

ESTUDO DAS VARIÁVEIS NO PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍTIAS DE CUBATI-PB COM TENSOATIVOS IÔNICOS

C.D. da Silva⁽¹⁾, R.C.O. Lima⁽¹⁾, J.M.R.Costa.⁽¹⁾, I.A.Silva, E.⁽¹⁾, G.A.Neves⁽¹⁾,
H.C.Ferreira⁽¹⁾.

(1) Universidade Federal de Campina Grande

R. Maria Vieira César, 470, Ap.101, Jardim Tavares CEP: 58402037

carlinha_dantas@yahoo.com.br

RESUMO

As argilas organofílicas são utilizadas como agente disperso na composição em fluidos de perfuração de petróleo, desempenhando papéis importantes durante a perfuração. Este trabalho visa o desenvolvimento de diversas variedades de esmectitas de Cubati-PB para uso em fluidos de perfuração de petróleo com o uso do tensoativo iônico Praepagem WB. Foram utilizados os seguintes materiais: bentonitas naturais Cinza e Verde Superior, do município de Cubati-PB e sais quaternários de amônio: Praepagen WB® com 45% de matéria ativa. As argilas organofílicas foram caracterizadas por análise granulométrica por difração à laser, composição química por fluorescência de raios-X, análise termogravimétrica, análise termodiferencial e difração de raios-X. De maneira global verificou-se que as argilas apresentam difratogramas e comportamento térmico típicos das argilas bentoníticas. Os resultados mostraram que a argila utilizada tem potencial para aplicação no processo de organofilização e, com relação as variáveis de processo foi observado que elas não alteram o processo de organofilização.

Palavras-chave: argilas organofílicas, variáveis de processo e caracterização.

INTRODUÇÃO

Nas bentonitas, devido às substituições de Si^{4+} por Al^{3+} dentro da camada tetraédrica ou de Mg^{2+} por Al^{3+} , há um carregamento superficial negativo e esse desequilíbrio de cargas é neutralizado por adsorção de cátions trocáveis (Na^+ , Ca^{2+}) atraídos à superfície do mineral. Decorrente de Na^+ e Ca^{2+} serem hidratados na presença de água, a superfície da argila é hidrofílica, tornando essas argilas ineficazes para compostos orgânicos (1).

As argilas organofílicas têm sido obtidas a partir da adição de sais quaternários de amônio (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia) em dispersões aquosas de argilas bentonitas sódicas. Nessas dispersões aquosas as partículas elementares ou lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas. Dessa forma, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions da argila sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica. Essa troca é importante não só para igualar a polaridade da superfície da argila com a polaridade do polímero, mas também para aumentar as distâncias entre as camadas (espaçamento basal). Na montmorilonita, ocorre aumento da distância entre as camadas de 0,98 para 1,2 a 2,5 nm – conforme o comprimento da cadeia do sal quaternário de amônio (2).

O cátion orgânico mais utilizado é o sal de amônio quaternário, dada a variabilidade dos possíveis radicais ligados ao nitrogênio, pode-se obter um grande número de sais quaternários de amônio e sua solubilidade em água ou sua maior reatividade dependerá da polaridade desses substituintes, por exemplo, sais de amônio que contêm hidrogênios livres tem reatividade superior aquelas que não contêm surfactantes que contenham duas cadeias alquílicas longas são mais solúveis em solventes orgânicos apolares (3).

É fundamental compreender como e quanto as variáveis de processo, tais como presença ou não de defloculante, temperatura de dispersão, velocidade de agitação, tempo e temperatura de cura antes e após a organofilização podem afetar a dispersão pois, essas mudanças em sua morfologia podem resultar em modificações significativas desses materiais.

Até a década de 60, o Brasil importava toda a bentonita utilizada em fluidos de perfuração. Hoje, as jazidas de Boa Vista, PB, tornam o país praticamente auto-suficiente em argilas bentoníticas, sendo responsáveis por 88% de toda a produção de bentonita bruta beneficiada do Brasil. Atualmente, muitas das variedades encontram-se esgotadas e outras começando a rarear, a exemplo da argila denominada localmente por Chocolate, considerada como de boa qualidade para uso em fluidos de perfuração. (4).

