

ARGILAS ESMECTÍICAS ORGANOFILIZADAS COM TENSOATIVO IÔNICO PARA USO EM FLUIDO DE PERFURAÇÃO BASE ÓLEO

J. M. R. de Figueirêdo⁽¹⁾; J. P. Araújo⁽¹⁾; I. A. Silva⁽¹⁾; Cartaxo, J. M.⁽¹⁾; G. A. Neves⁽¹⁾;
H. C. Ferreira⁽¹⁾

⁽¹⁾UFCEG/CCT/UAEMA – Aprígio Veloso, 882 – Universitário – Campina Grande – PB
jullymrc@gmail.com

RESUMO

As principais jazidas de bentonitas brasileiras estão localizadas em Boa Vista, PB. Na expectativa de ampliação das reservas, da produção mineral e da consolidação do estado como o maior produtor do país, estudos vêm sendo realizados na UFCEG sobre argilas recentemente descobertas nos municípios de Cubati e Pedra Lavrada. Este trabalho tem por objetivo a caracterização de novos jazimentos, visando o desenvolvimento de argilas naturais e purificadas organofílicas, para uso em fluidos de perfuração base óleo. A caracterização da argila estudada foi efetuada através das técnicas: AG, DRX, EDX, TG e DTA. Na purificação, utilizou-se um hidrociclone e no processo de organofilização, foi utilizado o tensoativo Praepagen WB em três porções. Os resultados evidenciaram que a caracterização é típica de bentonitas, o processo de purificação mostrou-se eficiente e o estudo reológico mostrou que apenas uma das argilas estudadas apresenta potencial para aplicação em fluidos de perfuração base óleo.

Palavras-chave: esmectita; purificação; organofilização; fluidos de perfuração.

INTRODUÇÃO

As argilas são constituídas essencialmente por argilominerais, que contém em sua composição silício, alumínio, água, e, frequentemente, quantidades apreciáveis de ferro, metais alcalinos e alcalino-terrosos. Além dos argilominerais as argilas geralmente contêm matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais não-cristalinos^(1,2). É muito comum o uso do termo bentonita para designar o mineral constituído principalmente pela montmorilonita que pertence ao grupo das esmectitas^(3,4).

As argilas organofílicas são sintetizadas a partir da bentonita com cátions inorgânicos pela troca por cátions orgânicos. Dessa troca de cátions na superfície externa das bentonitas e dentro do espaço interlamelar, um novo material com diferentes propriedades será produzido, passando a expandir-se apenas em dispersantes orgânicos e com um caráter hidrofóbico bastante elevado. Argilas

organofílicas possuem grande número de aplicações nas diversas áreas tecnológicas devido às suas características peculiares. São amplamente utilizadas nas indústrias como (a) componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo; (b) nas indústrias de fundição de metais; (c) lubrificantes; (d) tintas, adesivos e cosméticos; (e) no controle do meio-ambiente; (f) como material de filtro para purificação de água e (g) adsorventes na prevenção da poluição e recuperação ambiental^(5,6) e (h) na obtenção de nanocompósitos bentonitas/polímeros⁽⁷⁾.

Em virtude das argilas naturais possuírem uma grande quantidade de elementos contaminantes, geralmente na forma de minerais acessórios, a qualidade das argilas organofílicas frequentemente é prejudicada, interferindo no seu desempenho e chegando mesmo a não viabilizar o uso de amostras promissoras⁽⁸⁾. Para que o processo de organofilização seja melhorado, torna-se necessário purificar a argila, eliminando boa parte dos minerais acessórios. Dentre as sistemáticas desenvolvidas neste intuito, o processo de hidrociclonagem tem se mostrado eficiente e viável, além de permitir a obtenção de argilas organofílicas purificadas visando uso em fluidos de perfuração base óleo com o dispersante óleo diesel que satisfaz as especificações vigentes da Petrobrás para fluidos de perfuração de poços de petróleo^(9,10).

