

ESTUDO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DA ARGILA ARGEL CN ORGANOFILIZADA PARA APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

J. S. Albuquerque¹, D. S. Figueiroa¹, G. E. Gomes², B. V. de Sousa¹

¹Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campus Avenida Aprígio
Veloso, Campina Grande – PB, jonassantana25@gmail.com

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – IFCE

RESUMO

As argilas bentoníticas do grupo da montmorilonita apresentam-se como uma das mais importantes argilas com aplicação frequente em fluidos utilizados no processo de perfuração de poços de petróleo. Estudos recentes demonstram a perda das propriedades reológicas das bentonitas provenientes das lavras do município de Boa Vista-PB. Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência de diferentes concentrações do sal quaternário de amônio (Cetremide) no processo de organofilização, visando sua utilização em fluidos de perfuração a base de água, comparando-o com um fluido a base de óleo. Por meio dos difratogramas e do inchamento de Foster verificou-se o processo de organofilização e através das análises das propriedades reológicas observou-se que não ocorreram melhoras significativas quando se utilizou fluido a base de água, já o fluido a base de óleo teve resultados dentro das normas exigidas pela Petrobras.

Palavras-chave: Argila organofílica, Fluido de perfuração e Propriedades reológicas.

INTRODUÇÃO

Argila bentonítica

O termo bentonita é empregado atualmente para designar argilas constituídas principalmente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo das esmectitas, uma

família de argilas com propriedades semelhantes: em contato com água, expande várias vezes o seu volume, formando géis tixotrópicos ⁽¹⁾. As bentonitas sódicas apresentam, em especial, um alto índice de inchamento e uma capacidade de troca de cátions elevados, o que lhes conferem uma grande aplicabilidade, principalmente como aditivos em fluidos de perfuração ⁽²⁾.

As argilas bentoníticas são constituídas por estruturas lamelares formadas por uma folha octaédrica de Al_2O_3 entre duas folhas tetraédricas de SiO_2 , nas posições octaédricas os cátions podem ser Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , e na camada tetraédrica pode ocorrer substituições isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} , como ilustrado na figura 1 ⁽³⁾.

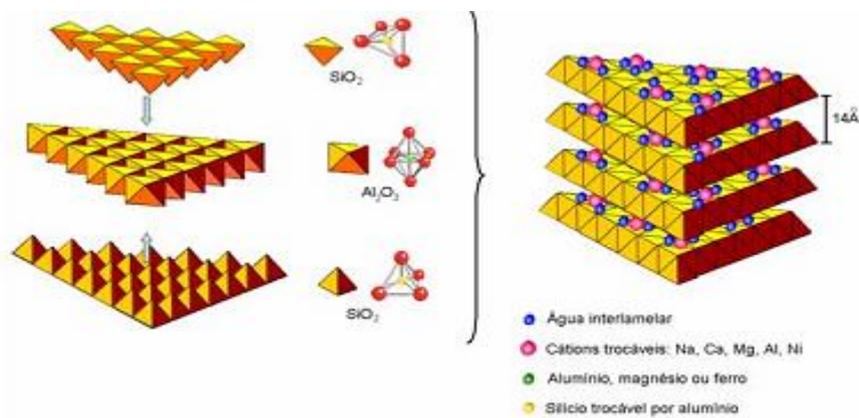


Figura 1 - Estrutura da argila bentonítica

Se o cátion trocável é predominantemente Na^+ , a argila é homocatiônica e tem a capacidade de inchar quando umedecida em água, se existem vários cátions trocáveis presentes, a argila é dita policatiônica e não apresentam tendência de inchar na presença da água. A Capacidade de Troca de Cátions (CTC) das bentonitas varia de 80 a 150 meq/100g de argila, sendo superior aos demais argilominerais que geralmente não ultrapassa 40 meq/100g de argila. A facilidade de troca de cátions depende de sua valência, concentração, dimensão e hidratação além de outros fatores ⁽⁴⁾.

