

INFLUENCIA DO TIPO DE ARGILA, TIPO DE TENSOATIVO E PRESENÇA DE DEFLOCULANTE NA REOLOGIA DE FLUIDOS NÃO AQUOSOS

Gomes, N. L.¹, Guedes, I. C.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@iq.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 sal quaternário de amônio. Este trabalho realiza estudo detalhado das variáveis envolvidas no processo de dispersão das argilas bentoníticas, no processo de organofilização, bem como o tipo de argila, tipo de tensoativo e presença de defloculante. Observou-se através deste trabalho que as variáveis de processo envolvidas na dispersão das argilas e na organofilização, do ponto de vista da caracterização, não têm grande influência nos picos referentes à distância interplanar basal provocados pela incorporação do tensoativo às argilas bentoníticas sendo influentes o tipo de argila e tensoativo e a presença de sódio como agente defloculante, nas propriedades reológicas.

Palavras-chave – organofílicas, tensoativos e argilas bentoníticas.

INTRODUÇÃO

Argilas bentoníticas têm sido usadas há muitos anos como agente disperso na composição de fluidos de perfuração de poços de petróleo base água, desempenhando diversas funções durante todo o processo (Caenn & Chillingar, 1996; Darley e Gray, 1988 e Lumus e Azar, 1986). Para que um fluido possa exercer todas as suas funções, suas propriedades físico-químicas e reológicas devem ser cuidadosamente controladas como forma de garantir o seu bom desempenho. Com o passar dos anos e uma exploração desordenada e mal planejada nas ocorrências das argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, houve a extinção das variedades mais nobres com perda de qualidade e por consequência uma maior dificuldade na obtenção de fluidos de perfuração adequados para operações de perfuração usando estas argilas. Recentemente, estudos foram realizados com o objetivo de otimizar e melhorar a qualidade dos fluidos de perfuração obtidos com as argilas provenientes das Minas Lages e Juá, localizadas no município de Boa Vista, PB. Estes estudos mostraram que por meio de

tratamentos diversos, ainda é possível obter-se fluidos de perfuração com propriedades físico-químicas e reológicas que atendam as normas vigentes e as necessidades do mercado (Amorim, 2003, Campos, 2007).

Em perfurações sensíveis ao contato com a água (folhelhos arenosos), ultra profundas e “offshore”, torna-se necessária à utilização de fluidos de perfuração base óleo (Mahto & Sharma, 2004). Nestes casos, as argilas bentoníticas não podem ser usadas sem um prévio tratamento orgânico para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas, pois naturalmente seu estado é hidrofílico (Silva e Ferreira, 2008a e 2008b; Coelho e Souza Santos, 2007; Paiva, Morales e Valenzuela Diaz 2008a e Paiva, 2008a e 2008b). Uma vez tratadas, somente podem ser dispersas em meios orgânicos, não interagindo com água. Estas argilas depois de tratadas são chamadas de argilas organofílicas, e são obtidas, dentre outros métodos, por meio da adição, em meio aquoso, de um tensoativo iônico que substitui o íon Na⁺ na estrutura do argilomineral (Van Olphen, 1991 Silva e Ferreira, 2008b; Coelho e Souza Santos, 2007; Paiva, Morales e Valenzuela Diaz 2008a e Paiva, Morales e Valenzuela Diaz, 2008b).

O tratamento de organofilização, muitas vezes, não produz uma argila organofílica de qualidade, em virtude de diversos fatores que passamos a destacar: em primeiro lugar deve selecionar uma argila bentonítica de boa qualidade e livre de minerais acessórios, em segundo lugar deve haver a escolha correta do tensoativo de forma a ser compatível com o meio dispersor e em terceiro lugar adequada troca do cátion Na⁺ pelos radicais orgânicos.

Os fluidos base óleo foram inicialmente formulados com óleo diesel, tendo-se uma excelente inibição da reatividade com folhelhos, boa lubricidade e mínima corrosão, no entanto provocavam sérios danos ambientais devido ao alto conteúdo aromático. Assim houve uma tentativa de substituição do óleo diesel por óleo mineral, que está livre de hidrocarbonetos aromáticos, porém sem sucesso, pois o óleo mineral não é capaz de biodegradar-se em um curto espaço de tempo. Passou-se então a usar-se uma base sintética, obtidas com ésteres graxos, que possuem as propriedades desejadas e menor grau de toxicidade (Reis, 2003).

