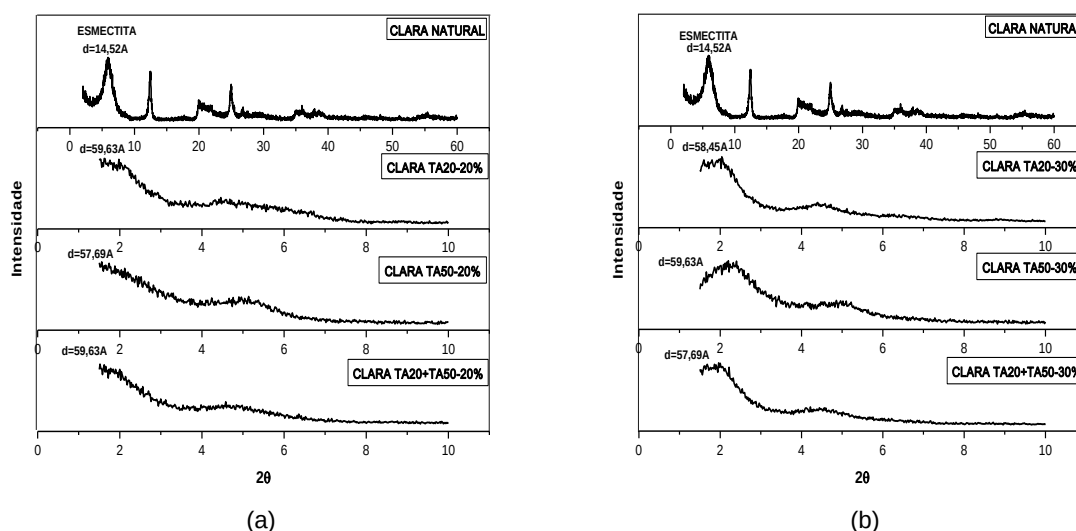


Figura 1: Difratogramas da argila Clara natural e com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50, a 20% em (a) e a 30% em (b).

Analisando os difratogramas da Figura 1 (a) e (b), observou-se que a distância interplanar basal da argila Clara natural foi de $(14,52\text{\AA})$. Para a argila incorporada com os tensoativos utilizados e a mistura dos mesmos, os valores das distâncias interplanares basais aumentaram, sendo o valor máximo de $(59,63\text{\AA})$ para a argila com os tensoativos TA20 e TA20+TA50 a 20% em (a), como também para a argila com o tensoativo TA50 a 30% em (b); mostrando-se em todos os casos, eficácia no processo de intercalação dos tensoativos mencionados na argila, aumentando de forma notável a distância interplanar basal.

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados do inchamento de Foster da argila Clara organofilizadas, usando o diesel como meio líquido orgânico dispersante.

Tabela 1: Inchamento de Foster da argila Clara organofilizada, usando o diesel como meio líquido orgânico dispersante.

Amostra	Inchamento (mL) em 24h sem agitação	Inchamento (mL) em 24h com agitação
CLARA-TA20-20%	3,0	4,0
CLARA-TA20-30%	4,0	5,0
CLARA-TA50-20%	3,0	4,0
CLARA-TA50-30%	5,0	6,0
CLARA-TA20+TA50-20%	4,0	5,0
CLARA-TA20+TA50-30%	7,0	10,0