Argilas organofílicas

As argilas organofílicas são produzidas, geralmente, a partir da reação de troca catiônica de uma argila (hidrofílica) com sais quaternários de amônio ⁽⁵⁾.

O sal é adicionado a uma dispersão aquosa de argila bentonítica sódica altamente delaminada, cujas camadas encontram-se totalmente separadas, e a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions sódio e as longas cadeias orgânicas situam-se entre as camadas dos argilominerais, passando de hidrofílica para hidrofóbica ⁽⁶⁾. A figura 2 apresenta um esquema da síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions ⁽⁷⁾.

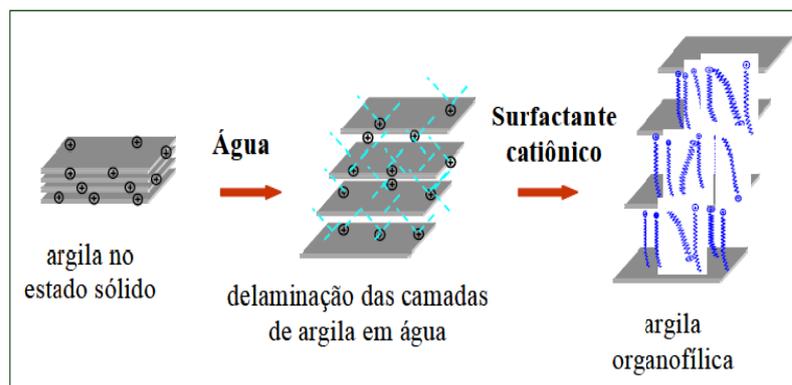


Figura 2 – Esquema do processo de organofiliação

Fluídos de perfuração

Os fluidos a base de água são os mais aplicados em função do seu baixo custo, além de atender às exigências básicas desejadas: estabilidade térmica, facilidade de bombeamento e tratamento, biodegradabilidade, resultando em menores impactos ambientais. Entretanto, algumas situações, tais como: perfuração de folheados hidrofílicos e formações portadoras de sal, requerem a utilização de fluidos mais compatíveis como os fluidos à base de óleo ⁽⁸⁾, estes últimos são formados por uma emulsão onde a fase contínua é um líquido não aquoso e argilas organofílicas constituem a fase sólida e aditivos são usados para controlar e obter as propriedades desejadas ⁽⁹⁾.

Para que um fluido de perfuração possa ser caracterizado como um fluido adequado ele depende de algumas propriedades reológicas, tais como, densidade, consistência de gel, viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP) e controle do volume do filtrado (VF) ⁽¹⁰⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

O material em estudo trata-se de uma amostra de argila bentonítica sódica industrializada comercialmente conhecida como Argel CN cedida pela Bentonit União Nordeste Ltda. – BUN, localizada no município de Boa Vista – PB, Brasil. Foi utilizado inicialmente o sal quaternário de amônio o Cetremide[®] (brometo de cetil trimetil amônio) para a organofilização da argila em função da sua capacidade de troca de cátions em 100, 150 e 200% da CTC. Para determinação do inchamento de Foster foram utilizados os seguintes solventes: etanol, óleo diesel e gasolina.

Preparação das argilas organofílicas

Para a obtenção da argila organofílica, foram preparadas dispersões contendo 1600 mL de água destilada e 32 g de argila. A argila foi adicionada aos poucos, sob agitação mecânica contínua e aquecimento a 80 °C. As dispersões foram agitadas por 20 min. Adicionou-se soluções aquosas do sal nas proporções de 100, 150 e 200% da CTC da argila e realizada agitação da dispersão por mais 30 min. Os recipientes foram fechados e mantidos a temperatura ambiente por 24 horas. O material foi filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa a 60 °C por 48 horas. O material seco foi desaglomerado e passado em peneira ABNT 200 (74 µm)⁽¹¹⁾.

Preparação das dispersões

Para determinação das propriedades reológicas VA, VP e VF misturou-se 24,30 g de bentonita a base seca com 500 mL de água deionizada. Foi mantida sob agitação por 20 min até a formação da lama com velocidade de 16.000 a 20.000 rpm no ar. A dispersão obtida permaneceu em repouso por um período de 24 horas em recipiente fechado⁽¹²⁾.

