

INFLUENCIA TEOR ARGILA E TENSOATIVO NA REOLOGIA DE FLUIDOS NÃO AQUOSOS

Guedes, I. C.¹, Gomes, N. L.¹, Menezes R. R.², Campos, L.F.A.², Ferreira, H. S.²

¹ aluna de Iniciação científica DEMAT/CT/UFPB

² Universidade Federal da Paraíba/Centro de Tecnologia/Departamento de Engenharia de Materiais
Cidade Universitária, S/N – CEP 58051-900 – João Pessoa – Paraíba - Fone – 83 3216 7076
hebersivini@ig.com.br; heber@ct.ufpb.br

RESUMO

A argila bentonítica, usada como agente viscosificante, na produção de fluidos não aquosos não pode ser usada sem um prévio tratamento orgânico para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas. Estas argilas tratadas são chamadas de argilas organofílicas, e são geralmente obtidas através da adição, em meio aquoso, de um tensoativo iônico ou não iônico. Estudos recentes das variáveis envolvidas no processo de dispersão das argilas bentoníticas e no processo de organofilização, evidenciaram sua pouca influencia. Este trabalho visa estudar a influencia do teor de argila e de tensoativos na reologia de fluidos não aquosos. Para tanto, as argilas foram organofizadas e caracterizadas, ficando evidente a incorporação do tensoativo, sendo em seguida formulados fluidos não aquosos, seguindo normas da Petrobras, sendo possível verificar a influencia do teor de argila e tensoativo tanto do ponto de vista da caracterização quando do ponto de vista do comportamento reológico.

Palavras-chave – teor de argila, teor de tensoativo, reologia

INTRODUÇÃO

As esmectitas são argilas do grupo dos alumino-silicatos de sódio, magnésio, potássio, ferro, magnésio, lítio e cálcio que possui como principal argilomineral a montmorilonita. Os argilominerais desse grupo são constituídos por duas folhas de tetraedros de silicato com uma folha central de octaedros de alumínio unida entre si por oxigênio comum às folhas. O grupo das esmectitas possui a capacidade de trocar cátions fixados na superfície e entre as camadas sem sofrer modificação na estrutura cristalina, essa facilidade depende da valência, concentração, dimensão e hidratação da argila^[1].

A denominação bentonita foi dada no ano de 1898 por Knight em Fort Benton em Wyoming (EUA). É uma argila de granulação muito fina, composta essencialmente por minerais do grupo das emectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar de 60 a 95%, adicionalmente pode conter mineral acessório como: quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita^[2].

As argilas bentoníticas são agregadas em pacotes laminares, cada lâmina mede 10 Å, espalhadas lado a lado, o que resulta em uma elevada área superficial. Uma das formas de caracterizar a bentonita é baseada na sua

capacidade de inchamento, quando se adiciona água, pois ao entrar em contato com água, os pacotes de argila vão se separando à medida que a água penetra entre as camadas^[3].

A classificação das bentonitas é realizada segundo seus cations trocáveis, esses cátions trocáveis podem ser de sódio ou cálcio, sendo chamadas de bentonitas sódicas ou cálcicas. As bentonitas cálcicas também chamadas de policatiônicas, quando expostas à umidade atmosférica não ocorre a delaminação das partículas e estas se precipitam rapidamente, logo essas argilas não incham na presença de água. As bentonitas sódicas, por sua vez, incham na presença de água, essa adsorção promove a delaminação das partículas proporcionando a essas argilas, que incham em água, os seus usos tecnológicos exclusivos^[4].

As argilas organofílicas, são em essência, argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. Dentre o grande número de compostos argilas mais substâncias orgânicas, os de maior importância industrial são as argilas organofílicas obtidas a partir de argilas esmectitas sódicas e sais quaternários de amônio. A esmectita sódica tem a capacidade de trocar seus cátions com os outros presentes em soluções aquosas de sais orgânicos ou inorgânicos. Para a troca catiônica são usadas soluções de cátions orgânicos, como os sais quaternários de amônio^[5].

A síntese de argilas organofílicas é geralmente realizada por duas técnicas principais: troca de cátions e íon-dípolo(adsorção). A síntese bentonitas organofílicas ou montmorilonitas propriamente dita é geralmente realizada com a técnica de troca de íons. Nesta técnica é feita a modificação superficial da argila com a substituição de cátions trocável presentes nas camadas laminares da argila, geralmente sódio (Na^+) que é mais facilmente trocável por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa. A quantidade de intercalante ligado à superfície das plaquetas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila^[6].

A técnica de troca de íons consiste basicamente em dispersar a argila em água quente, adicionar o sal quaternário de amônio previamente dissolvido e manter em agitação sob determinado período, lavar para retirar o excesso de sal, filtrar, secar e desagregar o material obtido^[7].

O processo de adsorção das moléculas de tensoativos na superfície interlamelar da argila bentonítica é acompanhado de um aumento do espaçamento basal da argila em relação ao espaçamento da argila seca não tratada. O arranjo das cadeias orgânicas dos tensoativos na interface das camadas de argila pode ocorrer de diferentes formas, gerando expansões interplanares com diferentes espaçamentos basais. De forma simplificada, as cadeias são visualizadas formando camadas laterais (quando seu eixo longitudinal é paralelo à superfície do argilomineral) simples ou duplas ou arranjos estendidos parafínicos (quando seu eixo longitudinal está orientado no mesmo sentido da normal à superfície do argilomineral) em camadas simples ou duplas^[9,10].

