

INFLUÊNCIA DA ROTA ALCOÓLICA NO PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍTIICAS PARA O ESTUDO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE FLUIDOS NÃO AQUOSOS

Suylan Lourdes de Araújo Dantas¹, Kaio Alexandre Marques², Maria do Socorro Bezerra da Silva³, Heber Sivini Ferreira⁴

^{1,3} *Universidade Federal do Rio Grande do Norte/ Programa de Pós-Graduação Engenharia Química.*

suylanlourdes@hotmail.com¹, socorromarya@gmail.com³

^{2,4} *Universidade Federal da Paraíba/Departamento de Engenharia de Materiais.*

kaiomarques93@hotmail.com², hebersivini@gmail.com⁴

RESUMO

Não sendo as argilas bentoníticas naturalmente organofílicas, estas podem ser modificadas através de tratamentos específicos com tensoativos, passando sua natureza de hidrofílica para hidrofóbica. As argilas organofílicas são amplamente utilizadas em fluidos de perfuração não-aquosos, uma das características básicas desses fluidos é minimizar alterações físicas e químicas das formações a serem perfuradas. Estudos recentes demonstraram a influência do tipo de argila, tensoativo e presença de defloculante na reologia dos fluidos oleosos. Neste trabalho verificamos a influência do teor de argila e tensoativo na produção de argilas organofílicas, utilizando uma rota alcoólica e conseqüentemente foi analisado a reologia dos fluidos. Para tanto, realizamos a caracterização das amostras de argila industrial e argila organofilizada e por fim foram produzidos fluidos não aquosos de acordo com normatização da Petrobras para realização dos ensaios reológicos. Os resultados evidenciaram que existe influência da razão argila/tensoativo e da rota alcoólica na reologia dos fluidos não aquosos.

Palavras-chave: Fluidos não aquosos, teor de tensoativo, argila, reologia.

INTRODUÇÃO

Não sendo as argilas bentoníticas naturalmente organofílicas estas podem ser modificadas através de tratamentos específicos com tensoativos (iônicos ou não-iônicos) e serem transformadas em argilas organofílicas.¹ O mecanismo mais estudado no tratamento de organofilização consiste na adição de tensoativos iônicos, principalmente os sais quaternários de amônio. O sal é adicionado a uma dispersão aquosa de bentonita sódica altamente delaminada, facilitando a introdução de compostos orgânicos entre as lamelas.²

Com o intuito de aprofundar o estudo da rota alcoólica proposto neste trabalho, faz-se necessário um estudo prévio, entretanto, foi constatada a existência de uma carência literária sobre o assunto, tendo em vista que se trata de um trabalho inovador. Estudos prévios feitos por Valenzuela constataram um aumento da distância interplanar basal com o uso do álcool etílico. Pode-se dizer que alcoóis como também etileno glicol e glicerina, são utilizados na identificação das argilas esmectíticas, tendo em vista que ao se intercalar entre as camadas 2:1 do argilomineral, provocam o aumento da distância basal, passando de valores entre 14 -15Å para valores em torno de 17Å.³

O uso do álcool etílico em suspensões cerâmicas tem o intuito de mudar o caráter da suspensão de Newtoniano para Não-Newtoniano. De início a adição do álcool expande o espaço interlamelar da argila para posterior aumento da viscosidade do meio. Com o propósito de aumentar a viscosidade de uma suspensão cerâmica, com o acréscimo do álcool etílico a suspensão, identifica-se que com o aumento da quantidade de álcool

acrescentado é proporcional a variação de viscosidades alcançadas.⁴

A argila bentonítica quando associada a um álcool aromático vai promover uma reação de substituição eletrofílica aromática, esta podendo tomar vários caminhos dependendo da quantidade de anéis aromáticos presentes na molécula. A explicação para este comportamento se dá devido ao efeito indutivo causado pelo anel aromático e a diferença significativa de energia entre os intermediários da reação, favorecendo a formação de compostos assimétricos.⁵

As argilas organofílicas são muito utilizadas em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Os fluidos são misturas de componentes, onde uma parte é sólida constituída pela argila organofilizada e uma parte líquida, constituída por uma dispersão. Uma das características básicas dos fluidos de perfuração é minimizar alterações físicas e químicas das formações a serem perfuradas.⁶

Atualmente existem estudos sobre a utilização de argilas organofílicas em fluidos de perfuração de poços de petróleo base óleo em vários locais do país como também do mundo.^{7,8} Além de estudos reológicos e caracterização dos componentes empregados na preparação das dispersões entre argila/tensoativo.^{1,9,10}

Desta forma, o principal objetivo deste trabalho é estudar a influência da adição de álcool etílico hidratado na fase de dispersão da argila, que busca aumentar a distância interplanar basal das camadas da argila,³ influência dos teores de argila e tensoativo na reologia de fluidos não aquosos.