Devido aos problemas de obtenção de argilas organofílicas de boa qualidade por motivos já citados acima, foi desenvolvida uma nova sistemática de purificação de argilas esmectitas antes da organofilização, visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo tendo como agente dispersante o diesel, e devido aos

problemas ambientais, também o éster e a parafina (Ferreira, 2005). Foi utilizada uma variante do tradicional inchamento de Foster (Foster, 1953) visando determinar a compatibilidade das argilas organofílicas com os meios dispersantes acoplado ao uso da difração de raios X para, através da expansão interplanar basal, maximizar a adição dos sais quaternários de amônio, aprimorando assim o processo de organofilização.

Ciente de que a melhoria na qualidade dos organofílicos produzidos é fundamental para sua posterior aplicação este trabalho tem por objetivo avaliar a otimização do processo de organofilização de argilas bentoníticas visando seu uso em fluidos de perfuração não aquosos, através do estudo das variáveis de processo envolvidas na dispersão das argilas bentoníticas (velocidade de agitação, tempo e temperatura de cura), no processo de organofilização (tempo e temperatura de cura) e também a análise da influência do tipo de argila e tensoativo e da presença ou ausência do defloculante sódico.

MATERIAIS E METODOS

Foram utilizadas neste trabalho as seguintes amostras de argila:

- Argila chocolate - argila bentonítica natural, policatiônica, proveniente da Mina Bravo, localizada no município de Boa Vista, PB.
- Brasgel PA – argila bentonítica industrializada nacional, sódica, proveniente da Empresa Bentonit União Nordeste – BUN, localizada no município de Campina Grande, PB.

Os tensoativos usados para tratar as argilas foram:

- Praepagem WB® (cloreto de diestearil dimetil amônio), com 75% de matéria ativa
- Praepagem HY® (cloreto de alquil hidroxietil dimetil amônio) com 40% de matéria ativa, ambos provenientes da empresa fabricante CLARIANT, localizada São Paulo, SP.

Os meios líquidos dispersantes usados para obtenção dos fluidos foram: óleo diesel comercial, parafina e ester, fornecidos pela PETROBRAS S.A.

A caracterização das amostras de argilas estudadas neste trabalho foi efetuada por meio dos seguintes métodos: análise química por fluorescência de raios X (EDX) e difração de raios X (DRX).

A caracterização das argilas organofílicas obtidas foi efetuada por meio dos seguintes métodos: difração de raios X (DRX).

As dispersões foram preparadas com concentração de 4,16%, e a seguir foram estudadas as variáveis de processo: temperatura de preparação, (temperatura ambiente ((TA) e 80°C), velocidade de preparação, (1500rpm e 17000rpm), tempo de cura, (0h e 24h).

O processo de organofilização iniciou-se com a dispersão pronta, onde foi sendo adicionado aos poucos o tensoativo com o teor de 60% em massa em relação ao teor de argila seca, estudamos nesta etapa a influência do tempo de cura da organofilização (24h e 96h) e da temperatura de cura (TA e 60°C). Também estudou-se a influência da presença de defloculante (Na₂CO₃) (CD e SD), no processo de organofilização para a argila natural chocolate, visto que as demais já estão na forma sódica, pois tratam-se de produtos industrializados.

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).

Os fluidos foram ensaiados segundo a norma N-2259 PETROBRAS sendo o utilizado como referencia de VA, 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

Composição química por fluorescência de raios X (EDX)

Na Tabela 1 estão apresentadas as composições químicas das argilas chocolate e Brasgel PA.

Analisando os resultados da Tabela 1 observou-se que o teor de SiO₂ é similar em todas as amostras de argilas, para o teor Al₂O₃ as argilas chocolate e Brasgel PA também apresentaram teores similares. Para o teor de Fe₂O₃,

Tabela 1 – Composição química das argilas Chocolate e Brasgel PA

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Outros Óxidos	PR
Óxidos	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)

Chocolate	59,77	17,31	10,37	0,30	2,21	-	0,21	1,07	8,72
Brasgel PA	62,33	16,45	7,76	1,26	2,09	1,65	0,52	1,18	6,61

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

observou-se que as argilas chocolate e Brasgel apresentaram elevado teor. Para o teor de Na₂O, observamos que a argila chocolate, de natureza policatiônica, não apresentou o sódio na sua composição, já a argila Brasgel, tornada sódica industrialmente, apresenta o sódio em sua composição (Paiva, 2007). 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 (Souza Santos, 2005).