As argilas modificadas tornam-se adequadas a produção de fluidos de perfuração não aquosos, indicados para perfuração de poços de petróleo em águas profundas. Vale salientar que a qualidade destes fluidos depende, entre outras variáveis, da qualidade da argila que o origina. Trabalhos recentes indicaram que o tipo de argila, o tipo de tensoativo, são influentes na reologia

de fluidos não aquosos^[4]. Partindo deste ponto, investigamos a influencia: da concentração de argila nas dispersões de origem, do teor de tensoativo utilizado na preparação de compostos organofílicos e da natureza química do tensoativo como forma de otimizar ainda mais o processo de organofilização e obter produtos similares aos importados largamente utilizados na indústria do petróleo.

MATERIAIS E METODOS

Foram utilizados neste trabalho os seguintes materiais:

- Argila Bentogel, argila bentonítica industrializada nacional tornada sódica industrialmente, oriunda do município de Boa Vista (PB)
- Tensoativo iônico Praepagem WB® (cloreto de diestearil dimetil amônio), com 75% de matéria ativa proveniente da empresa fabricante CLARIANT, localizada São Paulo, SP.
- Tensoativo não iônico TA 50® (amina etoxilada de grau 5), com 100% de matéria ativa proveniente da empresa fabricante OXITENO, localizada Mauá, SP.

Para preparação dos fluidos de perfuração utilizamos óleo diesel comercial fornecido pela PETROBRAS S.A.

A caracterização da amostra de argila estudada neste trabalho foi efetuada por meio dos seguintes métodos: análise química por fluorescência de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), análises térmicas (TG e ATD) e granulometria por difração de laser (GL).

A caracterização das argilas organofílicas obtidas foi efetuada por meio da difração de raios X (DRX).

As dispersões foram preparadas à 80°C com concentrações de 3,16%, 4,16% e 5,16%.

O processo de organofilização iniciou-se com a dispersão pronta, onde foi sendo adicionado aos poucos os tensoativos com os teores de 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% e 55% em massa em relação ao teor de argila seca, com posterior filtração, secagem à 60°C e moagem em peneira ABNT nº200.

Por fim, os fluidos de perfuração não aquosos foram preparados segundo norma N-2259 da PETROBRAS porem apenas no teor de 7,8g de argila organofílica/420 mL de lama base (modificação da norma N-2259)^[8].

Os fluidos foram ensaiados segundo a norma N-2259 PETROBRAS sendo o utilizado como referencia de VA de 9,3115cP obtido através da equação de ajuste polinomial ($Y=4,7284+0,57099X-0,02572X^2+0,00357X^3$), tendo o ajuste, obtido valores de R e R² iguais a 1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a composição química da argila Bentogel.

Analisando os resultados da Tabela 1 observou-se que os teores de SiO₂ e Al₂O₃ apresentam-se como típicos das argilas bentoníticas. O teor de Fe₂O₃ encontra-se elevado e que pode limitar a utilização da argila. Para o teor de CaO observa-se um baixo teor evidenciando a origem geológica policatiônica da argila. O teor de MgO evidencia sua presença em todas as amostras.

Tabela 1 – Composição química da argila Bentogel

Amostra Óxidos	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Outros Óxidos (%)	PR (%)
Bentogel	61,68	18,51	8,25	0,85	2,69	1,26	0,80	1,24	4,62

PR – Perda ao Rubro determinada por calcinação em amostras secas à 110°

Para o teor de Na₂O, observamos um teor significativo provavelmente devido a processos industriais. A avaliação de cátions trocáveis por EDX, ainda é passível de discussões, pois não é possível afirmar que os cátions presentes nos resultados estão nas posições de troca. O K₂O, PR e outros óxidos apresentaram-se em baixos teores. De maneira global verificou-se que as argilas possuem composição química típica das argilas bentoníticas.

A Figura 1 apresenta os resultados das análises térmicas da argila Bentogel.