MATERIAIS E METODOS

A argila bentonítica utilizada neste trabalho foi a argila Bentongel cujo fabricante é a BENTONISA, proveniente do município de Boa Vista- PB. Como agente dispersante utilizou-se o óleo diesel comercial, adquirido pela distribuidora BR. No processo de organofilização utilizou-se o álcool etílico absoluto da F. MAIA indústria e comércio Ltda, para o ajuste do pH das amostras ácido clorídrico (HCl), densidade: 1,19g/ml e 37% (m/m) da VETEC. Para solução salina saturada foi utilizado cloreto de sódio P.A, reagente analítico P.M. 58,44 CAS: 7647-14-5, F. Maia.

O tensoativo de caráter iônico foi o Praepagem WB, proveniente da Clariant S.A de São Paulo-SP e o tensoativo de caráter não iônico foi a amina etoxilada de grau 5, TA50, proveniente da Oxiteno de Mauá-SP.

A metodologia utilizada para o desenvolvimento da pesquisa consiste nas seguintes etapas. As argilas bentoníticas industriais foram caracterizadas antes e depois da organofilização com os tensoativos iônicos e não- iônicos.

A caracterização das amostras de argilas bentoníticas estudadas nesta pesquisa foi efetuada por meio dos seguintes métodos: capacidade de troca de cátions através do método de adsorção do azul de metileno (CTC)^[11], análise granulométrica por difração de laser (AG), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD). As dispersões argila+água+álcool foram caracterizadas reologicamente através da medida das viscosidades aparente e plástica.

Para determinar a viscosidade aparente das emulsões preparadas com as argilas organofilizadas e a fase

dispersiva (óleo diesel), foram feitas leituras em um viscosímetro FANN 35A.

Preparação das dispersões(água + argila + álcool)

Na preparação das dispersões foram utilizadas as argilas nas seguintes concentrações: 3,16%, 4,16%, 5,16%, 6,16% e 7,16%, em massa de argila.

No preparo da dispersão, a massa pesada da argila é misturada com água destilada+álcool etílico a temperatura ambiente com agitação de 1500rpm por 20 minutos, as proporções da razão água/álcool estudadas respectivamente foram 25%/75%, 50%/50% e 75%/25%. Após esse tempo de agitação a dispersão é deixada em repouso por 24h.

Processo de organofilização - tensoativo iônico Praepagem WB

O processo de organofilização consiste na adição do tensoativo iônico Praepagem WB na dispersão pronta com teores de 1,07 CTC, 1,29CTC, 1,50CTC, 1,72CTC e 1,94CTC (1 CTC = CTC da argila em estudo) chamadas respectivamente de Amostras 1 a 5, seguida de agitação contínua por 20 minutos para posterior filtração a vácuo e lavagem. A secagem foi de 24h a 66°C.

Processo de organofilização - tensoativo não iônico TA 50

O processo de organofilização com tensoativo não-iônico TA-50 é feito de maneira similar ao anterior, porem com teores agora em massa de 13,74g, 15,80g, 17,86g, 19,24g e 21,29g chamadas respectivamente de Amostras 1 a 5, pois não é possível a correlação com a CTC, uma vez que o tensoativo não possui carga. Estes teores são os mesmos, em massa, adicionados para a organofilização com o tensoativo iônico.

O TA 50 tem por característica deixar a mistura com caráter básico, sendo necessário o reajuste de seu pH para 7,0, através da adição de ácido clorídrico 1M, com intuito de torná-la neutra e permitir a completa interação do tensoativo com as partículas de argila. A filtração, lavagem e secagem foram feitas da mesma maneira citada anteriormente.