Este trabalho tem por objetivo a caracterização de novos jazimentos de argilas, visando o desenvolvimento de argilas naturais e purificadas organofílicas, para uso em fluidos de perfuração base óleo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas duas argilas bentoníticas policatiônicas do tipo: Cinza Superior e Verde Superior, provenientes do município de Cubati, PB. O tensoativo iônico utilizado foi o Praepagen WB e o meio líquido orgânico dispersante foi óleo diesel.

Técnicas de caracterização - As amostras foram caracterizadas por: análise granulométrica por difração de laser (AG), análise química por fluorescência de raios X (EDX); difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA), segundo indicações de Ferreira⁽¹⁰⁾. As amostras beneficiadas por hidrociclonagem foram caracterizadas por AG, EDX, DRX, DTA e

TG. A caracterização das argilas organofílicas obtida foi efetuada por meio dos seguintes métodos: DRX e por uma modificação do inchamento de Foster^(10,11).

Processo de preparação e purificação da argila - A amostra de argila seca foi dispersa numa concentração de 4% em massa, num volume de 30L mantida sob agitação por um período de 24h em temperatura ambiente. Após esse período, a dispersão foi bombeada com o auxílio de uma bomba centrífuga para o hidrociclone onde ocorre o processo de separação do fluxo em “overflow” e “underflow”. O “underflow” é colhido na parte inferior, (rejeito), e o “overflow” na parte superior, (purificado). Para a configuração do hidrociclone, foi utilizado um vórtex com diâmetro interno de 5 mm e ápex com diâmetro interno de 5 mm.

Processo de organofilização - Foram efetuados dois processos de organofilização, uma em escala de bancada e outra em escala piloto, mas com os mesmos componentes e nas mesmas proporções. O processo de organofilização foi realizado segundo indicações de Valenzuela Díaz e Ferreira^(10,12).

Inchamento de Foster - Os testes de inchamento de Foster foram realizados segundo indicações de Foster, Valenzuela Díaz e Ferreira^(10,12).

Preparação dos fluidos não aquosos - Os fluidos de perfuração não aquosos foram preparados segundo indicação de Ferreira⁽¹⁶⁾.

Viscosidade aparente dos fluidos não aquosos - Foi realizado segundo indicação de Ferreira⁽¹⁰⁾. O valor de VA foi comparado com o valor normatizado pela Petrobras⁽⁹⁾.

Normatização - Quando obtidos a partir de argilas organofílicas, os fluidos base óleo tem valores de viscosidade aparente normatizados para o meio dispersante óleo diesel, pela Petrobras⁽⁹⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise granulométrica por difração de laser - Na Tabela 1 estão apresentados os resultados das análises granulométricas das argilas Cinza Superior e Verde Superior. As argilas apresentam uma curva de distribuição de partículas larga e monomodal, sendo obtido um diâmetro médio de partículas menor de 6,95µm e maior para a Verde Superior de 9,19µm, um volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2µm menor de 11,96% para a Cinza Superior e maior de 16,36% para a Verde Superior. Analisando os resultados de distribuição de tamanho de partículas,

verifica-se que provavelmente estas amostras terão características semelhantes às esmectíticas de Boa Vista, PB.

Tabela 1. Análise granulométrica das amostras

Amostras	Argila (%) ($x < 2\mu\text{m}$)	Silte (%) ($2\mu\text{m} < x < 20\mu\text{m}$)	Areia (%) ($x > 20\mu\text{m}$)	Diâmetro médio (μm)
Cinza Superior	11,96	76,53	11,51	9,19
Verde Superior	16,36	78,58	5,06	6,95

Composição química por fluorescência de raios X - Na Tabela 2 estão apresentadas as composições químicas das argilas Cinza Superior e Verde Superior. Analisando esses resultados observa-se que as argilas possuem composição química típica de argilas bentoníticas^(10,13).

Tabela 2. Composição química das amostras

Amostras	Óxidos (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Outros	PR
Cinza Superior	53,50	26,12	3,70	0,80	3,24	0,84	1,26	10,59
Verde Superior	50,60	22,60	11,0	0,60	2,90	1,60	1,20	9,40

PR- Perda ao rubro.

Difração de raios X – Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas das argilas Cinza Superior e Verde Superior.