Este trabalho tem como objetivo principal fazer um estudo das variáveis no processo de organofilização a partir das diversas variedades de esmectitas de Cubati-PB com o objetivo de descobrir fontes alternativas ao processo de organofilização visando sanar a futura escassez das jazidas atualmente exploradas no município de Boa Vista, PB.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foram utilizadas, duas amostras de bentonitas naturais denominadas Cinza Superior e Verde Superior, policatiónicas, provenientes da Fazenda Campos Novos, localizada no município de Cubati, PB, gentilmente cedida pela UBM – União Brasileira de Mineração S/A. O sal quaternário de amônio utilizado foi o iônico Praepagem WB® cloreto de diestearil dimetil amônio), com 45% de matéria ativa. Sua escolha baseia-se nos ótimos resultados apresentados em trabalhos anteriores (5).

Métodos

Técnicas de caracterização: As amostras Cinza e Verde Superior foram caracterizada por: análise granulométrica por difração à laser (AG), composição química por fluorescência de raios-X (EDX); difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (ATG) e análise termodiferencial (ATD), segundo indicações de Ferreira (6).

Processo de organofilização

Foi efetuado o processo de organofilização em escala de bancada. Este foi realizado segundo indicações de Ferreira (7) e Valenzuela Diaz (8).

Foram estudadas as variáveis de processo: temperatura de preparação (temperatura ambiente e 80°C), velocidade de preparação, (17000rpm), e tempo de cura, (0h e 24h), que se refere ao tempo que a dispersão permanece em repouso antes da organofilização.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da argilas bentoníticas naturais

Análise granulométrica por difração à laser

Pela Tabela 1 para a argila Cinza Superior, observa-se que cerca de 15,9% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μ m, que corresponde à fração argila, 71,93% correspondente ao teor de silte e maior concentração de partículas entre 4 e 10 μ m. Para a amostra Verde Superior, observa-se que 17,51% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μ m, que corresponde à fração argila, 69,15% correspondente ao teor de silte e maior concentração de partículas entre 4 e 10 μ m.

Uma análise dos resultados mostra que as amostras de Cubati apresentaram distribuição de tamanhos de partículas com valores próximos e com presença de finos, e grande quantidade de partículas de tamanho superiores a 2 μ m. Pode-se observar também um excesso de acessórios na forma de silte e areia nas amostras.

Tabela 1: Distribuição granulométrica por tamanho de partículas das argilas naturais

Amostras	Argila (%) ($x < 2\mu\text{m}$)	Silte (%) ($2\mu\text{m} < x < 20\mu\text{m}$)	Areia (%) ($x > 20\mu\text{m}$)
Cinza Superior	15,9	71,93	12,17
Verde Superior	17,51	69,15	13,34

Composição química por fluorescência de raios-X

Na Tabela 2, estão apresentadas as composições químicas das amostras de argilas bentoníticas naturais Cinza Superior e Verde Superior.

Tabela 2 Composição química das argilas Cinza Superior e Verde superior

Amostras	Determinações (%)							Perda ao fogo (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Outros óxidos	
Cinza Superior	59,83	29,21	4,08	3,62	0,89	0,90	1,44	10,47
Verde Superior	56,31	25,24	11,42	3,16	0,63	1,86	1,34	7,92

Analisando os valores contidos na Tabela 2, verifica-se que as amostras apresentaram teores de SiO₂ variando entre 59,83 para a Cinza Superior e 56,31 para a Verde Superior, os teores de Al₂O₃ foram de 29,21 para a Cinza Superior e de 25,24 para a Verde Superior. Fe₂O₃ variando entre 4,08%, para a amostra Cinza Superior e 11,42% para a amostra Verde Superior. Estes teores de Fe₂O₃ (no caso das argilas naturais) são provavelmente dos argilominerais do grupo da esmectita, ou seja, montmorilonita ou membro da série isomórfica nontronita/beidelita (5)(9). O teor de óxido de magnésio (MgO) foi de 3,62% para a argila Cinza Superior, e 3,16% para a Verde Superior, enquanto que o teor de óxido de cálcio (CaO), variou de 0,89% na argila Cinza Superior, e para 0,63% na Verde Superior.