Preparação das Dispersões não Aquosas

Na preparação das dispersões não aquosas utiliza-se 275g da base (óleo diesel) com 84ml da solução de cloreto de sódio saturada sob agitação por 5 minutos. Esta emulsão leva o nome de lama base. A argila organofílica foi adicionada à lama base com uma variação da massa de 2,4g, 6,0g, 9,6g, 13,2g (N- EP-1EP-00023-A¹²) em agitação por 20 min. Após a preparação, a dispersão foi levada para estufa a 66°C por 16h para que ocorresse seu envelhecimento. Após o período de 16h de envelhecimento, foi medida a viscosidade aparente.

Foram utilizadas na nomenclatura dos gráficos as seguintes siglas: Onde se tem, Massa 1 corresponde ao valor de 2,4g de argila; Massa 2 corresponde ao valor de 6,0g de argila; Massa 3 corresponde ao valor de 9,6g de argila; e Massa 4 corresponde ao valor de 13,2g de argila. Esses valores são estabelecidos pela norma EP-1EP-00023-A da Petrobrás.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A argila em estudo apresentou CTC de 83,499meq/100g de argila, (este valor é considerado 1 CTC neste trabalho) valor típico de argilas bentoníticas sódicas do município de Boa Vista, PB.^[12]

A Figura 1, apresentada o resultado da análise granulométrica da argila

estudada. Observa-se um comportamento monomodal com diâmetro médio equivalente das partículas $D_M = 5,84\mu\text{m}$. Em relação ao volume acumulado, apresenta 21% de partículas com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$ que corresponde à fração argila, e maior concentração de partículas entre 4 e $8\mu\text{m}$. As demais frações acima de $2\mu\text{m}$ são provavelmente aglomerados e agregados de argila não dispersos durante o processo de determinação da granulometria.^[11]

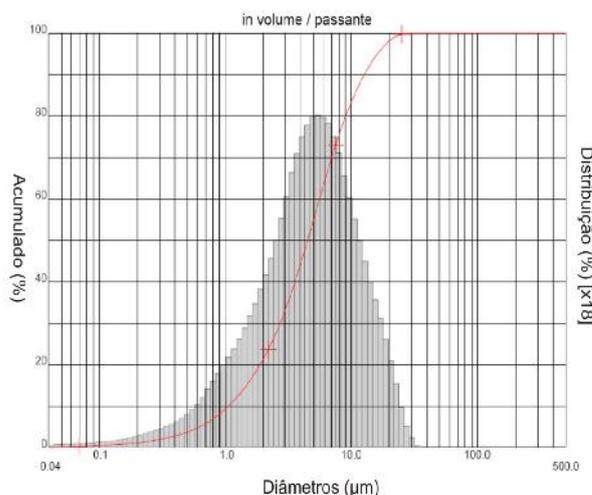


Figura 1: Resultado da distribuição do tamanho de partículas da argila Bentongel.

A Figura 2 mostra o difratograma de raios X da argila Bentongel. Observa-se que além do argilomineral esmectítico, estão presentes caulinita e quartzo na forma de minerais contaminantes. O argilomineral esmectítico é caracterizado pelas distâncias interplanares basais de $14,07\text{Å}$ e $4,45\text{Å}$, o quartzo tem como picos característicos $4,23\text{Å}$ e $3,34\text{Å}$ e a caulinita é identificada pelos picos de $7,15\text{Å}$, $4,45\text{Å}$ e $4,35\text{Å}$. De modo geral, o difratograma é típico das argila bentoníticas de Boa Vista, PB.^[11]

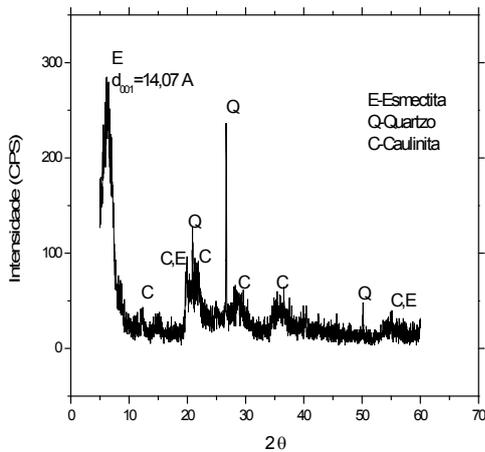


Figura 2: Difração de raios X para argila Bentongel.

Na Figura 3 estão apresentadas as curvas de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial da argila Bentongel.