Difração de raios X (DRX)

Na Fig. 1 estão apresentados os resultados de difração de raios X das argilas: chocolate (a) e Brasgel PA (b)

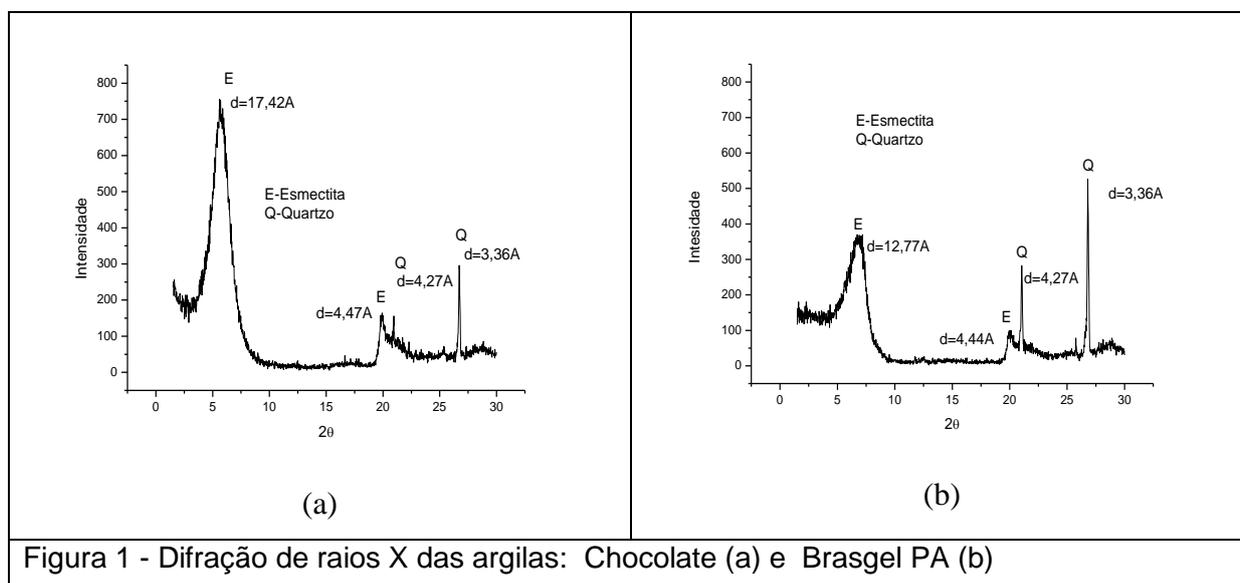


Figura 1 - Difração de raios X das argilas: Chocolate (a) e Brasgel PA (b)

Analisando-se o difratograma da Fig. 1 (a), observou-se presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar de 17,42Å e 4,47Å, presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 4,27Å e 3,36Å. Observando-se o difratograma da Fig. 1 (b), observou-se presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar de 12,77Å e 4,44Å presença de quartzo, caracterizado apenas pelas distâncias interplanares de 4,27Å e 3,36Å.

Na Fig. 2 estão apresentados os resultados de difração de raios X das argilas organofílicas obtidas com a amostra Brasgel PA.