As amostras apresentaram teores de K₂O variando entre 0,90% para a amostra Cinza Superior, e 1,86% para a amostra Verde Superior. 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, parte da água interlamelar é expulsa e a argila pode adquirir a estrutura cristalina próxima à da mica muscovita. Sob esta condição, a penetração de água entre as camadas fica dificultada, não

sendo possível a dispersão da argila em água (8). Contudo, a secagem das amostras foi controlada e realizada a temperatura de aproximadamente 60°C, de forma a evitar problemas de rehidratação.

Análises termodiferencial e termogravimétrica

A Figura 1 apresenta as curvas de ATD e ATG das argilas bentoníticas Cinza Superior e Verde Superior.

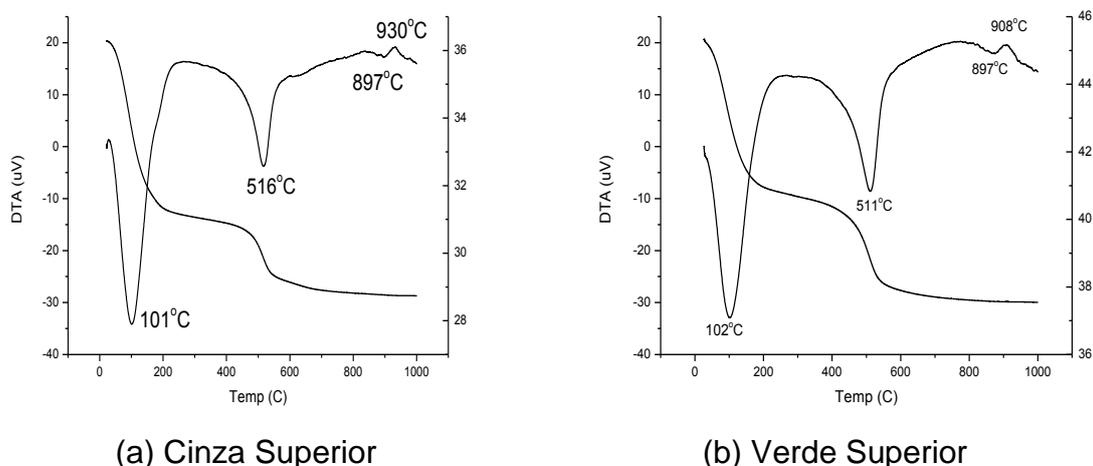


Figura 1 Curva de análise termodiferencial e termogravimétrica das argilas bentoníticas Cinza Superior e Verde Superior

Analisando a curva de ATD da argila Cinza Superior, Fig.1(a), foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico com máximo em 101°C característico da presença de água livre e adsorvida; pico endotérmico com máximo em 516°C característico da presença de hidroxilas; pico endotérmico com máximo em 897°C característico da destruição do retículo cristalino e pico exotérmico com máximo em 930°C característico da nucleação da mulita com formação do quartzo β . Através da curva termogravimétrica da argila Cinza Superior, podem-se observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 367°C, perda de massa correspondente a perda de água livre e adsorvida; enquanto que no intervalo de 367°C e 654°C, a perda de massa correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Cinza Superior 20,8%.

Analisando a curva de ATD da argila Verde Superior, Fig.1(b), foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico

com máximo em 102°C característico da presença de água livre e adsorvida; pico intenso endotérmico com no máximo 511°C característico da perda de hidroxilas, pico endotérmico com máximo em 897°C característico da destruição do retículo cristalino e pico exotérmico com máximo em 908°C característico da nucleação da mulita com formação do quartzo β . Através da curva termogravimétrica da argila Verde Superior, podem-se observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 300°C e 699°C, a perda de massa correspondente à perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Verde Superior foi de 17,2%.

As argilas estudadas apresentaram comportamento térmicos similares às análises de argilas bentoníticas de estudos anteriores (10).