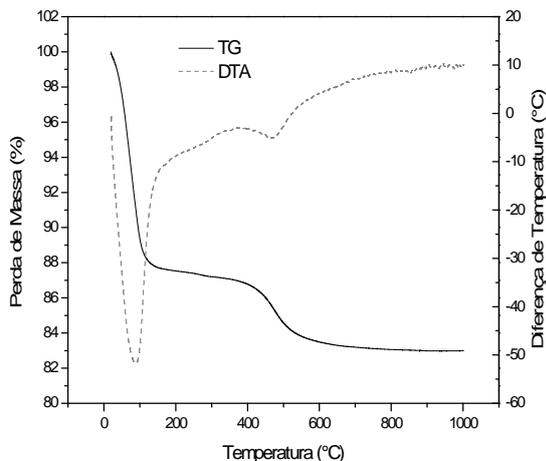


Figura 3 : Análises Térmicas da argila Bentongel.

Observamos na curva de TG, a ocorrência de dois eventos térmicos. O primeiro evento tem início em aproximadamente 25°C e término em aproximadamente 133°C, correspondendo à perda de água absorvida da argila com perda de massa de aproximadamente de 12,5%. O segundo evento variando entre 400°C e

550°C, corresponde a perda de hidroxilas da argila bentonítica, sendo constatada uma perda de massa de 4,6%. A perda total foi de 17,1%. Ao observar a curva termogravimétrica, não foi encontrado nenhum evento correspondente à presença de carbono livre na amostra, portanto, tem-se uma ausência de matéria orgânica na amostra bentongel.^[12] Considerando os picos do gráfico de análise térmica diferencial, pode-se notar a presença das seguintes eventos térmicos: pico endotérmico com máximo em 90°C característica da presença de água livre e conseqüente evaporação, pico endotérmico com máximo em 470°C correspondendo a liberação de hidroxilas. E leve pico endotérmico à 850°C correspondente a destruição do retículo cristalino.^[13]

As amostras de argila Bentongel com os teores de 50% de H₂O e 50% de álcool apresentaram os melhores valores de viscosidades, isso pode ser explicado provavelmente devido à maior delaminação das camadas da argila com a presença do álcool neste teor, assim pode-se acreditar que no processo de organofilização o tensoativo terá uma maior facilidade de se intercalar entre as camadas da argila sendo este o teor de álcool a ser utilizado no processo de organofilização a ser empregado neste trabalho.^[5]

O processo de organofilização visto por difração de raios X, (não apresentado aqui na forma gráfica) indica a modificação do d₀₀₁ da argila de 14,07 Å para aproximadamente 41,40Å para o tensoativo WB e 44,50Å para o tensoativo TA50 nos maiores teores de tensoativo. Foi observado um aumento gradual de intensidades à medida que os teores de tensoativo eram acrescidos evidenciando a formação de uma estrutura mais organizada do ponto de

vista cristalográfico^[14]. Não existe modificação significativa quando da variação da concentração de argila.

Uma análise de todos os resultados de difração de raios X das argilas organofílicas, tanto para as amostras preparadas com o tensoativo iônico como com o tensoativo não iônico, foi observado que o acréscimo do álcool etílico no teor de 50% no processo de organofilização foi de grande importância, pois os valores encontrados de d_{001} como o progressivo aumento nas intensidades dos picos característicos, em comparação com os dados da literatura evidenciaram uma melhor intercalação do ponto de vista da difração.^[15]

Sem o uso do álcool no processo de organofilização, já se obtinha grandes espaçamentos entre as camadas da argila, com uma média de aproximadamente 37Å para ambos os tensoativos^[16]. Com o acréscimo do álcool etílico na realização da organofilização com o tensoativo TA50, foi observado um aumento em torno de 7,56Å ou 16% em relação às amostras de argila sem a presença do álcool^[16]. Na organofilização com o tensoativo Praepagem WB, foi observado um acréscimo em torno de 3,41Å ou 10,5% em relação às amostras de argila sem a presença do álcool^[11].

O processo de organofilização visto por fluorescência de raios X (não apresentado aqui em forma gráfica) indicam a presença crescente de carbono, antes ausente, como visto nas análises térmicas, proveniente do tensoativo orgânico, à medida que seus teores são elevados.

As Figuras 4 (a), (b), (c), (d) e (e) apresentam os gráficos das viscosidades aparentes das dispersões de lama base com argilas organofílicas tratadas com o tensoativo TA 50 comparadas com o padrão^[12].