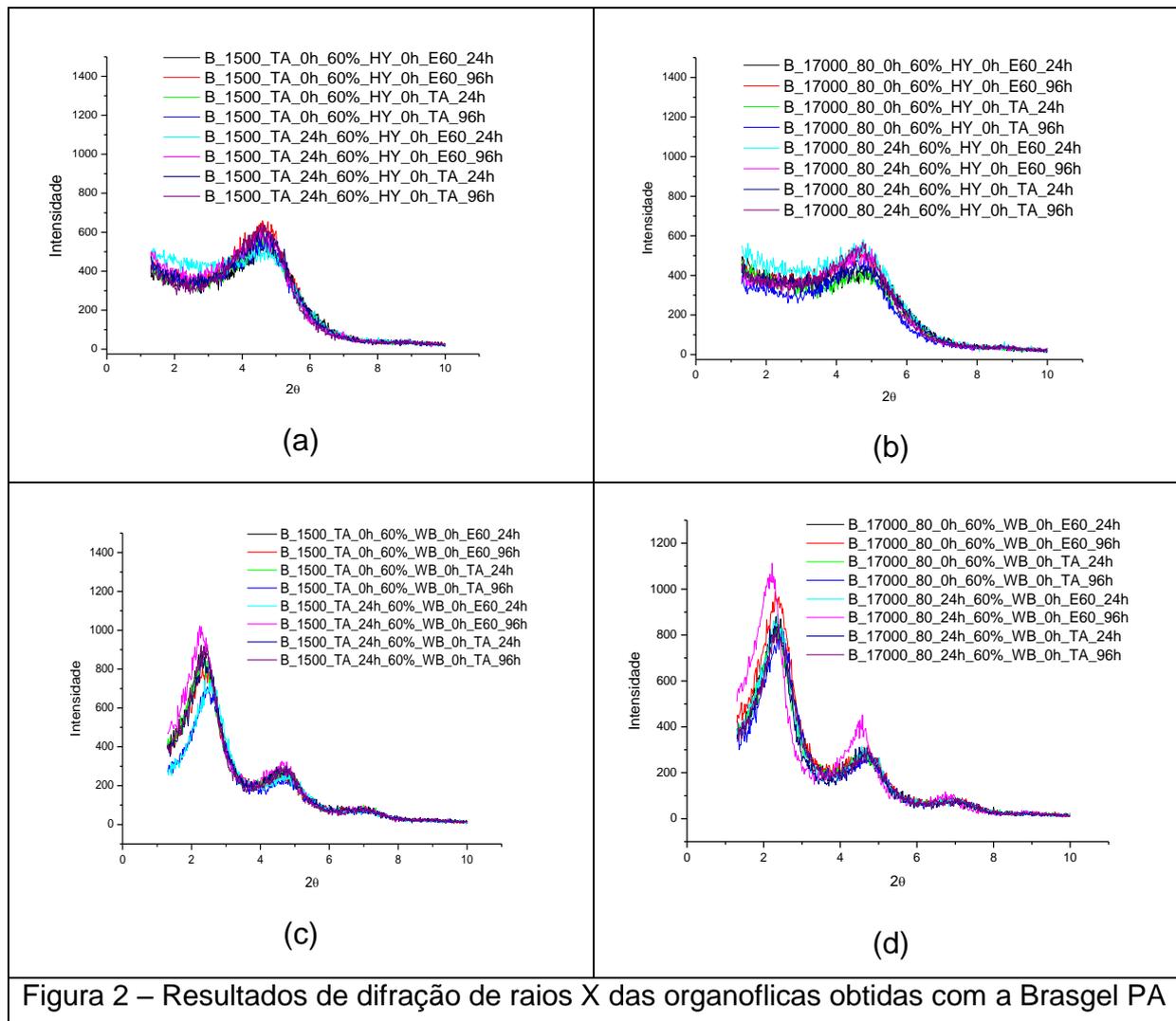


Figura 2 – Resultados de difração de raios X das organofílicas obtidas com a Brasgel PA

A Figura 2 (a) e (b), apresenta os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Brasgel PA preparadas à 1500/17000 rpm e TA/80°C com o HY[®]. Em todas as amostras a distância original da Brasgel aumentou de cerca de 12Å para cerca de 19Å. Ocorreu sobreposição de todas as curvas com variação de intensidade menor de 150 CPS e variação de distância menor que 1Å, demonstrando que não houve influência das variáveis observáveis através da difração de raios X.

Na Figura 37 (c) e (d), apresenta os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Brasgel PA preparadas à 1500/17000rpm e TA/80°C com WB[®]. Inicialmente percebeu-se alteração do perfil da curva de difração referente ao plano interplanar basal com a mudança do tensoativo. A distancia original da Brasgel aumentou de cerca de 12Å para cerca de 37Å. Ocorreu

sobreposição de todas as curvas ficando evidenciado que não há influência da de mais variáveis de processamento.

Na Fig. 3 estão apresentados os resultados de difração de raios X das argilas organofílicas obtidas com a amostra Chocolate.