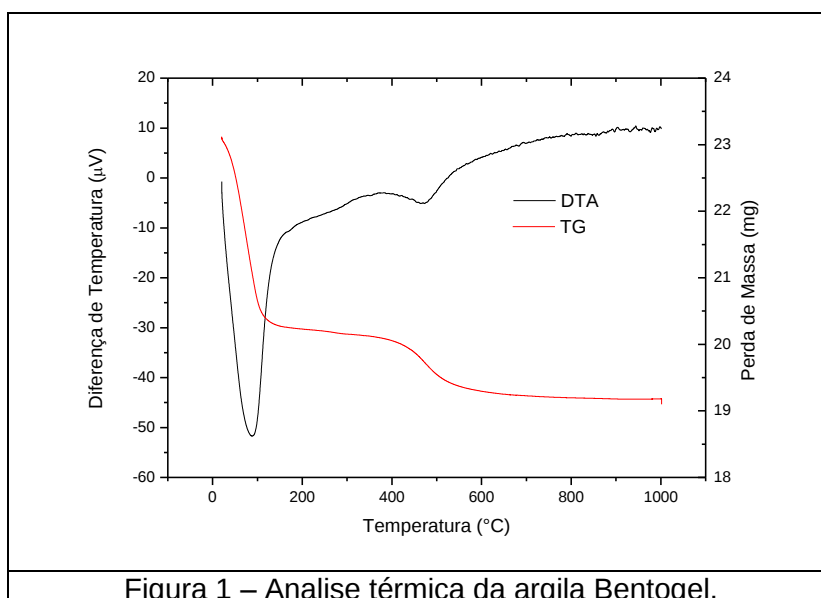


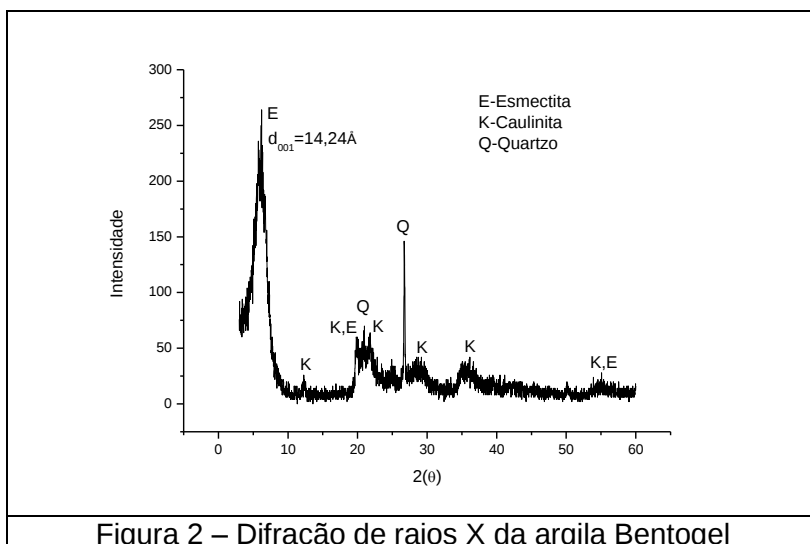
Figura 1 – Análise térmica da argila Bentogel.

Analisando-se a curva de ATD da argila Bentogel observamos as seguintes transformações térmicas: grande banda endotérmica com máximo em 88°C característica da presença de água livre e adsorvida e banda endotérmica com máximo em 464°C característica da presença de hidroxilas da folha octaédrica..

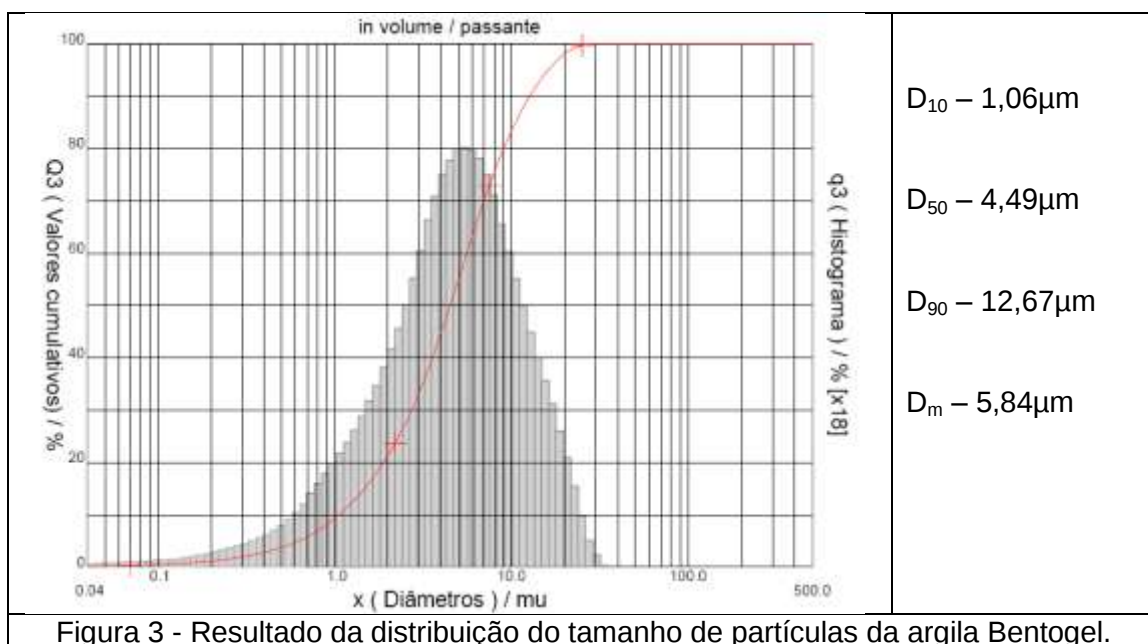
Analisando-se a curva de TG, observamos os eventos característicos da perda de água e perda de hidroxilas e uma perda total de massa de cerca de 20%.

A Figura 2 apresenta o resultado de difração de raios X da argila Bentogel.

Analisando-se esse difratograma observou-se a presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar de d₀₀₁ 14,24 Å, com contaminação de quartzo e caulinita.



A Figura 3 apresenta o resultado da distribuição do tamanho de partículas da argila Bentogel.



Analisando a Figura 3, observou-se um diâmetro médio das partículas de 5,84μm, e cerca de 21% do volume acumulado com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm, que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de 4,49 μm e maior concentração de partículas entre 4 e 8μm. Evidencia-se uma argila de granulometria adequada ao processo de organofilização.

A Figura 4 apresenta os resultados de difração de raios X das argilas organofilicas obtidas com o tensoativo não iônico TA 50 com variação do teor de argila de 3,16%, 4,16% e 5,16% e variação do teor de tensoativo de 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% e 55%.