Inchamento de Foster

Adicionou-se, lentamente e sem agitação, 1,0 g de argila organofílica em 50 mL do solvente contido em proveta de 100 mL. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas. Após o tempo de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação). Logo em seguida, agitou-se o conteúdo da proveta, com bastão de vidro, por 5 minutos, deixando novamente o sistema em repouso. Após 24 horas de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento com agitação) ⁽¹³⁾. Para interpretação dos resultados do teste de inchamento de Foster, faz-se necessário as avaliações apresentadas na tabela 1, que foram adotadas pelo Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

Tabela 1 - Considerações adotadas pelo LMPSol para teste de inchamento de Foster ⁽¹⁴⁾.

Inchamento	Faixa (mL/g)
Não Inchamento	Igual ou inferior a 2
Baixo	3 a 5
Médio	6 a 8
Alto	Acima de 8

Volume do Filtrado

Para determinar o volume do filtrado utiliza-se a amostra de lama preparada e, transferindo-a para o recipiente de filtro – prensa contendo papel de filtro Whatman número 50 e aplica-se uma pressão, de modo que esta atinja 690 KPa em até 30 segundos, recolhe-se o filtrado em proveta graduada durante 30 minutos a partir do momento da aplicação da pressão, que é mantida constante. Anota-se o volume com precisão de 0,2 mL, que é expresso como volume do filtrado VF.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inchamento de Foster

A tabela 2 apresenta os valores obtidos com as amostras em diferentes concentrações do sal quaternário de amônio.

Tabela 2 - Resultados de inchamento de Foster para diferentes tipos de solventes.

Solventes	Argel CN 125 meq Na ₂ CO ₃ /100g de argila	Argel CN 100% da CTC	Argel CN 150% da CTC	Argel CN 200% da CTC
Sem agitação (mL/g)				
Etanol	3,0	4,0	4,0	4,0
Óleo diesel	4,0	5,0	5,0	5,0
Gasolina	4,0	5,0	5,0	5,0
Com agitação (mL/g)				
Etanol	4,0	5,0	5,0	5,0
Óleo diesel	5,0	6,0	6,0	6,0
Gasolina	5,0	6,0	6,0	6,0

As amostras de argilas organofílicas apresentam inchamentos similares em álcool, com e sem agitação, com valores variando entre 3 e 4 mL/g, caracterizando inchamento baixo. Esses valores de inchamento em etanol são similares aos obtidos com diversas argilas bentonitas brasileiras organofilizadas com o sal cloreto de benzil dodecil dimetil amônio ⁽¹⁵⁾. Em óleo diesel, com e sem agitação, as amostras apresentaram inchamentos entre 4 e 6 mL/g, esse valor deve está associado possivelmente a ausência do radical benzil no sal utilizado neste trabalho. Em gasolina com e sem agitação foram obtidos valores de inchamento entre 5 e 6 mL/g, caracterizando um inchamento de baixo para médio. No geral os inchamentos foram baixos devido à argila utilizada no processo.

Análises de DRX

A partir dos difratogramas apresentados na figura 3, é possível perceber que o pico característico do argilomineral da montmorilonita da Argel CN 200% da CTC apresentou um aumento da distância interlamelar superior ao da Argel CN - Na₂CO₃, passando de 12, 81 Å para 19,04 Å. Estes resultados confirmam a intercalação do sal quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila.