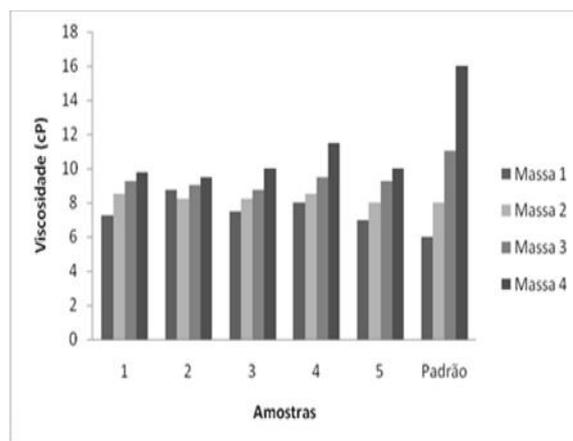


Figura 4(a): Viscosidades aparente (VA) das dispersões de lama base com argilas organofílicas Bentogel 3, 16% TA50.

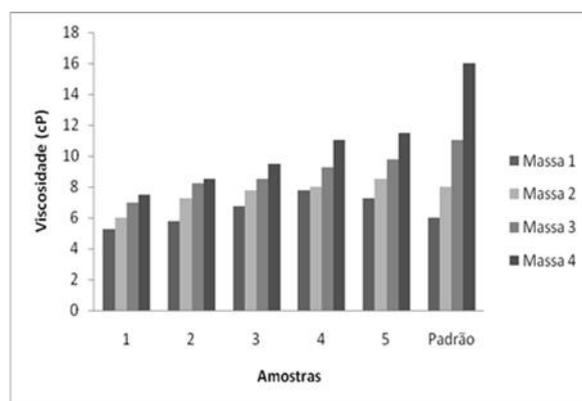


Figura 4 (b): Viscosidades aparente (VA) das dispersões de lama base com argilas organofílicas Bentogel 4, 16% TA50.

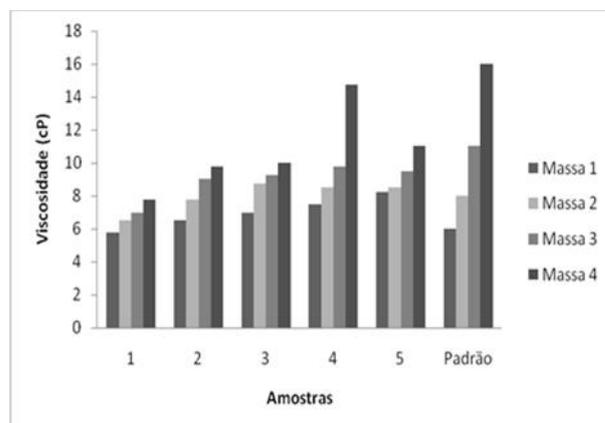


Figura 4 (c): Viscosidades aparente (VA) das dispersões de lama base com argilas organofílicas Bentogel 5, 16% TA50.

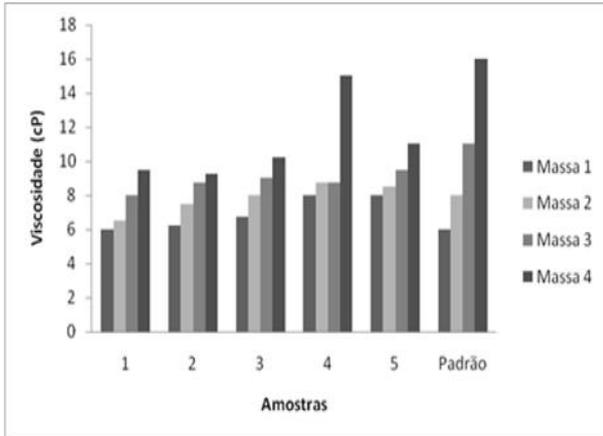


Figura 4 (d): Viscosidades aparente (VA) das dispersões de lama base com argilas organofílicas Bentogel 6,16% TA50.