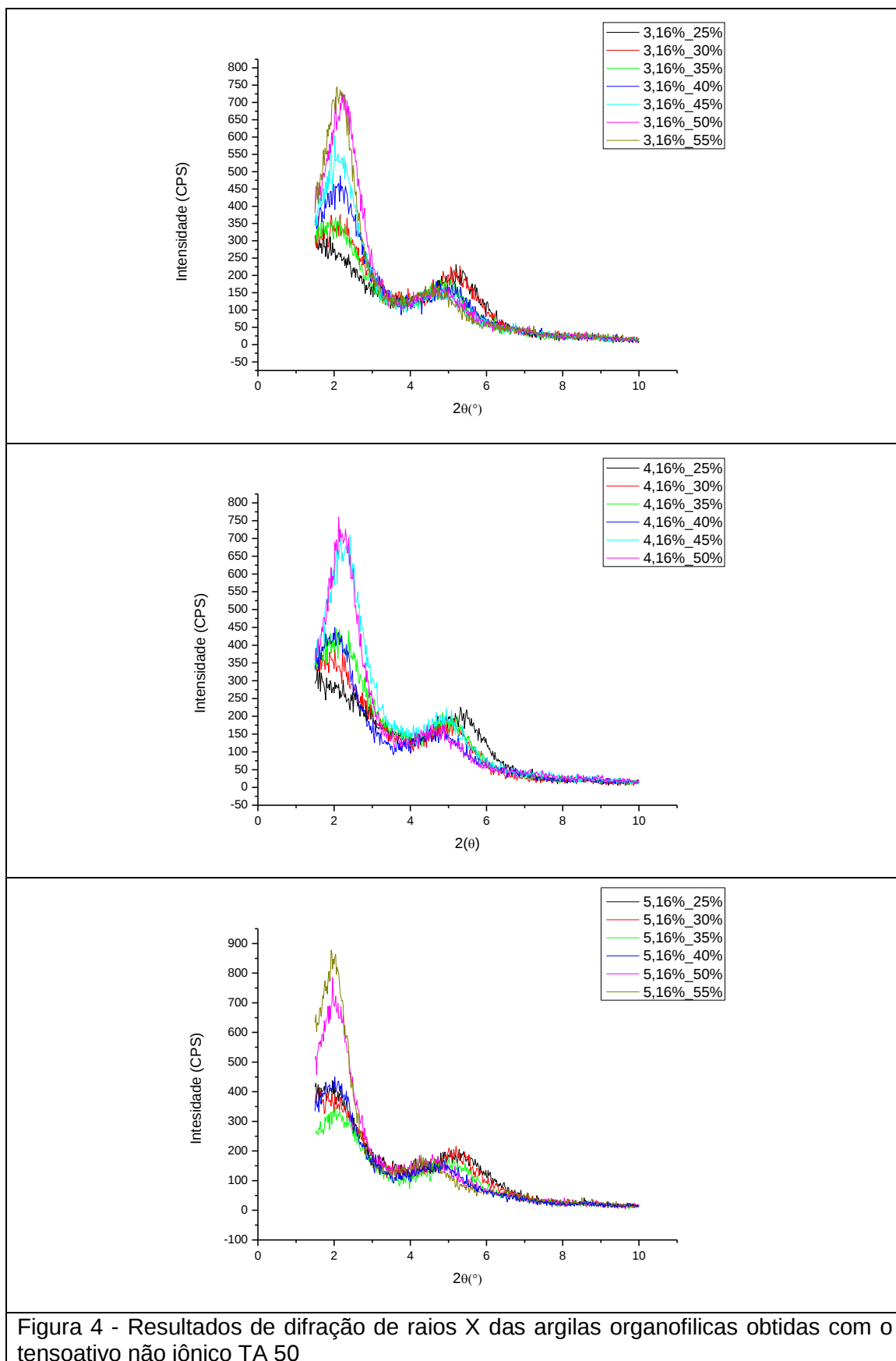
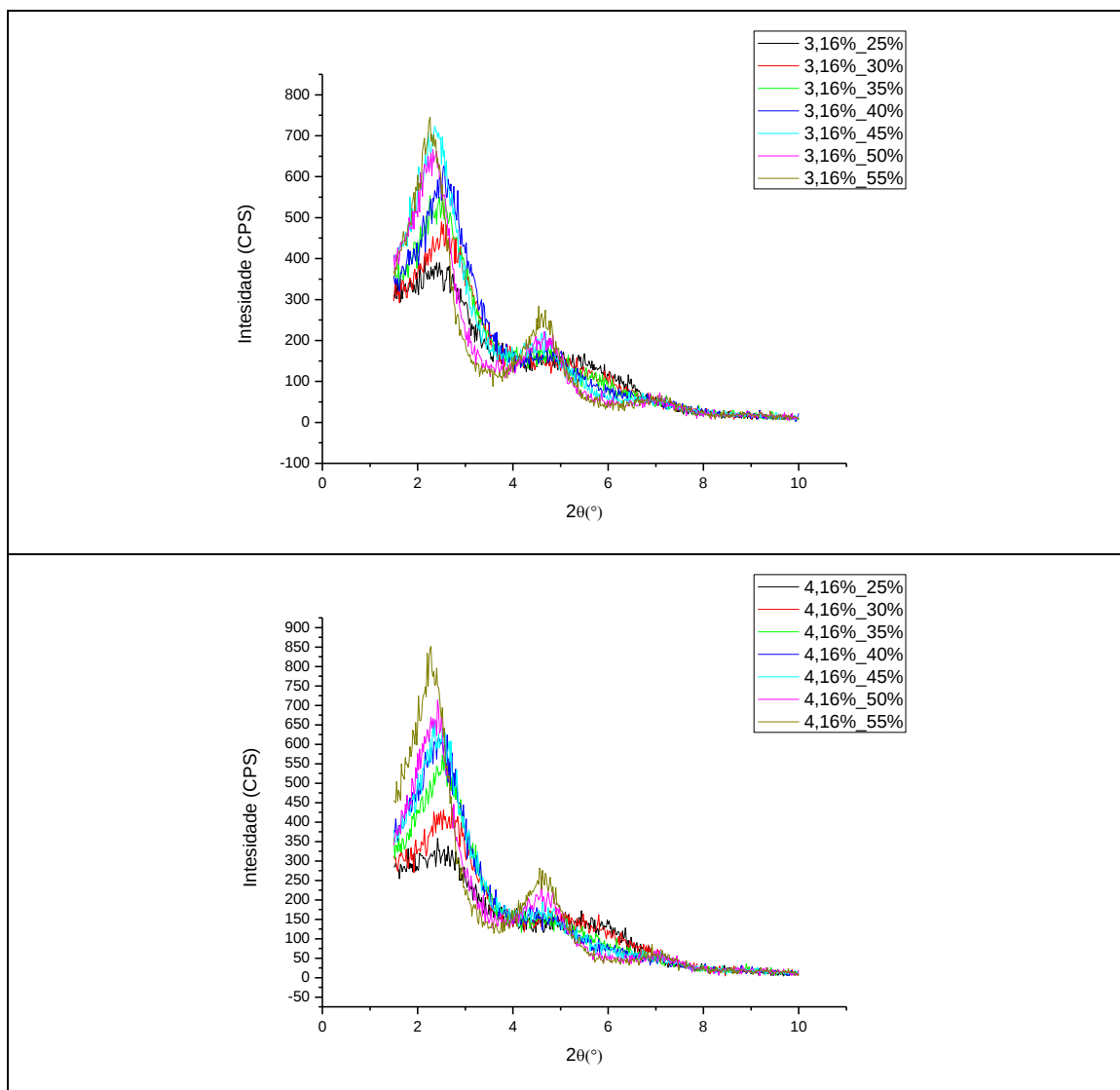