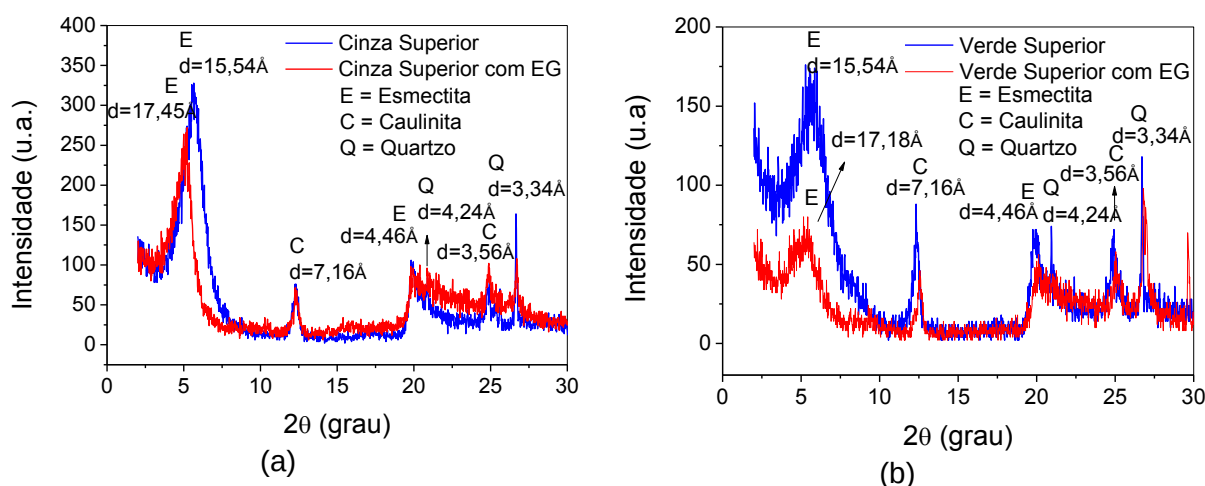


Figura 1. DRX das argilas (a) Cinza Superior e (b) Verde Superior.

Analisando a Figura 1, verifica-se para ambas as argilas a presença do argilomineral esmectítico, caracterizada pelas distâncias interplanares de 15,54Å e

4,46Å; caulinita, caracterizada pelas distâncias interplanares de 7,16Å e 3,56Å; e, quartzo, caracterizado pela distância interplanar de 3,34Å. A presença do argilomineral esmectítico foi confirmado pelo uso de etilenoglicol com expansão da distância interplanar basal para 17Å. Dessa forma verifica-se que as argilas possuem difratogramas típico da argila bentonítica^(10,13,14).

Análise térmica diferencial e termogravimétrica - A partir da curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial das argilas Cinza Superior e Verde Superior, Figura 2, foram observadas as seguintes transformações térmicas: um pico endotérmico em torno de 139°C e 136°C respectivamente, característico da presença de água livre e adsorvida, grande pico endotérmico com máximos em 579°C para a argila Cinza Superior e 582°C para a argila Verde Superior, característico da presença de hidroxilas da folha octaédrica, e pico exotérmico com máximo em 932°C e 901°C para as argilas Cinza Superior e Verde Superior, respectivamente, relacionado à nucleação de mulita com formação do quartzo β. Já nas curvas TG foram observados os eventos característicos da perda de água e perda de hidroxilas com uma perda total de massa de cerca de 17,20% e 17,32% para as argilas Cinza Superior e Verde Superior, respectivamente.

Numa análise conjunta verifica-se que as argilas estudadas apresentam comportamento térmico similares às análises de argilas bentoníticas mediante estudos anteriores⁽¹⁴⁾.