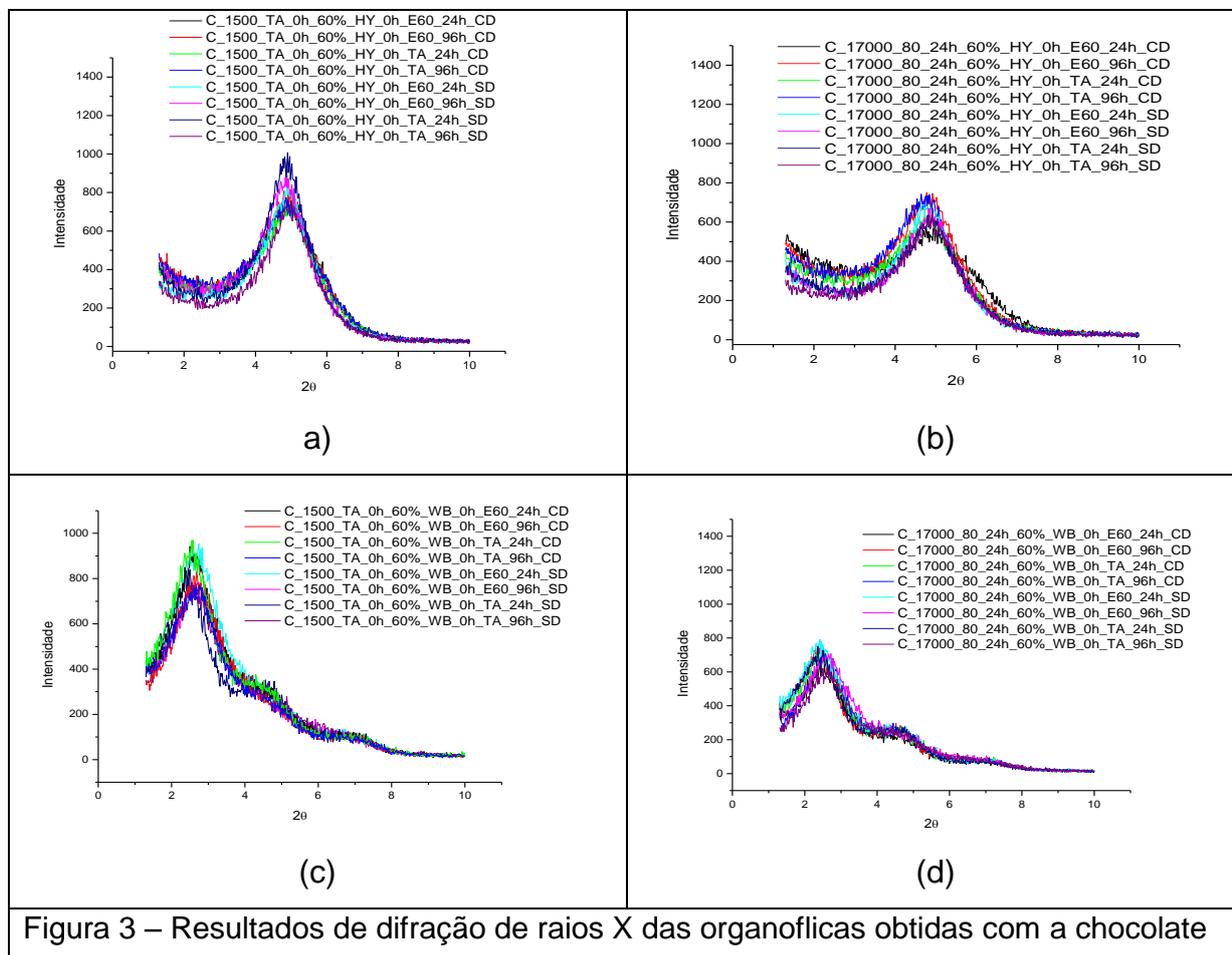


Figura 3 – Resultados de difração de raios X das organofílicas obtidas com a chocolate

A Figura 3 (a) e (b), apresenta os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas à 1500/17000rpm e TA/80° com HY®. Em todas as amostras a distancia original da Chocolate aumentou de cerca de 17Å para cerca de 18Å. Ocorreu sobreposição de distâncias com variação menor que 1Å, e grande disparidade nos valores de intensidade. Foi perceptível que as amostras SD apresentaram intensidades maiores que as CD demonstrando que a presença do defloculante sódico têm influência negativa no processo de organofilização.

A Figura 3 (c) e (d), apresenta os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas à 1500/17000rpm e TA/80°C com WB®. Em todas as amostras a distancia original da Chocolate aumentou de cerca de 17Å para cerca de 34Å. Destacaram-se as amostras com cura de 24h com

intensidade relativas referentes à distancia interplanar basal maiores que as demais evidenciando que o tempo de cura após a organofilização de 96h em qualquer um dos casos, favoreceu a reversibilidade da troca e redução de intensidade dos picos. Não houve destaque significativo para a presença ou não do defloculante.

Viscosidade aparente dos fluidos não aquosos

As condições para obtenção da viscosidade aparente comparam basicamente métodos extremos de preparação das dispersões. Na Tabela 2 estão apresentadas as 12 amostras escolhidas.

Tabela 2 - Amostras tratadas com o Praepagem HY(a) e Praepagem WB (b)

(a)	(b)
B_1500_TA_0h_60%_HY_0h_TA_24h	B_1500_TA_0h_60%_WB_0h_TA_24h
C_1500_TA_0h_60%_HY_0h_TA_24h_CD	C_1500_TA_0h_60%_WB_0h_TA_24h_CD
C_1500_TA_0h_60%_HY_0h_TA_24h_SC	C_1500_TA_0h_60%_WB_0h_TA_24h_SC
B_17000_80_24h_60%_HY_0h_TA_24h	B_17000_80_24h_60%_WB_0h_TA_24h
C_17000_80_24h_60%_HY_0h_TA_24h_CD	C_17000_80_24h_60%_WB_0h_TA_24h_CD
C_17000_80_24h_60%_HY_0h_TA_24h_SC	C_17000_80_24h_60%_WB_0h_TA_24h_SC

Na Figura 4 estão apresentados os resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com a parafina e as amostras tratadas com o Praepagem HY e WB.