Figura 4 - Resultados de difração de raios X das argilas organofílicas obtidas com o tensoativo não iônico TA 50

Analisando a Figura 4 podemos indicar a expansão da distância d_{001} da bentonita de cerca de 14 Å para 40 Å e a formação de um novo pico com

cerca de 16 Å. Podemos também observar que à medida que o percentual em massa de tensoativo sobe os valores de intensidade também sobem. Há uma clara indicação da intercalação do tensoativo com aumento da distancia interplanar, quanto ao surgimento de um segundo pico, provavelmente ocorrem intercalações em diferentes orientação, ficando também evidente que a intercalação ocorre de maneira mais eficiente com teores mais elevados de tensoativos devido ao claro aumento de intensidade e estreitamento dos picos de difração.

A Figura 5 apresenta os resultados de difração de raios X das argilas organofílicas obtidas com o tensoativo iônico WB com variação do teor de argila de 3,16%, 4,16% e 5,16% e variação do teor de tensoativo de 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% e 55%.



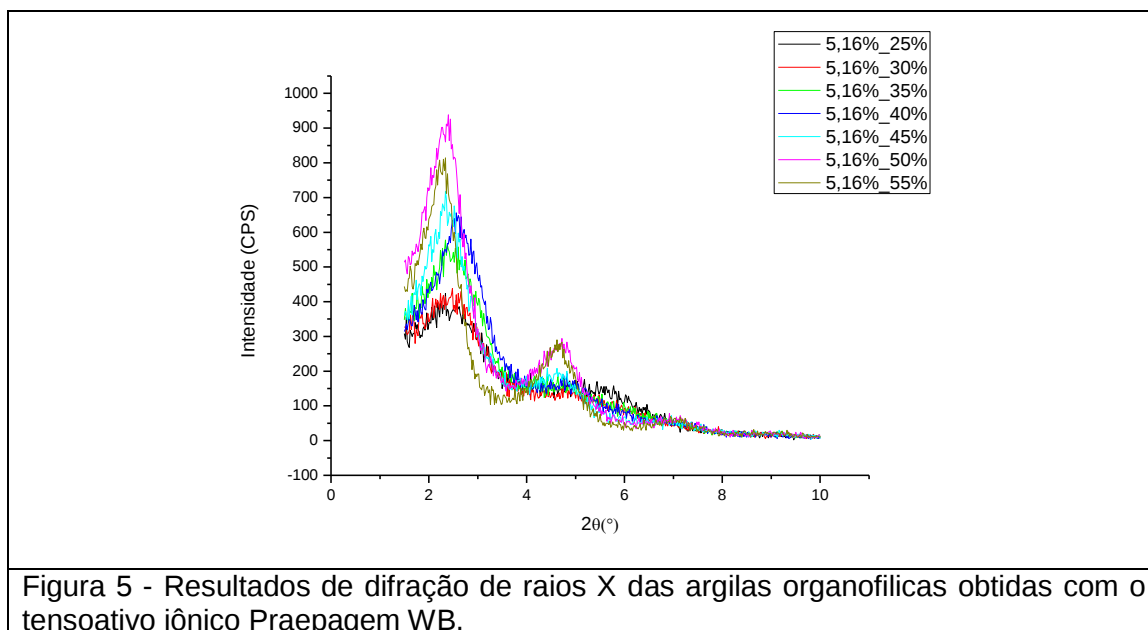
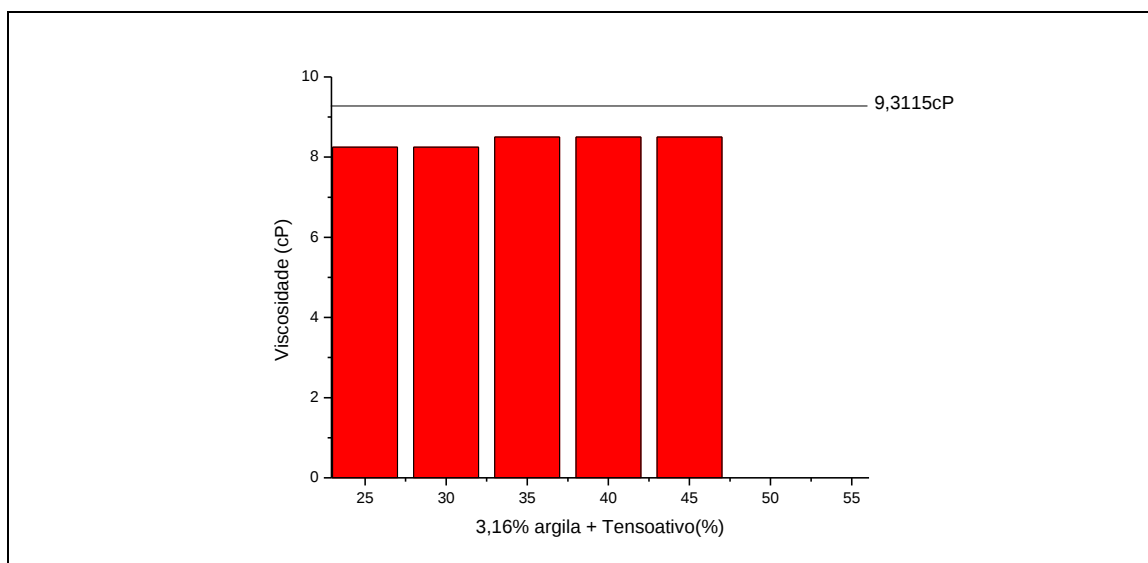