Difração de raios-X

Na Figura 2, estão apresentados os difratogramas das amostras de argilas bentoníticas naturais Cinza Superior e Verde Superior

:

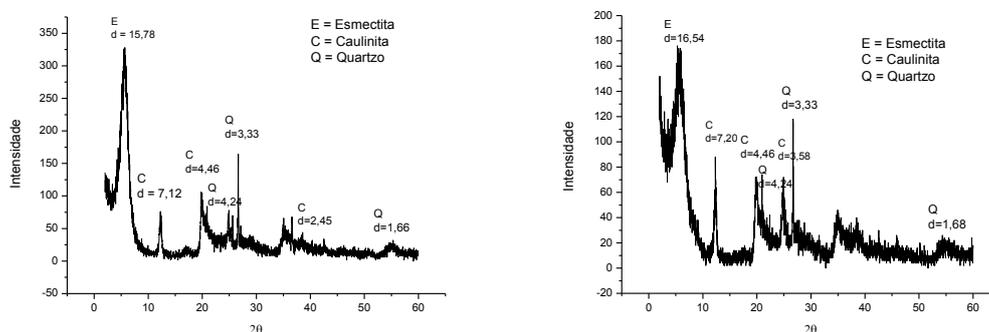


Figura 2: Difração de raios X da argila Cinza Superior e Verde Superior

Analisando-se o difratograma da Fig. 2, observou-se para a argila Cinza Superior a presença de esmectita com distância interplanar basal de 15,78 Å, presença do argilomineral caulinita, caracterizado pelas distâncias interplanares de 7,12Å, 4,46 Å, 3,59 Å e 2,45 Å, e presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 3,33Å e 1,661Å. Para a argila Verde Superior observou-se presença de esmectita com distância interplanar basal de 16,54 Å, presença do argilomineral caulinita, caracterizado pelas distâncias interplanares de 7,20Å, 4,46 Å, e 3,580Å, e presença de quartzo,

caracterizado pelas distâncias interplanares de 3,33Å e 1,68Å. A presença da esmectita foi confirmada pelo uso do etileno glicol, para as duas amostras, com a expansão da distância interplanar basal para 17 Å.

De maneira global verificou-se que as argilas possuem difratogramas típicos das argilas bentoníticas (9).

Caracterização das argilas organofílicas

Difração de raios-X

As variáveis de processo analisadas foram: velocidade, temperatura e tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas, o tipo de argila e tensoativo e para as argilas naturais a influência da presença do defloculante Na₂CO₃.

Através dos resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cinza Superior, com defloculante, à 17000rpm em TA sem tempo de repouso, analisando os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões das argilas tratadas com 45% do tensoativo iônico Praepagen WB, foi verificado que nas amostras a distância original aumentou de cerca de 12Å para cerca de 37,08Å, 35,59Å, 36,17Å e 37,24Å. O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila. O melhor resultado apresentado foi com 96 horas de repouso e a 60°C.

Nas mesmas condições com 24h de tempo de repouso. para os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Cinza Superior e tratadas com 45% do tensoativo iônico Praepagen WB, foi verificado que nas amostras a distância original aumentou de cerca de 12Å para cerca de 37,08Å, 35,30Å, 38,54Å e 38,54Å. O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila.

Para os resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Verde Superior, com defloculante, à 17000rpm e sem tempo de

repouso foi analisado que os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Verde Superior e tratadas com 45% do tensoativo iônico Praepagen WB, apresentaram um aumento de distância original de cerca de 12Å para cerca de 40,12Å, 43,05Å, 40,86Å e 41,44Å. O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila. Os melhores resultados apresentados foram com 24h de repouso e a 60°C.

Nas mesmas condições com 24h de repouso tivemos que, pelos difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Verde Superior e tratadas com 45% do tensoativo iônico Praepagen WB, podemos observar que nas amostras a distância original aumentou de cerca de 12Å para cerca de 45,97Å, 45,49Å, 45,26Å e 43,48Å. O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila. Os melhores resultados apresentados foram com 24h de repouso e a temperatura ambiente.

Teor de tensoativo incorporado

Tabela 3: Teor de tensoativo incorporado

Argilas	Média (%)	Desvio Padrão (%)
Cinza Superior	22,06	1,47
Verde Superior	20,00	1,99

Analisando a Tabela 3, temos que a média do valor do tensoativo incorporado para a argila Cinza Superior foi de 22,06% com desvio padrão de 1,47%. Para a argila Verde Superior tivemos uma média de 20% com desvio padrão de 1,99%.