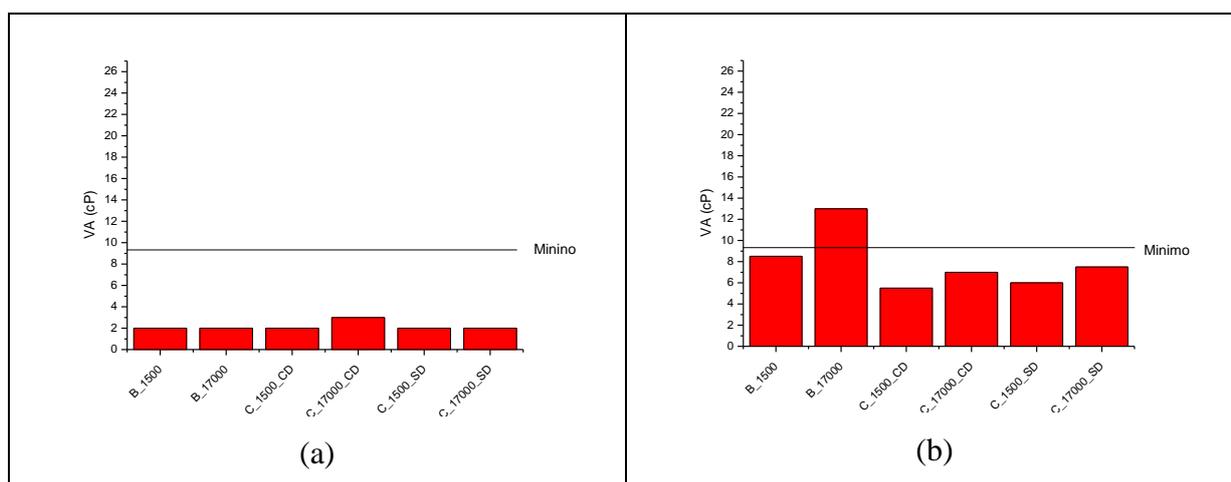


Figura 4 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com a parafina e amostras tratadas com o Praepagem HY(a) e WB(b)

Analisando a Figura 4 (a), observa-se que nenhuma das amostras atingiu o limite mínimo normatizado, evidenciando que não há influência, nos resultados de VA, de nenhuma variável envolvida no processo de dispersão quanto de

organofilização.

Analisando a Figura 4 (b), podemos observar que apenas uma amostra atingiu o limite mínimo normatizado. Houve sensível melhora dos resultados de VA de maneira geral e em especial, com as amostras preparadas à 17000_80_24h, e analisando os difratogramas das Figuras 2 e 3 observamos onde praticamente não houve diferença de intensidade nem de distancia d_{001} evidencia-se que a viscosidade do sistema antes da organofilização, tem influência na VA dos fluidos. Para a Chocolate observa-se também a influencia da presença do defloculante.

Na Figura 5 estão apresentados os resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o diesel e as amostras tratadas com o Praepagem HY e WB.