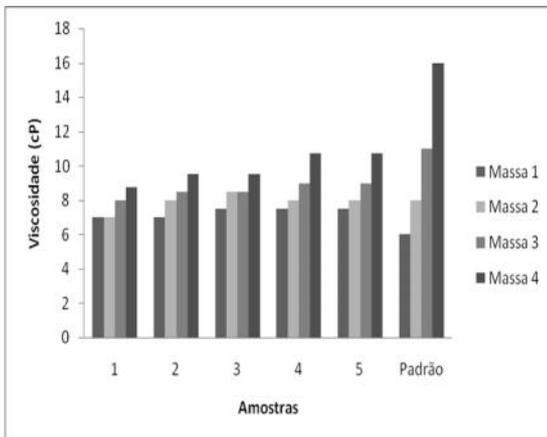


Figura 4 (e): Viscosidades aparente (VA) das dispersões de lama base com argilas organofílicas Bentogel 7,16% TA50.

De maneira geral, no caso do tensoativo TA 50 as dispersões com os teores de massa 1 e 2 conduzem a resultados uniformes e sempre dentro das normas já os teores de massa 3 e 4 sempre apresentam-se abaixo dos limites normalizados, não sendo de significativa importância o teor de argila nem o teor de tensoativo. Observa-se um comportamento semelhante à adição de uma carga inerte.

Deste modo, pode-se dizer que o tensoativo não iônico TA50 teve um bom comportamento na organofilização da argila bentonítica, sendo comprovado na análise de difração de raios X, com valores altos de distância basal,

entretanto, nos testes de viscosidades das dispersões fica demonstrado pouca afinidade com o meio dispersante, o que resulta em propriedades reológicas abaixo dos limites normalizados não sendo adequado para esta aplicação. Essa pouca afinidade deve ao fato do tensoativo possuir em suas extremidades um grupo polar, a hidroxila, e o óleo diesel ser essencialmente um alcano com cadeia contando com entre 6 e 30 átomos de carbono, e completamente apolar.

As Figuras 5 (a), (b), (c), (d) e (e) apresentam os gráficos das viscosidades aparentes das dispersões de lama base com argilas organofílicas tratadas com o tensoativo WB comparadas com o padrão^[12].

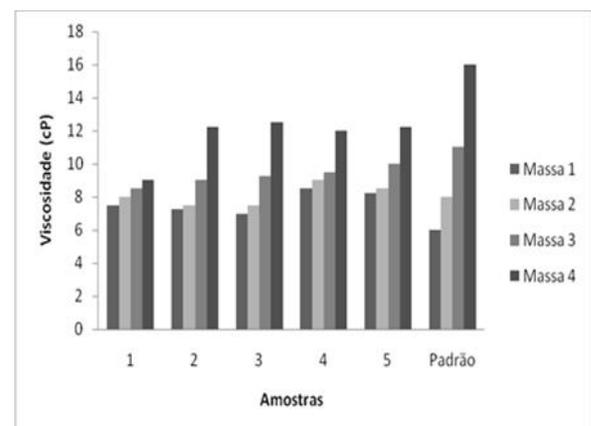


Figura 5 (a): Viscosidades aparente (VA) das dispersões de lama base com argilas organofílicas Bentogel 3,16% WB.

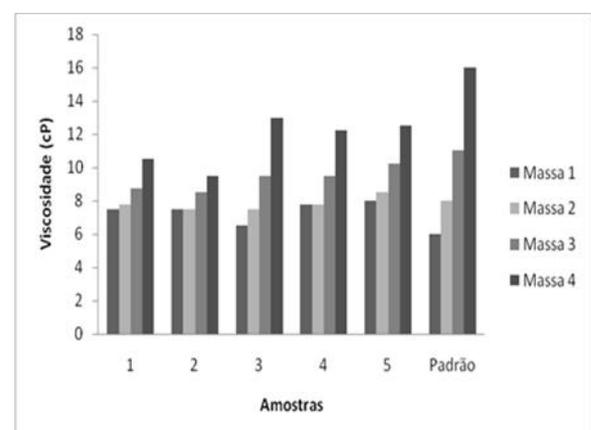


Figura 5 (b): Viscosidades aparente (VA) das dispersões de lama base com argilas organofílicas Bentogel 4,16% WB.