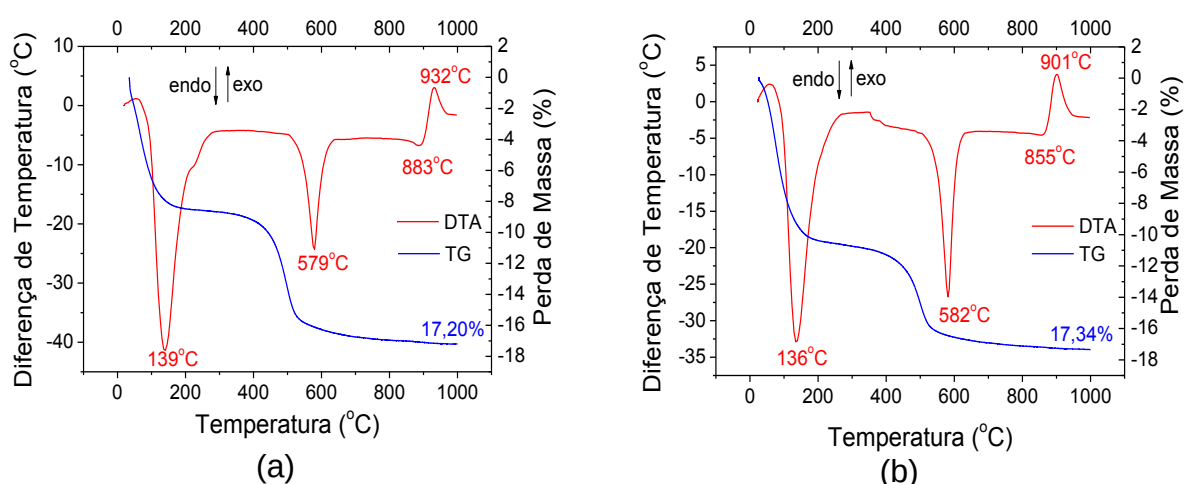


Figura 2. Termogramas das argilas (a) Cinza Superior e (b) Verde Superior.

Análise granulométrica por difração de laser - A Tabela 3 apresenta o resultado das análises granulométricas das argilas purificadas (overflow). Analisando a Tabela

3, observa-se que o processo de purificação conduziu a redução do tamanho médio equivalente das partículas, um aumento no teor da fração argila e uma diminuição no teor de areia, sendo características favoráveis para o processo de organofilização.

Tabela 3. Distribuição granulométrica após hidrociclonagem das argilas

Amostras	Argila (%) ($x < 2\mu\text{m}$)	Silte (%) ($2\mu\text{m} < x < 20\mu\text{m}$)	Areia (%) ($x > 20\mu\text{m}$)	Diâmetro médio (μm)
CS_P	24,53	75,47	0	4,58
VS_P	27,23	72,77	0	4,04

CS_P: Cinza Superior purificada; VS_P: Verde Superior purificada.

Difração de raios X – Na Figura 3 estão apresentados os resultados de DRX das argilas purificadas por hidrociclonagem. Pelo difratograma das argilas bentoníticas observa-se a presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pelas distâncias interplanares basais de aproximadamente 15Å e 4,45Å, a presença do argilomineral caulinita, caracterizado pelas distâncias interplanares de 7,06Å e 3,56Å, e a presença de quartzo, caracterizado pela distância interplanar de 3,34Å. Através dos difratogramas das argilas purificadas, observa-se que ocorreu uma redução significativa na intensidade do pico de quartzo, indicando que o tratamento de purificação foi eficiente na remoção de grande parte desses minerais acessórios presentes na argila.