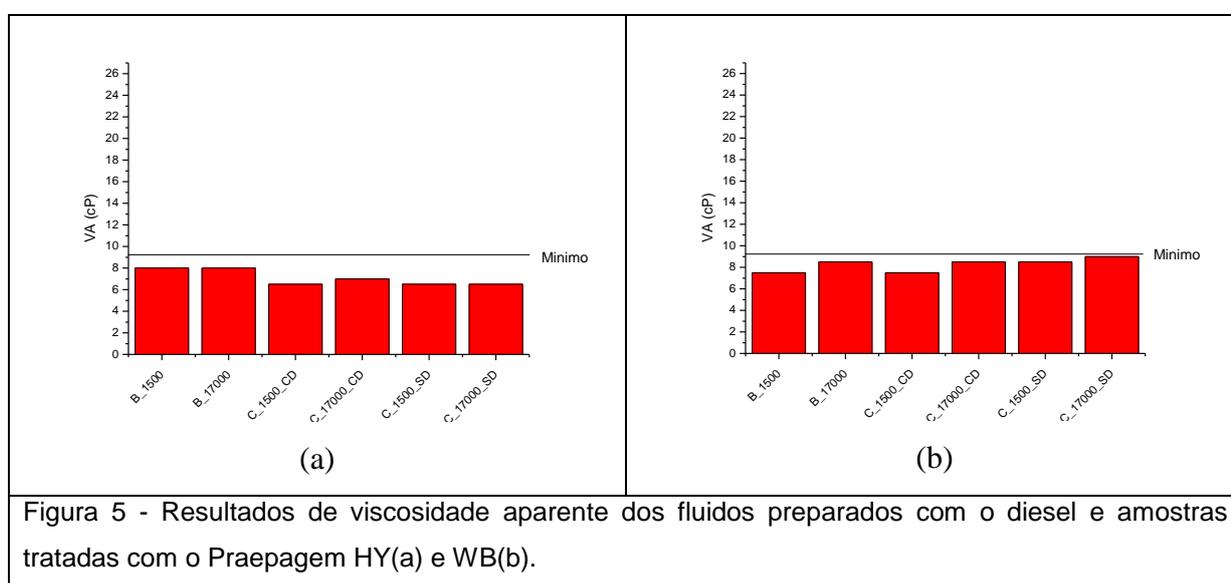


Figura 5 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o diesel e amostras tratadas com o Praepagem HY(a) e WB(b).

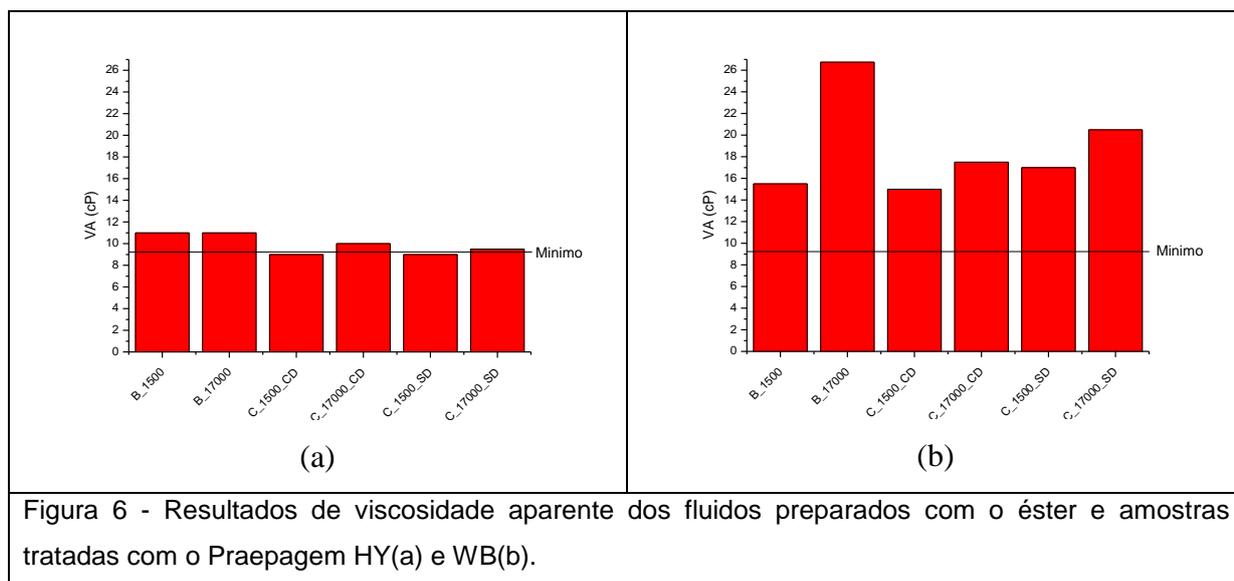
Analisando a Figura 5 (a), podemos observar novamente que nenhuma amostra atingiu o limite mínimo normatizado, evidenciando que não há influência, nos resultados de VA, de nenhuma variável envolvida no processo de dispersão quanto de organofilização.

Analisando a Figura 5 (b), podemos observar novamente que nenhuma amostra atingiu o limite mínimo normatizado, entretanto, observa-se que as amostras preparadas à 17000_80_24h tem leve aumento do VA com destaque também para a presença do defloculante na amostra Chocolate.

Na Figura 6 estão apresentados os resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o éster e as amostras tratadas com o Praepagem HY e WB.

Analisando a Figura 6 (a), podemos observar que todas as amostras atingiram o limite mínimo normatizado com exceção das “Chocolates” produzidas à 1500_TA_0h. O éster possui uma maior viscosidade da emulsão que a parafina e o

óleo diesel (Ferreira, 2005), o que justifica os valores de viscosidade mais elevados. Para a Brasgel não houve influência de nenhuma variável. E para Chocolate



condições de 17000_80_24h, promovem, como já citado anteriormente, maior delaminação das partículas e maior intercalação do tensoativo no interior das lamelas o que resulta em maiores valores de VA.