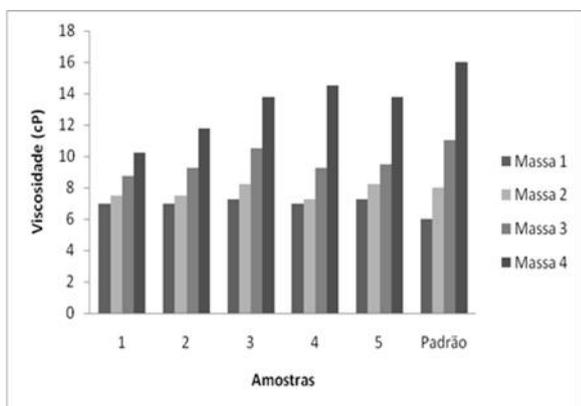


Figura 5 (c): Viscosidades aparente (VA) das dispersões de lama base com argilas organofílicas Bentogel 5,16% WB.

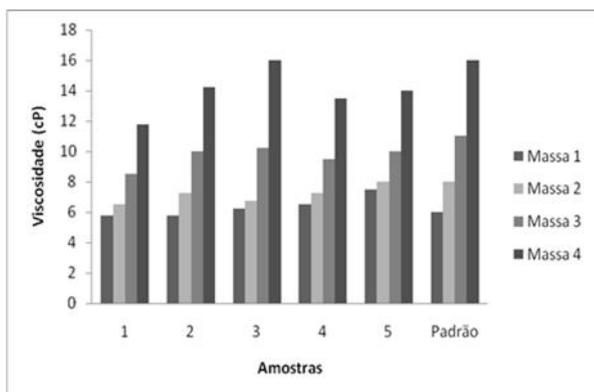


Figura 5 (d): Viscosidades aparente (VA) das dispersões de lama base com argilas organofílicas Bentogel 6,16% WB.

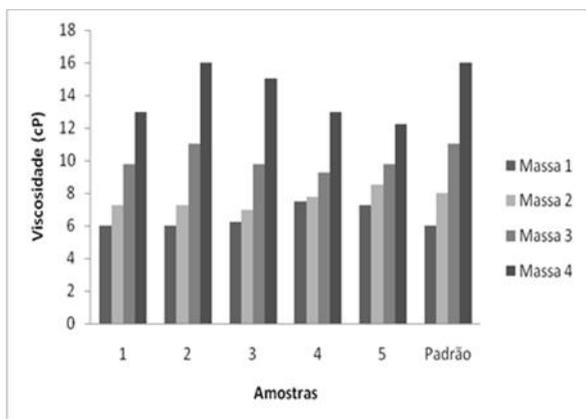


Figura 5 (e): Viscosidades aparente (VA) das dispersões de lama base com argilas organofílicas Bentogel 7,16% WB.

É notória a proximidade entre os valores experimentais e os valores padronizados, houve um significativo acréscimo nas viscosidades aparentes experimentais em relação ao TA 50, principalmente nas massas 3 e 4 para cada concentração de tensoativo, isso confirma uma melhor afinidade química entre a argila organofilizada com o tensoativo WB e a lama base de óleo diesel. Essa afinidade advem da natureza apolar do tensoativo, que possui em suas extremidades cadeias carbonicas acíclicas, saturadas e homogêneas, portanto apolares, que são misíveis em meios apolares com o oleo diesel, componente principal da lama base. Este tensoativo é adequado para esta aplicação.

Deste modo, pode-se dizer, neste caso, que o teor de tensoativo se mostrou uma variável importante nos estudos reológicos, já o teor de argila se mostrou uma variável pouco significativa. As amostras com os melhores resultados foram, 6,16% de argila para a composição 3 de tensoativo e a amostra de 7,16% de argila e composição 2 de tensoativo, para o tensoativo praepagem WB que satisfizeram a normatização existente.

Uma análise conjunta e todos os resultados indicam que a rota alcoólica utilizada neste trabalho promoveu um maior aumento dos espaçamentos interplanares durante o processo de organofilização^[11, 16] e que este aumento permitiu a obtenção de argilas organofílicas com propriedades reológicas dentro dos limites normatizados. Fato ainda não reportado na literatura com argilas provenientes de Boa Vista, PB^[4, 11, 16].

CONCLUSÕES

O processo de dispersão via rota alcoólica se mostrou eficiente, podendo ser comprovado com o aumento da distância interplanar basal nas amostras da argila organofílica, identificadas pela análise de difração de raios X.

As argilas organofílicas obtidas com tensoativo WB, vistas através da difração, evidenciaram a intercalação dos tensoativos através do aumento da distancia interplanar basal, que teve um aumento de 14,07Å para uma média de 44Å.