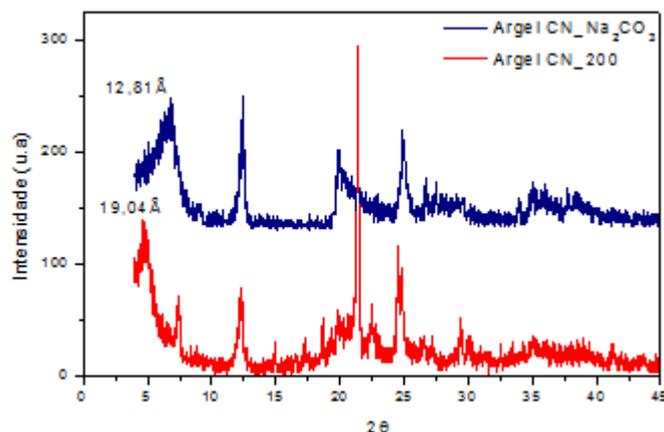


Figura 3 - Difratomogramas de Raios X das argilas Argel CN Na_2CO_3 e Argel CN 200% da CTC.

Determinação das propriedades reológicas

A partir da Figura 4 observou-se que as dispersões preparadas utilizando argilas organofílicas com diferentes concentrações de sal quaternário não provocaram melhorias nas propriedades reológicas da argila Argel CN. Todas as amostras estudadas apresentaram valores de VF acima do máximo especificado pela Petrobras ⁽¹²⁾. Como também, verificou-se que VA e VP apresentaram-se abaixo da especificação mínima. Este fato pode ser atribuído à presença do grupo orgânico, proveniente do sal quaternário entre as lamelas da argila que não permite a quebra das ligações químicas da estrutura da argila.

A Figura 5 apresenta os valores das propriedades reológicas para o fluido a base de óleo diesel, evidenciando que os valores estão dentro das normas proposta pela Petrobras, principalmente a VP e o VF das concentrações 3 e 4 ⁽¹⁶⁾.

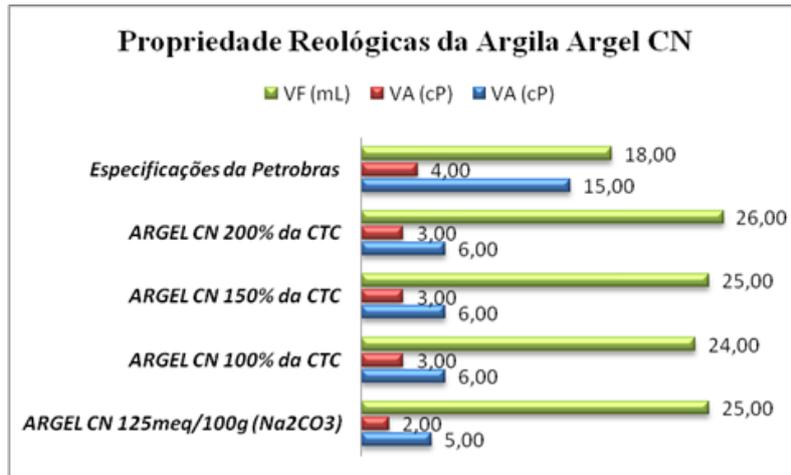


Figura 4 - Propriedades Reológicas da Argila Argel CN em fluido a base de água.

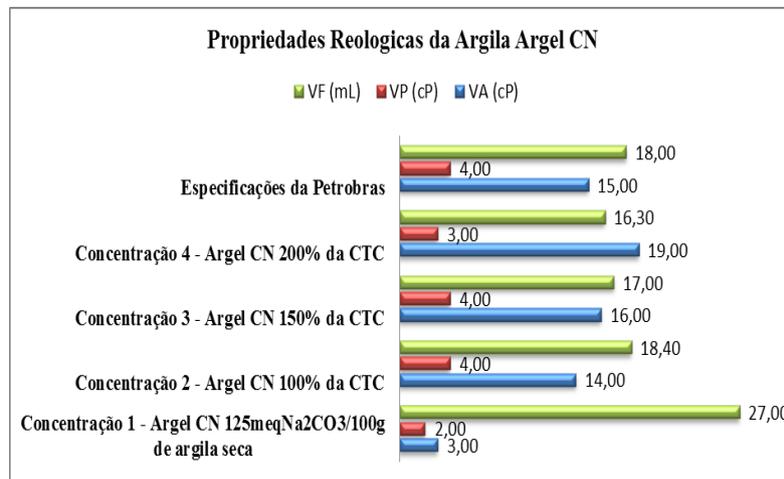


Figura 5 - Propriedades Reológicas da Argila Argel CN em fluido a base de óleo diesel.

CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos verificou-se que a argila Argel CN organofilizada com diferentes concentrações de sal quaternário apresentou baixo inchamento nos solventes orgânicos e apresentou aumento do distanciamento interlamelar, comprovando o processo de organofilização. A argila teve maior afinidade no fluido à base de óleo diesel, com valores dentro das normas estabelecidas pela Petrobras.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao FNDE/PET/DEQ/IFCE/UFCG e a Bentonit União Nordeste Ltda pela doação dos insumos.

REFERÊNCIAS

1. DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral, 2011. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/>.
2. COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS H. S. Argilas Especiais: O que são, caracterização e propriedades. Química Nova, 30(1), p. 146-152, 2007a.
3. GRIMSHAW, R. W.; The chemistry and physics of clays, 4 Ed, TechBooks, 1971.
4. SOUZA SANTOS, P.; Tecnologia de argilas, Ed. Edgard Blücher, v. 3, São Paulo, 1992.
5. FERREIRA, H. S.; Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo, 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba - PB.
6. LABA, D.; Rheological properties of cosmetics and toiletries, New York, Editora Marcel Dekker, p.09-33, 1993.
7. PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D.; A review on polymer-layered silicate nanocomposites, Progress in Polymer Science, v.33, p.1119–1198, 2008.
8. SANTOS, J. A. C. M.; FILHO, A. F.; VIDAL, E. L. F.; SANTOS, K. P. F.; SANTOS, M. I.; COSTA, R. M.; GARCIA, R. B.; COSTA, C.; GIRÃO, J. H. S. Avaliação da resistência térmica de fluidos de perfuração à base de óleo vegetal, Anais do Rio Oil & Gas Expo and Conference, 2006, Rio de Janeiro - RJ.
9. BERNIER, R.; GARLAND, E.; GLICKMAN, A.; JONES F.; MAIRS H.; MELTON R.; RAY J.; SMITH, J.; THOMAS, D.; CAMPBELL, J., Environmental aspects of the use and disposal of non aqueous drilling fluids associated with offshore oil & gas operations. International Association of Oil & Gas Producers Report No: 342, Inglaterra, Londres, 2003.
10. BARBOSA, M. I. R.; Bentonitas aditivadas com polímeros para aplicação em fluidos de perfuração, 2005. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba – PB.

11. MENEZES, R. R.; ÁVILA JÚNIOR, M. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. *Cerâmica*, v. 54, n. 330, 2008.
12. PETROBRAS, Método, N-2605, 1998a.
13. CABRAL, S. B.; RODRIGUES, S. C. G.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA DÍAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F., Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 4.3, p. 21-28, 2009.
14. VIANNA, M. M. G. R.; JOSÉ, C. L. V.; PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M.; VALENZUELA DÍAZ, F. R., Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos, *Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo*, p. 1860-1871, 2002.
15. VALENZUELA DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. A Importância das argilas industriais brasileiras, *Química Industrial*, v. 42, p. 33-37, 1992.
16. PETROBRAS, Método N-2258, 1997 e Método N-2259, 1997.

STUDY OF THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE CLAY ARGEL CN ORGANOPHILIZED FOR APPLICATION IN DRILLING FLUIDS

ABSTRACT

The bentonite clays of the montmorillonite group present as a major clays with frequent application in process fluids used in drilling oil wells. Recent studies show the loss of rheological properties of bentonite from the mines in Boa Vista-PB. This study aims to evaluate the influence of different concentrations of quaternary ammonium salt (Cetremide) in the process of organophilization, aiming its use in drilling fluids, water based, comparing it with an oil based fluid. Through the XRD patterns and Foster swelling was found organophilization process and by analyzing the rheological properties was observed that there were no significant improvement when using water-based fluid because the fluid base oil had results in the standards required by Petrobras.

Key-words: organoclay, drilling fluid, rheological properties.