Analisando a Figura 6 (b), podemos observar que todas as amostras ultrapassaram o limite mínimo normatizado. Observou-se novamente uma tendência à melhores resultados nas amostras preparadas à 17000_80_24h, que promovem uma maior delaminação das partículas, pela alta energia de agitação e maior temperatura e maior tempo de cura, promovem uma maior intercalação do tensoativo no interior das lamelas o que resulta em maiores valores de VA.

Uma análise conjunta das Figuras 4 à 6 indicam, do ponto de vista reológico (VA), que existe influência do método de preparação das dispersões argilosas, mesmo quando os métodos de caracterização não são capazes de detectar tais diferenças, que existe também influência do tipo de tensoativo e tipo de argila, e que a ausência do defloculante melhora os valores de VA.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, pode-se chegar as seguintes conclusões:

1 - as argilas, após caracterização, foram consideradas amostras de argilas com argilominerais do grupo da esmectita, com presença dos minerais acessórios, tais

como quartzo e caulinita, e adequadas para organofilização; 2- os resultados de organofilização com os tensoativos Praepagem HY e WB demonstrados através da difração de raios X, mostraram que não há significativa influência de nenhuma variável; 3- a presença do carbonato de sódio, na amostra chocolate, teve influência negativa, mostrando novamente, que o aumento da viscosidade, provocado pelo Na_2CO_3 , não traz nenhuma melhora, ficando evidente que o tensoativo iônico, foi capaz de efetuar troca com qualquer cátion presente e 4- os resultados de reologia (VA) dos fluidos, indicam que existe influência do método de preparação das dispersões argilosas, mesmo quando os métodos de caracterização não são capazes de detectar tais diferenças, que existe também influência do tipo de tensoativo, do tipo de argila.

REFERENCIAS

- 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.
- Caenn, R., Chillingar, G. V., **Drilling fluids: state of the art**, Journal of Petroleum Science and Engineering 14 p.221- 230, 1996.
- 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.
- Coelho, A. C. V.; Souza Santos, P.; **Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão**. Quim. Nova, Vol. 30, No. 5, 1282-1294, 2007.
- Darley, H. C. H, e Gray, G. R., **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**, Gulf Publishing Company, USA, 1988.
- Ferreira, H. S., **Obtenção de argilas organofilicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo**, Dissertação de Mestrado Apresenta ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Novembro, 2005.
- Foster, M. D., **Geochemical studies of clay minerals. (II) Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite**. Amer. Miner. 38, 994, 1953.
- Lumus, J. L., e Azar, J. J., **Drilling Fluids Optimization, A Potencial Field Approach**, Ponwell Publishing Company, USA, 1986.
- Mahto, V., Sharma, V.P., **Rheological study of a water based oil well drilling fluid**, Journal of Petroleum Science and Engineering, 45 123 – 128, 2004.

- 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
- 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
- Paiva, L.B., Morales, A.R., Valenzuela Diaz, F., **Organoclays: Properties, preparation and applications**, Applied Clay Science (2008a). In press.
- Petrobras, **Ensaio de argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo**, N-2259, 1997.
- Reis, S.C.M., **Desenvolvimento de fluidos de perfuração de poços petrolíferos de base orgânica**, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003
- 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.
- 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.
- Souza Santos, P. Comunicação verbal, 2005
- Van Olphen, H., **An introduction to clay colloid chemistry**, Krieger Publishing Company, Second Edition, Malabar, Florida, 1991.

INFLUENCE OF CLAY, SURFACTANT AND PRESENCE OF DISPERSANT IN THE NON-AQUEOUS FLUIDS RHEOLOGY

ABSTRACT

The bentonite clay used as a thickening agent in production of non-aqueous fluids and can not be used without a prior treatment to their organic surfaces become hydrophobic. These treated clays are called organoclays, and are usually obtained by adding, in aqueous solution, a quaternary ammonium salt. This work makes a detailed study of the variables involved in the dispersion of the bentonites clays in organophilization process, as well, the type of clay, type of surfactant and the presence of dispersant. It was observed this study that the process variables involved in the dispersion of the clays and organophilization, observed through characterization, have low influence on the peaks related to interplanar basal distance caused by the incorporation of the surfactant and bentonite clays been

influential the type of clay and surfactant and the presence of sodium as dispersant agent, on the rheological properties.

Keywords - organoclays, bentonite clays and surfactants