Figura 5 - Resultados de difração de raios X das argilas organofílicas obtidas com o tensoativo iônico Praepagem WB.

Analisando a Figura 5 podemos indicar a expansão da distância d_{001} da bentonita de cerca de 14 Å para 36 Å e a formação de um novo pico com cerca de 18 Å, valores ligeiramente diferentes dos da Figura 4. Novamente podemos observar que à medida que o percentual em massa de tensoativo sobe os valores de intensidade também sobem. Há similar interpretação quanto ao aumento de intensidade e estreitamento do pico, como também sobre a formação do pico com 18 Å. Agora observa-se somente na Figura 5 um leve ombro com cerca de 12 Å indicando não intercalação.

A Figura 6 apresenta os resultados reológicos das argilas organofílicas obtidas com o tensoativo não iônico TA 50 com variação do teor de argila de 3,16%, 4,16% e 5,16% e variação do teor de tensoativo de 25%, 30%, 35%, 40% e 45%. Vale ressaltar aqui que embora tenhamos todos os resultados de difração as amostras com 50% e 55% não se mostraram adequadas para o processo de pulverização não sendo possível a obtenção de suas propriedades reológicas.



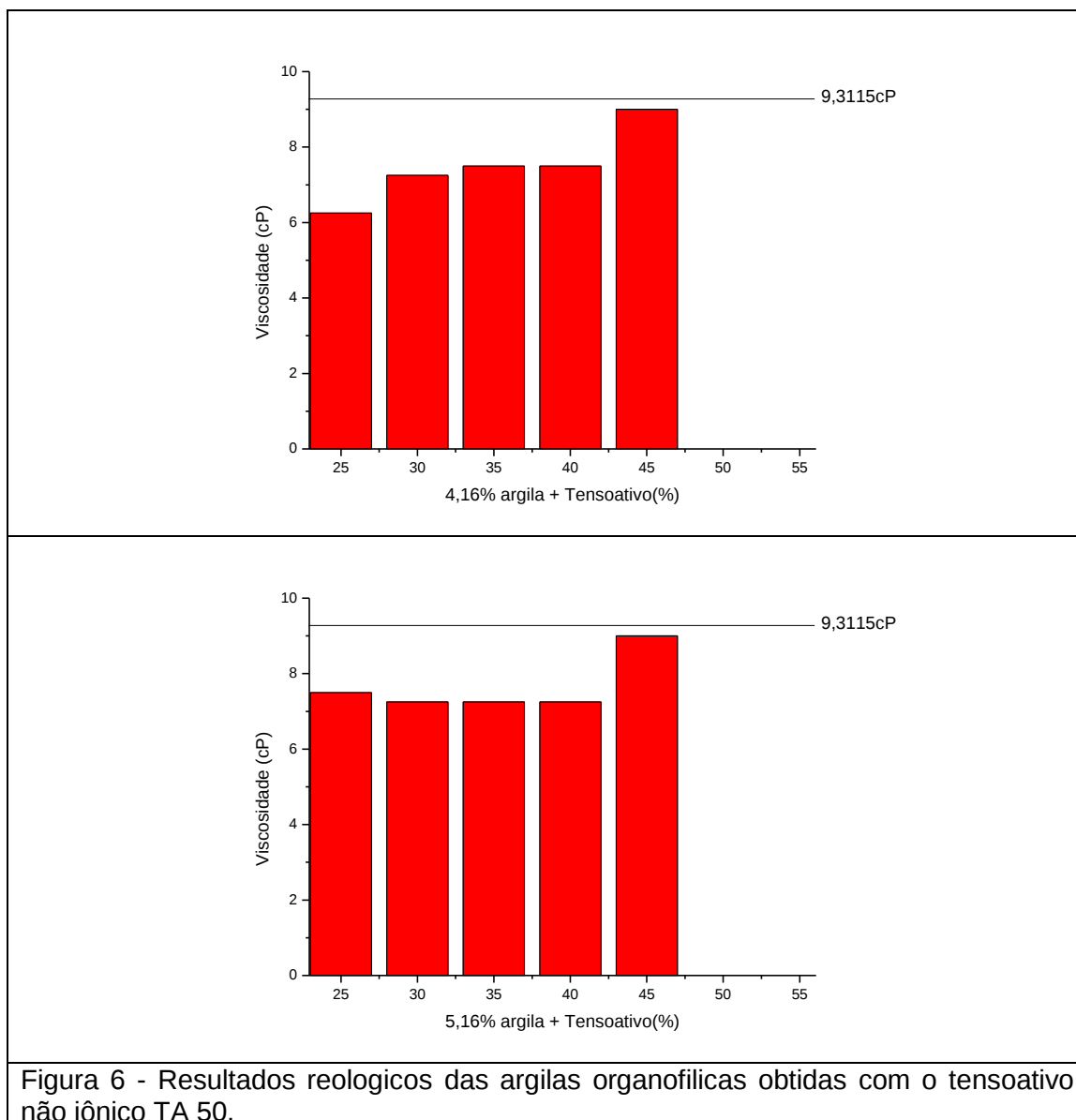
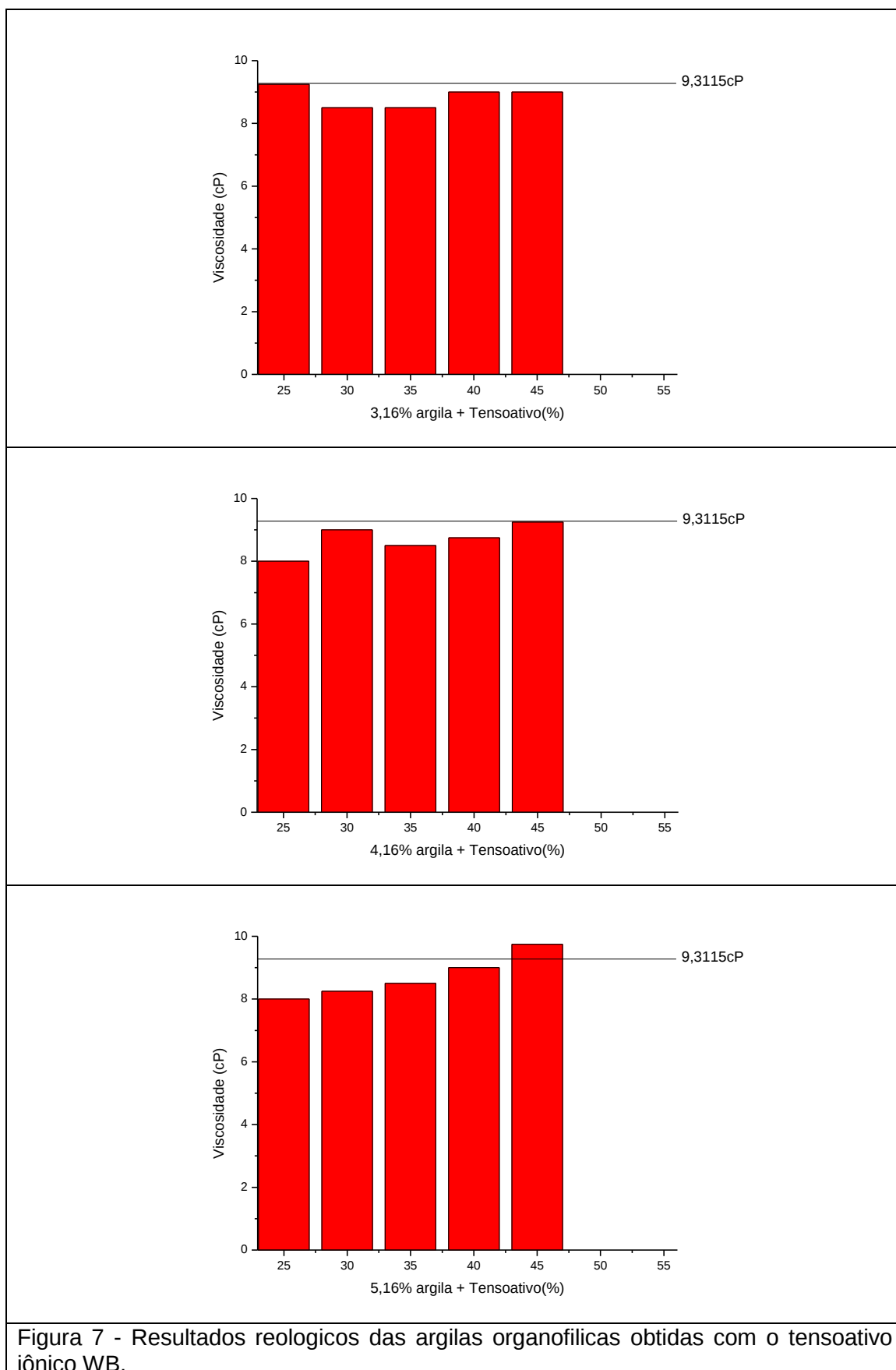


Figura 6 - Resultados reológicos das argilas organofílicas obtidas com o tensoativo não iônico TA 50.