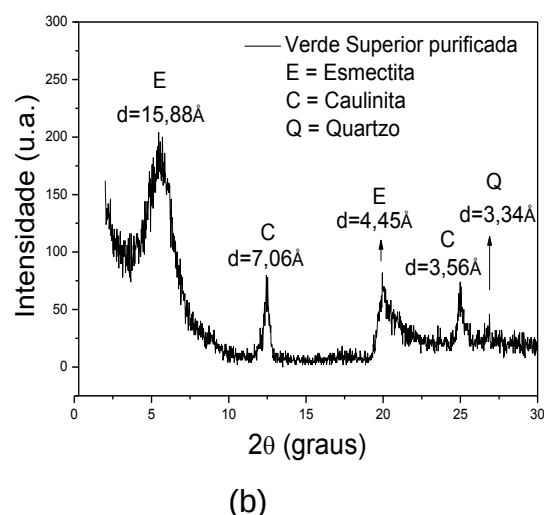
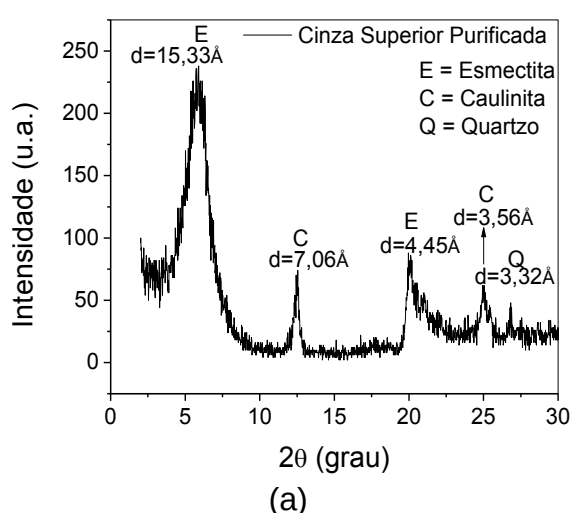


Figura 3. DRX da argila (a) Cinza Superior e (b) Verde Superior purificada.

Composição química por fluorescência de raios X - Na Tabela 4 estão apresentados as composições químicas das argilas Cinza Superior e Verde Superior, após o processo de hidrociclonagem. Analisando a Tabela 4, observam-se as seguintes variações da composição química após o processo de purificação: o teor de SiO₂ em todos os casos mostra-se menor que a amostra inicial; ocorre um leve aumento da perda ao rubro, indicando maior concentração da fração argilosa, os demais teores apresentam-se similares.

Tabela 4. Composição química das argilas purificadas

Amostras	Óxidos (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Outros	PR
CS_P	52,87	26,14	3,68	0,79	3,22	0,64	1,13	11,45
VS_P	48,89	22,75	11,63	0,62	2,87	1,39	1,27	10,67

CS_P: Cinza Superior purificada; VS_P: Verde Superior purificada; PR: Perda ao rubro.

Análise térmica diferencial e termogravimétrica - A partir da curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial das argilas Cinza Superior e Verde Superior, submetida ao processo de purificação por hidrociclonagem, foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico em torno 140°C característico da presença de água livre e adsorvida; grande pico endotérmico com máximo em cerca de 578°C, caracterizando a presença de hidroxilas da folha octaédrica; e, pico exotérmico com máximo por volta de 902-927°C, relacionado à nucleação de mulita com formação do quartzo β. Já nas curvas TG foram observados os eventos característicos da perda de água e perda de hidroxilas e uma perda total de massa de aproximadamente 18,12% e 17,84% para as argilas Cinza Superior e Verde Superior, respectivamente. Com isso, verifica-se que as argilas purificadas apresentam as mesmas transformações térmicas que a não purificada, com uma diferença nas temperaturas máximas dos picos endo-exotérmico, o que pode estar associado às diferenças na granulometria das amostras. As argilas naturais apresentou perda de massa menor do que a amostra purificada, o que concorda com as observações obtidas com o ensaio de difração de raios X, evidenciando que a argila purificada deve possuir uma menor quantidade de quartzo e, por conseguinte, uma maior fração argila que a amostra natural.

Difração de raios X – Na Figura 5 estão apresentados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões das argilas Cinza Superior e

Verde Superior, não purificadas e purificadas e tratadas nos teores de 15%, 30% e 45% do tensoativo Praepagen WB.