CONCLUSÕES

Frente os resultados obtidos, conclui-se que:

- as amostras de Cubati apresentaram distribuição de tamanhos de partículas com valores próximos e com presença de finos, e grande

quantidade de partículas de tamanho superiores a 10 μ m, provavelmente devido a grande presença de silte e areia nas amostras;

- os ensaios de caracterização por difração a laser, EDX, DRX, ATD e ATG evidenciaram que as amostras são constituídas por argilominerais do grupo da esmectita e da caulinita, com a presença de minerais acessórios, principalmente na forma de quartzo, podendo ser denominada de bentonita;
- pelos difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões das argilas Cinza e Verde Superior, tratadas com 45% do tensoativo iônico Praepagen WB, foi verificado que as amostras a distância original aumentou de cerca de 12Å para cerca de 35,30Å até 45,97Å. O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila.
- com relação as variáveis de processo de organofilização através dos difratogramas (análise qualitativa) e pelo teor de tensoativo incorporado (análise quantitativa) podemos concluir que elas não afetam o processo de organofilização.

REFERÊNCIAS

- (1) GONZAGA, A. C., SOUSA, B. V., SANTANA, L. N. L., VALENZUELA-DIAZ, F. R. e RODRIGUES, M. G. F. Preparação de argila organofílica para uso como carga nanométrica. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, São Paulo, 2005. VI COBEQ 2005.
- (2) ARAÚJO, E.M., MELO, T.J.A., OLIVEIRA, A.D., ARAÚJO, H.L.D., ARAÚJO, K.D., BARBOSA, R. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon6. Parte 1: Comportamento Mecânico. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, n.1, p. 38-45, 2006.
- (3) SANTOS, K.S., Efeitos das condições de processo sobre a morfologia de nanocompósitos de polipropileno com argilas organofílicas. Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós Graduação em Química na UFRS, Porto Alegre, 2011.

(4) SOUSA, F. K. A., RAMOS, A. P., CAMPOS, L. F. A., MENEZES, R. R., FERREIRA, H. S., NEVES, G. A. Composição de argilas organofílicas obtida com tensoativo não-iônico para fluidos de perfuração base orgânica. Cerâmica vol.57 no.342, São Paulo Apr./June 2011.

(5) FERREIRA, H.S. Otimização do processo de organofilização de bentonitas visando o seu uso em fluidos de perfuração não aquosos. Tese de Doutorado apresentada na unidade acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG. Novembro 2009;

(6) VALENZUELA DIAZ, F. R., Preparação a Nível de Laboratório de Algumas Argilas Esmectíticas Organofílicas. Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994;

(7) 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;

(8) VALENZUELA DIAZ, F. R., Preparação a Nível de Laboratório de Algumas Argilas Esmectíticas Organofílicas. Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994;

(9) SOUSA SANTOS, P., Ciência e tecnologia de argilas, Editora Edgard Blücher, vol. 2, p. 609, São Paulo, 1989;

(10) CAMPOS, L. F. A., Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Tese apresentada do Curso de Engenharia de Processos/CCT/UFCG – Maio de 2007;

ABSTRACT

STUDY OF PROCESS VARIABLES ON ORGANOPHILIZATION OF CUBATI-PB BENTONITE CLAYS WITH IONIC SURFACTANTS

The organophilic clays used as agent in the composition dispersed in petroleum drilling fluids, play important roles during drilling. This work aims at

the development of several varieties of smectites Cubati-PB for use in drilling fluids for oil with the use of ionic surfactants. We used the following materials: natural bentonite clay Cinza Superior and Verde Superior, from the district of Cubati-PB and ionic quaternary ammonium salt: Praepagen WB®, with 45% active matter. The organoclays were characterized by the laser diffraction, chemical composition by x-ray, differential thermal analysis, thermal gravimetric analysis and x-ray diffraction. Globally found that clays have diffraction and thermal behavior typical of bentonite clay. The results showed that the clay used has the potential for application in the process of organophilic and, with respect the process variables has been observed that they do not alter the process organophilization.

Keywords: organoclays, process variables and characterization