Analisando a Figura 6, podemos observar que nenhuma das amostras atingiu o limite mínimo indicado por norma. É evidente também que as amostras obtidas com 3,16% mostram comportamento uniforme com todos os teores de tensoativo. Para 4,16%, observamos que a medida que o teor de tensoativo sobe melhoram as propriedades reológicas, e para 5,16% há um comportamento uniforme entre 25% e 40% e um salto em 45%. De maneira geral podemos indicar que, no caso do tensoativo TA 50 dispersões menos concentradas conduzem a resultados uniformes com todos os teores de tensoativos estudados. Já nos casos de 4,16% e 5,16% apenas os teores com 45% atingem propriedades próximas da norma, indicando que dispersões mais concentradas exigem proporcionalmente mais tensoativo para atingir os mesmos valores obtidos com 3,16%.

A Figura 7 apresenta os resultados reológicos das argilas organofílicas obtidas com o tensoativo iônico WB com variação do teor de argila de 3,16%, 4,16% e 5,16% e variação do teor de tensoativo de 25%, 30%, 35%, 40% e 45%. Vale ressaltar novamente que embora tenhamos todos os resultados de difração as amostras com 50% e 55% não se mostraram adequadas para o

processo de pulverização não sendo possível a obtenção de suas propriedades reológicas.



Analizando a Figura 7, podemos observar que apenas a amostra 5,16% com 45% de tensoativo atingiu o limite mínimo indicado por norma. A amostra com 3,16% apresentou comportamento uniforme, semelhante a Figura 6, porem, com melhor desempenho sendo da amostra com 25% de tensoativo, evidenciando que dispersões menos concentradas podem atingir propriedades reológicas ate melhores com menor adição de tensoativo. A amostra com 4,16 também apresentou comportamento uniforme agora com melhor resultado para 45% e a amostra 5,16% a medida que o teor sobe melhoram as propriedades.

De maneira geral podemos também indicar que a propriedades reológicas são melhores para dispersões menos concentradas ate cerca de 40% de tensoativo. Acima de 40% dispersões com 4,16% e 5,16% apresentam propriedades melhores.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho podemos concluir que:

- a argila Bentongel, mostrou-se, com base no resultados de caracterização, uma argila bentonítica típica, com presença, na forma de contaminantes, de quartzo e caulinita, e adequada ao processo de organofilização;
- as argilas organofílicas obtidas, vistas através da difração, evidenciaram a intercalação do tensoativo através do aumento da distancia interplanar basal e que o aumento do teor de tensoativo, melhora o grau de cristalinidade;
- as propriedades reológicas indicam que dispersões menos concentradas e com menos tensoativo produzem propriedades reológicas similares a dispersões mais concentradas com teores mais elevados de tensoativo;
- para dispersões mais concentradas o teor de 45% de tensoativo mostrou-se ideal;
- de maneira geral podemos concluir que a concentração da dispersão tem influencia nas propriedades reológicas das argilas organofílicas e que o tipo de tensoativo também deve ser considerado influente.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Amorim, L. V., Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo, Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Engenharia de Processos/CCT/UFCG, Dezembro de 2003.
- [2] 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.
- [3] Coelho, A. C. V.; Souza Santos, P.; Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. Quim. Nova, Vol. 30, No. 5, 1282-1294, 2007.
- [4] Ferreira, H. S., Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos, Tese de Doutorado Apresenta ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Processos, Maio, 2009.
- [5] Paiva, L.B., Morales, A.R., Avaliação de argilas bentonitas nacionais e argentinas quanto ao potencial de obtenção de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos, Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 3 a 7 de junho de 2007, Salvador, BA

- [6] Paiva, L.B., Morales, A.R., Valenzuela Diaz, F., Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, *Cerâmica* 54 (2008b) 213-226
- [7] Paiva, L.B., Morales, A.R., Valenzuela Diaz, F., Organoclays: Properties, preparation and applications, *Applied Clay Science* (2008a). In press.
- [8] Petrobras, Ensaio de argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo, N-2259, 1997.
- [9] Silva, A. R. V. e Ferreira, H. C., Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3.2 (2008a) 26-35.
- [10] Silva, A. R. V. e Ferreira, H. C., Esmectitas Organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3.3 (2008b) 01-11.

INFLUENCE OF CLAY AND SURFACTANT CONTENT IN NON-AQUEOUS FLUID RHEOLOGY

The bentonite clay used as viscosity agent in the production of non-aqueous fluids cannot be used without organic treatment for their surfaces to become hydrophobic. These clays are called organophilic clays, and are generally obtained by adding, in an aqueous way, ionic or a nonionic surfactant. Recent studies of the variables involved in the dispersion of bentonite clays and in the process of organophilization, showed their lack of influence. This work aims to study the influence of clay content and surfactants on the rheology of non-aqueous fluids. To this end, the clays were treated and characterized, evidencing the incorporation of the surfactant, and then formulated non-aqueous fluids, following Petrobras standards, being possible to verify the influence of clay content and surfactant both from the point of view as the characterizing and rheological behavior.

Keywords - clay content, surfactant content, rheology