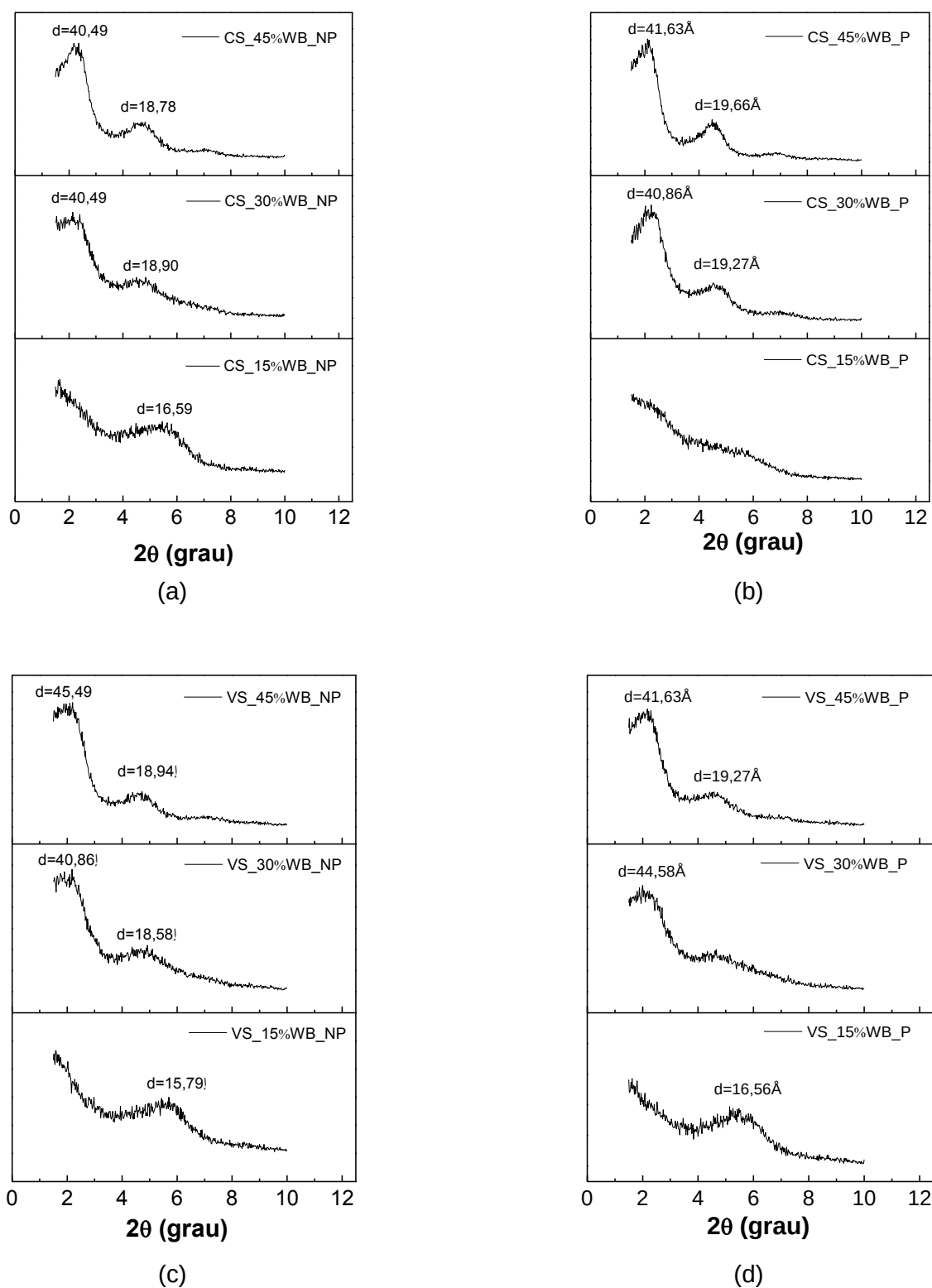


Figura 4. DRX da argila Verde Superior organofilizada com 15%, 30% e 45% do tensoativo (a) não purificada e (b) purificada.

Analisando a Figura 5 verifica-se que em todas as amostras a distância original aumentou de cerca de 12Å para cerca de 40Å, respectivamente. Tanto para as amostras não purificadas como para as purificadas, foi observado o aumento do pico característico do argilomineral esmectítico com a incorporação do tensoativo e a medida que elevou-se seu percentual. Isto indica que houve intercalação do tensoativo na fração argila, e que com o aumento do teor de tensoativo houve também um aumento da quantidade intercalada. Para as amostras organofilizadas com 15% do tensoativo, observa-se que houve uma intercalação muito pequena, com uma indefinição do seu pico característico.