Analisando os valores da Tabela 1 para Inchamento de Foster da argila Clara organofilizada com os tensoativos TA20, TA50 e TA20+TA50 a 20% e 30%, usando o diesel como meio líquido orgânico dispersante, verificou-se que em nenhuma delas foram observados valores iguais ou inferiores a 2mL/g indicando “não inchamento”; a maior parte das amostras organofilizadas em estudo apresentaram valores entre 3 e 5 mL/g indicando um “inchamento baixo”, que corresponde a pouca ou nenhuma afinidade química entre os tensoativos e o meio dispersante orgânico óleo diesel; uma maior afinidade química entre os tensoativos e o óleo diesel foram encontradas para a amostra organofilizada CLARA-TA50-30%, apresentando valor entre de 6 a 8mL/g que indicam “inchamento médio”; no entanto a amostra organofilizada CLARA-TA20+TA50-30%, apresentou a maior afinidade química entre os tensoativos e o meio dispersante orgânico óleo diesel, com valor acima de 8mL/g que indicam “inchamento alto”. Em uma análise conjunta, as amostras organofilizadas com os tensoativos não iônicos na concentração de 30% apresentaram resultados relativamente maiores de inchamento de Foster, provavelmente por terem alcançado maiores teores de tensoativos incorporados e uma melhor afinidade química entre os tensoativos das argilas organofílicas nessa concentração e o meio dispersante orgânico óleo diesel.

Na Tabela 2, estão apresentados os resultados de viscosidade aparente (VA) e viscosidade plástica (VP) da argila Clara organofilizada com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50, a 20% e a 30%, usando o diesel como meio líquido orgânico dispersante.

Tabela 2: Viscosidade aparente (VA) e viscosidade plástica (VP) da argila Clara organofilizada, usando o diesel como meio líquido orgânico dispersante.

Amostras	Quant. da argila (g)	VA (cP)	VP (cP)
CLARA-TA20-20%	2,4	6,5	7,0
	6,0	6,5	7,0
	9,6	7,0	7,0
	13,2	7,5	8,0
CLARA-TA20-30%	2,4	6,5	7,0
	6,0	7,0	6,0
	9,6	10,0	9,0
	13,2	13,0	12,0
CLARA-TA50-20%	2,4	6,0	7,0
	6,0	6,5	7,0
	9,6	7,0	8,0
	13,2	8,0	7,0
CLARA-TA50-30%	2,4	6,0	7,0
	6,0	7,5	7,0
	9,6	10,0	9,0
	13,2	14,0	13,0
CLARA-TA20+TA50-20%	2,4	6,0	6,0
	6,0	6,0	7,0
	9,6	6,5	6,0
	13,2	7,5	7,0
CLARA-TA20+TA50-30%	2,4	6,0	7,0
	6,0	9,0	9,0
	9,6	11,5	10,0
	13,2	16,5	17,0

Analisando os valores da Tabela 2 para a argila Clara organofilizada com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50, a 20% e a 30%, usando o diesel como meio líquido orgânico dispersante, verificou-se que os melhores resultados foram encontrados para a argila Clara incorporada com os tensoativos TA20+TA50 a 30%, com valores máximos de viscosidades aparente e plástica de 16,5cP e 17cP, respectivamente. Os demais resultados mostraram-se satisfatórios em alguns dos teores propostos, mas não no conjunto dos teores (2,4g, 6,0g, 9,6g e 13,2g) como para a amostra mencionada anteriormente e como determina a especificação proposta pela Petrobrás. Comparando esses valores com as especificações da Petrobrás⁽¹⁶⁾ verificou-se que a argila organofílica Clara incorporada com o

tensoativo TA20+TA50 a 30% se encontrou de acordo com as especificações estabelecidas pela Petrobras N-2258⁽¹⁷⁾ e N-2259⁽¹⁶⁾.

CONCLUSÕES

Com o objetivo de desenvolver a organofilização de uma argila esmectítica do Município de Pedra Lavrada, PB, através da adição de tensoativo não iônico, podemos concluir que:

- A argila estudada apresentou na sua composição mineralógica argilominerais do grupo da esmectita, com a presença de minerais acessórios, principalmente na forma de quartzo, podendo ser denominada de bentonita;
- Com as análises de difração de raios X (DRX), observou-se que os tensoativos estudados mostraram eficácia no processo de incorporação na argila, aumentando de forma notável a distancia interplanar basal;
- O inchamento de Foster no meio orgânico diesel evidenciou a maior afinidade com a argila Clara e as misturas de tensoativos TA20+TA50 a 30%, indicando um inchamento alto;
- Nos ensaios de viscosidade dos fluidos não aquosos a Clara, com as misturas de tensoativos TA20+TA50 a 30%, conduziu a uma reologia de acordo com as normas da Petrobras N-2258 (PETROBRAS, 1997B) e N-2259 (PETROBRAS, 1997A); as demais amostras da argila obtiveram resultados satisfatórios em alguns dos teores propostos, mas não no conjunto dos teores;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)**, p. 26 a 35, vol. 3, nº 2, 2008.
- [2] CAENN, R., CHILLINGAR, G. V. **Drilling fluids: state of the art**, Journal of Petroleum Science and Engineering 14, pg. 221 e 230, 1996.88633415
- [3] SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas**. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1992.
- [4] SOUZA SANTOS, P., **Ciência e tecnologia de argilas**, Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1989.
- [5] BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B.; TIMÓTEO, D. M. O.; TONNESEN, D. A.; Peçanha, E. R. **Caracterização mineralógica e estudos de beneficiamento da bentonita de Pedra Lavrada – PB**. ANAIS DO II SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE. Campina Grande - PB, 2010, Paraíba, Brasil.
- [6] CAMPOS, L. F. A. **Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo**, Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Engenharia de Processos/CCT/UFCG, 2007.
- [7] OLIVEIRA, M. L., **Bentonita**. www.dnpm.org.br, Dezembro de 2004, Acesso em: 12 de julho, 2011.
- [8] FERREIRA, H. S. **Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo**, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Novembro de 2005.
- [9] FERREIRA, H. S. **Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos**, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Novembro de 2009.
- [10] BALTAR, C. A. M., SAMPAIO, J. A., OLIVEIRA, G. A. R., **Estudo das condições para a modificação superficial de uma bentonita**. ANAIS DO II SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE. Campina Grande – PB, 2010, Paraíba, Brasil.

- [11] SHEN, 200 SHEN,Y. H. **Preparations of Organobentonite Using Nonionic Surfactants**.*Chemosphere* 44, pp. 989-995,2001.
- [12] SHEN,Y. H. *et al.* **Determination of the Surface Area of Smectite in Water by Ethylene Oxide Chain Adsorption**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, pp. 443-447, 2005.
- [13] AMORIM, L. V. **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo**, Tese de Doutorado apresentada no Curso de Engenharia de Processos/CCT/UFCG, Dezembro de 2003.
- [14] BURKE, C., VEIL, J., **Synthetic-based drilling fluids have many environmental pluses**, *Oil & Gas Journal*. 93(48), p. 59-64, (1995).
- [15] FOSTER, M. D. **Geochemical studies of clay minerals. (II) Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite**. *Amer. Miner.* 38, 994, 1953.
- [16] PETROBRAS, **Ensaio de argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo**, N-2259, 1997A.
- [17] PETROBRAS, **Argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo**, N-2258, 1997B.

NONIONIC SURFACTANT ORGANOCCLAY OBTAINING FROM PEDRA LAVRADA DISTRICT CLAY, PB, BRAZIL

The oil industry has invested for many years in the use of smectite clay as a dispersing agent in the composition of drilling fluids for oil wells water based and oil based. The State of Paraíba is one of the largest producers of clays and recently discovered new deposits in the regions of Cubati and Stone Transcribed by creating a great expectation of the expansion of mineral production in the region. The aim of this work is a smectite clays organophilization of the city of Stone drafted, with the addition of nonionic surfactant. After organophilization clay was characterized by X-ray diffraction and Foster swelling in order to choose the most suitable surfactant through the organic liquid dispersant diesel. The results showed that incorporation of surfactant used in the clay interlayer spacing increased significantly, and that the dispersions showed rheological properties within the specifications of Petrobras, for use of organophilic clays in drilling fluids in nonionic base.

Keywords: smectite clays, drilling fluids, organophilization.