As argilas organofílicas obtidas com tensoativo TA50, vistas através da difração, evidenciaram a intercalação dos tensoativos através do aumento da distancia interplanar basal, que teve um aumento de 14,07Å para uma média de 46Å.

Portanto, pode-se dizer que o teor de tensoativo se mostrou uma variável importante nos estudos reológicos, já o teor de argila se mostrou uma variável não significativa. Sendo comprovados nas amostras com os melhores resultados dos teores de tensoativos que foram, 6,16% de argila para a composição 3 de tensoativo e a amostra de 7,16% de argila e composição 2 de tensoativo, para o tensoativo praepagem WB.

REFERÊNCIAS

1. MARTINS, A.B.; FERREIRA, H.S.; COSTA, D.L.; CARDOSO, M.A.F.; FERREIRA, H.C.; NEVES, G.A.; Estudo das variáveis do processo de preparação das dispersões de argila bentoníticas para obtenção de argilas organofílicas. 52 Congresso Brasileiro de Ceramica, 2008. Anais: Congresso Brasileiro de Ceramica, Florianopolis, 2008.
2. FERREIRA, H.S.; MARTINS, A.B.; COSTA, D.L.; TEIXEIRA NETO, E.; MELO, T.J.A.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C.; Desenvolvimento de uma planta piloto para produção de argilas organofílicas com tensoativos não- iônicos. 52 Congresso Brasileiro de Ceramica, 2008. Anais: Congresso Brasileiro de Ceramica, Florianopolis, 2008.
3. VALENZUELA DIAZ, F. R.; Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas. 1994. Tese (Doutorado na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo) São Paulo.
4. ZYŁA, G.; CHOLEWA, M.; WITEK, A.; Dependence of viscosity of suspensions of ceramic nanopowders in ethyl alcohol on concentration and temperature. Nanoscale Research Letters, 2012.
5. SALCEDO, R.; SALMO, M.; CABRERA, A.; SANORES, L.E.; Clay promoted oligomerisation of benzylic alcohols via EAS pathway: a theoretical study. Journal of Molecular Structure (Theochem) 497, 75–82, 2000.
6. ROELOFS, J.C.A.A.; P.H. BERBEN, P.H.; Preparation and performance of synthetic organoclays. Applied Clay Science 33, 13–20, 2006.
7. FALODE, O.A., EHINOLA, O.A., NEBEIFE, P.C.; Evaluation of local bentonitic clay as oil well drilling fluids in Nigeria. Applied Clay Science 39, 19–27, 2008.
8. Fluidos de perfuração- Introdução aos fluidos de perfuração- Curso de fluido de perfuração e completação; Universidade Integrada do Brasil.
9. VIKAS MAHTO, SHARMA, V.P.; Rheological study of a water based oil well drilling fluid. Journal of Petroleum Science and Engineering 45, 123–128, 2004.
10. AMORIM, L.V.; GOMES, C.M.; SILVA, F.L.H.; FERREIRA, H.C.; Comportamento reológico de dispersões de argilas bentoníticas: efeitos do tipo de ferramenta, velocidade e tempo de agitação. Cerâmica 48, 308, Out/Nov/Dez 2002.
11. NORMA EP-1EP-00011-A: “VISCOSIFICANTE PARA FLUIDOS

- USADOS NA EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO E GÁS” PETROBRÁS, 2011.
12. NORMA EP-1EP-00023-A: “ARGILA ORGANOFÍLICA PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO À BASE DE ÓLEO – ESPECIFICAÇÃO E MÉTODO DE ENSAIO” PETROBRÁS, 2011.
 13. FERREIRA, H.S.; Otimização do processo de organofilização de bentonitas visando seu uso em fluidos de perfuração não aquosos. 2009. Tese (Doutorado no programa de pós- graduação em engenharia de processos) UFCG, Campina Grande.
 14. SOUSA, P.S.; Ciência e Tecnologia de Argilas. São Paulo: Ed. Da USP/Edgard Blucher Ltda, 1975.
 15. SOUSA, F. K. A.; Estudo de composição de argilas organofílicas para fluidos de perfuração de poços de petróleo em águas ultraprofundas. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) –UFCG, Campina Grande, 2010.
 16. GUEDES, I. C.; FERREIRA, H. S.; Desenvolvimento e aplicação de argilas organofílicas em tintas e vernizes. Relatório de PIBIC 2011-2012.