Inchamento de Foster - Na Tabela 5 estão apresentados os resultados estatísticos dos inchamentos de Foster das argilas organofílicas, não purificadas e purificadas obtida a partir das argilas Cinza Superior e Verde Superior, tratada com o tensoativo iônico Praepagen WB nos teores de 15%, 30% e 45%, no meio orgânico óleo diesel. Analisando a Tabela 5, verificou-se que as amostras de argilas não purificadas apresentaram de “nenhum” a “médio” inchamento, tanto com agitação quanto sem agitação, enquanto que as amostras purificadas apresentaram inchamento de “baixo” a “alto”, e dentre elas a que apresentou alto inchamento após agitação foram as amostras: CS_30%WB_P; CS_45%WB_NP; CS_45%WB_P e VS_45%WB_P evidenciando dessa forma, que as argilas purificadas apresentou uma melhor afinidade química entre as argilas organofílicas, o tensoativo Praepagen WB e o óleo diesel.

Tabela 5. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo diesel.

Amostras	24h sem agitação (mL)	24h com agitação (mL)	Amostras	24h sem agitação (mL)	24h com agitação (mL)
CS_15%WB_NP	1,5	2,0	VS_15%WB_NP	1,5	2,0
CS_15%WB_P	2,0	3,5	VS_15%WB_P	2,5	3,0
CS_30%WB_NP	3,0	4,0	VS_30%WB_NP	2,5	3,5
CS_30%WB_P	5,5	10,0	VS_30%WB_P	4,0	5,0
CS_45%WB_NP	4,0	8,5	VS_45%WB_NP	4,5	8,0
CS_45%WB_P	7,0	16,0	VS_45%WB_P	6,0	9,0

CS: Cinza Superior; VS: Verde Superior; NP: não purificada; P: purificada.

Viscosidades das dispersões argilosas em meio orgânico - Na Tabela 6 estão apresentados os resultados de viscosidade aparente das dispersões obtidas a partir das argilas organofílicas não purificadas e purificadas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo diesel. Os fluidos base óleo obtidos a partir de argilas organofílicas só atendem as especificações da norma supracitada quando a VA para todos os teores atingirem os requisitos mínimos⁽⁹⁾. Dessa, forma, analisando a Tabela 6 observa-se que apenas a amostra Cinza Superior purificada e organofilizada com 45% do tensoativo iônico Praepagen WB nos quatro teores normatizados, conduziu a resultados adequados frente a normatização da Petrobrás, já a amostra Verde Superior natural não apresenta resultados reológicos frente a normatização supracitada.

Tabela 6. Viscosidade Aparente (VA) das argilas organofilizadas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo diesel.

Amostras	Quant. de argila(g)	VA (cP)	Amostras	Quant. de argila(g)	VA (cP)
CS_15%WB_NP	2,4	5,3	VS_15%WB_NP	2,4	7,3
	6,0	5,0		6,0	8,5
	9,6	6,8		9,6	9,0
	13,2	8,5		13,2	10,5
CS_15%WB_P	2,4	9,0	VS_15%WB_P	2,4	7,3
	6,0	8,8		6,0	7,0
	9,6	8,5		9,6	10,0
	13,2	9,0		13,2	10,5
CS_30%WB_NP	2,4	7,5	VS_30%WB_NP	2,4	7,5
	6,0	7,8		6,0	7,8
	9,6	8,5		9,6	8,5
	13,2	9,5		13,2	8,8
CS_30%WB_P	2,4	13,8	VS_30%WB_P	2,4	7,0
	6,0	9,5		6,0	7,8
	9,6	10,0		9,6	8,0
	13,2	12,0		13,2	8,8
CS_45%WB_NP	2,4	11,3	VS_45%WB_NP	2,4	11,3
	6,0	9,8		6,0	9,8
	9,6	11,0		9,6	10,0
	13,2	14,0		13,2	11,5
CS_45%WB_P	2,4	13,3	VS_45%WB_P	2,4	10,0
	6,0	15,0		6,0	7,8
	9,6	15,5		9,6	9,0
	13,2	19,3		13,2	10,5

CS: Cinza Superior; VS: Verde Superior; NP: não purificada; P: purificada.

CONCLUSÕES

Frente os resultados obtidos, conclui-se que:

- os ensaios de caracterização evidenciaram que as amostras são constituídas por argilomineral do grupo da esmectita, com a presença de minerais acessórios, principalmente caulinita e quartzo, podendo ser denominada de bentonita;
- as argilas esmectíticas não purificadas e purificadas apresentaram incorporação do tensoativo após organofilização;
- o inchamento de Foster no meio orgânico óleo diesel, evidenciou uma melhor afinidade com as argilas purificadas e organofilizadas com o tensoativo Praepagen WB com relação as amostras não purificadas;
- apenas a amostra Cinza Superior purificada e organofilizada com 45% do tensoativo iônico Praepagen WB nos quatro testes, conduziram a resultados adequados frente a normatização da Petrobrás⁽⁹⁾.

REFERÊNCIAS

1. SILVA, M. M.; PATRÍCIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F.; Preparação e avaliação da argila verde organofílica usando diferentes concentrações de surfactante catiônico visando seu uso na separação óleo/água. **Scientia Plena**, v. 7, n. 9, 2011.
2. MILLER, G. T.; SPOOLMAN, S. **Living in the environment: principles, connections and solutions**. 16 ed. Belmont: Brooks/Cole, p. 353, 2009.
3. TEXEIRA NETO E.; TEXEIRA NETO A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.
4. MENEZES, R. R.; MELO, L. R. L.; FONSECA, F. A. S.; FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B.; NEVES, G. A. Caracterização de argilas bentoníticas do Município de Sussego, Paraíba, Brasil. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3., n. 2, p. 36-43, 2008.
5. DELBEM, M. F.; VALERA, T. S.; VALENZUELA DIAZ, F. R.; DEMARQUETTE, N. R. Modification of a Brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts. **Química Nova**, v. 33, n. 2, São Paulo, 2010.
6. SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmectitas organofílicas, conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais, produtores /fornecedores nacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 3, p.1-11, 2008.
7. NÓBREGA, K. C.; WANDERLEY, A. S. D.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.;

- MELO, T. J. A. Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 84-90, 2011.
8. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DIAZ, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, 2008.
9. PETROBRAS, Argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo – especificação e método de ensaio, EP-1EP-00023-A, 2011.
10. FERREIRA, H. S. Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.
11. Foster, M. D., Geochemical studies of clay minerals. (II) Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite. **Amer. Miner.** 38, 994, 1953.
12. VALENZUELA DÍAZ, F. R. Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
13. SOUZA SANTOS, P., **Tecnologia de argilas**, Ed. Edgard Blücher, Vol 1 e Vol 3, São Paulo, 1992.
14. MENEZES, R. R.; MARQUES, L. N.; CAMPOS, L. A.; FERREIRA, H. S.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A. Use of statistical design to study the influence of CMC on the rheological properties of bentonite dispersions for water-based drilling fluids, **Applied Clay Science**, 2010.

IONIC SURFACTANT SMECTITE CLAYS ORGANOPHILIZATION FOR USE IN OIL BASE DRILLING FLUIDS

The main deposits of bentonite are located in Boa Vista, PB. For the expansion of reserves, mineral production and consolidation in the state as the largest producer in the country, studies have been conducted by UFCG on the clays recently discovered in the districts of Cubati and Pedra Lavrada, PB, Brazil. This paper aims at the characterization of new bentonite deposits, aiming the development of natural and purified organoclays for use in oil base drilling fluids. The characterization was made through techniques: AG, XRD, EDX, TG and DTA. In the purification, a hydrocyclone was used and in the organophilization process the surfactant Praepagen WB was used. The results showed that the characterization is typical of bentonites, the purification process was efficient, however, the rheological study showed that the clay sample studied shows potential for application in oil base drilling fluids.

Key-words: smectite; purification; organophilization; drilling fluids.