

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



10^º pdpetro

Realização



TÍTULO DO TRABALHO:

Tratamento de argilas para utilização em fluidos base óleo

AUTORES:

Francisco Sales Nobre Junior, Klismeryane Costa de Melo e Paloma Azevedo da Silva

INSTITUIÇÃO:

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte - IFRN

TRATAMENTO DE ARGILAS PARA UTILIZAÇÃO EM FLUIDOS BASE ÓLEO

Abstract

At present, the use of oil-based drilling fluid in oil well drilling is widely disseminated in the global context. One of the raw materials that make up this kind of fluid are the organophylic clays that, due to their molecular structure, hydrate themselves in an organic phase and provide the fluid gain in its rheological characteristics. This type of clay is obtained from sodium bentonitic clays that hydrate in the aqueous phase, to which this process is given the name of organizing and the greater commitment is to diminish the effect of this hydration by canceling its swelling in water and providing for the hydration of the clay obtained in oil. This work describes the process of obtaining, in the laboratory, an organophylic clay from sodium bentonitic clays, looking towards the use of this clay as a component in the formulation of oil-based fluids, based on the methodology described by Ferreira et al, 2002. To this end, Bromide of Cetil Trimethylammonium was used to organize two types of bentonitic clays. Treated clays were characterized by Foster and X-ray diffraction tests. The samples were then used in oil-based perforation fluids and the reological parameters (apparent viscosity, plastic and flow limit,) as well as their respective flow curves were analyzed at room temperature and at 248°F. The Foster Swelling Test indicated that there was no affinity of clays treated in an aqueous medium and the results analyzed through X-ray diffraction tests showed that the interleaving of the Cetyl Trimethylammonium bromide in the clay structure, stating the organization, possible application of the Cetyl Trimethylammonium bromide treated samples in the oil-based fluid formulations. Fluids obtained showed good chemical stability and a suitable rheological characteristic for the type of desired application.

Introdução

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais (Souza Santos, 1992). O uso de argila pela humanidade vem desde a antiguidade, elas são empregadas em diversos setores como indústrias de cerâmicas, usadas para clareamento em indústria têxtil e de alimentos e usadas para adequar a reologia de fluidos de perfuração na área petrolífera.

As argilas bentoníticas (neste caso, caracteriza-se por argila esmectíticas), vem apresentando uma crescente utilidade, tendo sua aplicação em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, cargas para polímeros, papel, etc. O aumento do uso das argilas bentoníticas se deve a variedade de argilas existente e as propriedades físico-químicas delas como inchamento, adsorção, plasticidade, propriedades reológicas e coloidais, etc. Entretanto, várias dessas aplicações só são melhoradas após a modificação superficial das argilas (Paiva et al, 2008).

O uso de argilas esmectíticas nesse estudo tem como base às pequenas dimensões dos cristais e à elevada CTC (capacidade de troca de cátions) desses argilominerais, e isso faz com que as reações de intercalação sejam mais rápidas (Pereira, 2003).

Argilas bentoníticas contém em sua composição o sódio como cátion. As argilas organofílicas têm sido obtidas a partir da adição de sais quaternários de amônio em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nessas dispersões aquosas as partículas elementares ou lamelas, devem encontrar-se umas separadas das outras, facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas. A argila bentonita sódica passa de hidrofílica para organofílica quando seus cátions trocáveis são substituídos pelos cátions do sal (Souza Santos, 2008 e Valenzuela-Díaz, 1999).

Os sais quaternários de amônio, que pertencem ao grupo de surfactantes catiônicos, são bastante utilizados em processos de organofilização de argilas bentonitas devido às suas características químicas de ter cargas positivas e com cadeias longas de carbono apolar. A troca de cátions que ocorre entre o sal e a argila bentonita sódica é importante porque aumenta a distância entre as camadas. Sendo assim, a argila obtida não será mais solúvel em água e será compatível com matrizes poliméricas (Zilg, 2000 e Araújo et al, 2004).

As argilas organofílicas possuem a capacidade de inchar em solventes orgânicos específicos. Apresentam a propriedade de fornecer dispersões tixotrópicas, a baixas concentrações de argila, nesses solventes específicos. Os solventes orgânicos que irá hidratar uma argila organofílica depende do tipo de bentonita sódica que serviu de matéria-prima, do tipo de sal quaternário de amônio e do processo de obtenção da argila organofílica (Ferreira et al, 2002).

O presente trabalho teve como objetivo obter, a partir de argilas bentoníticas, argila organofílica, utilizando um tensoativo catiônico na organofilização. A eficiência da organofilização foi avaliada através do teste de Foust e da técnica de difração de raio-X (DRX). Fluidos de perfuração base óleo foram formulados e os parâmetros reológicos avaliados com e sem temperatura.

Metodologia

Foram utilizadas duas amostras bentonitas de localizações diferentes, denominadas de IF1 e UF1, o aditivo químico utilizado nesta pesquisa foi o brometo de cetrimônio (CTAB).

Obtenção das argilas organofílicas

Foram preparadas soluções contendo 768g de água e 32g de argila. As soluções foram preparadas adicionando-se a argila, aos poucos e com agitação mecânica do Fann agitador Hamilton HMD200 110V. Após a adição da argila a agitação foi continuada por 20 minutos. Em seguida uma solução contendo 20ml de água e 20,4g de CTAB foi inserida e efetuada agitação mecânica concomitante, continuada por mais 20 minutos, posteriormente os frascos foram deixados em repouso em temperatura ambiente. Depois de 24 horas de repouso as soluções foram filtradas em Funil de Büchner com Kitassato, usando papel de filtro como meio filtrante e vácuo. As massas obtidas foram secas em estufa a 60°C, durante um período de 48 horas. As massas secas foram moídas em pilão manual até se obter materiais poeirentos. Em seguida passou-se a amostra na peneira ABNT com malha mesh 140. Após o procedimento de organofilização da argila, obteve-se as argilas IF2 e UF2.

Caracterização das argilas

Teste de Foster

Foi adicionado 1g de argila para cada 50 ml de água em uma proveta e realizado o teste de Foster, posteriormente os recipientes foram deixados em repouso em temperatura ambiente no laboratório. Depois de 24 horas foi realizada a análise do inchamento antes do procedimento e após o procedimento. Esse teste foi realizado para as argilas bentonitas e para os materiais obtidos após o procedimento de organofilização.

Difração de raios-X

Realizamos a caracterização por difração de raios-X na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Em um padrão de DRX a partir de uma rede cristalina, um número de reflexões é gerado e cada um associado a um plano de rede (identificado pelos índices de Miller h, k, l) e ocorrendo a uma posição angular 2θ , dependendo dos espaçamentos interplanares ($d^{(hkl)}$) e em um comprimento de onda (PEREGO e VILLA, 1998).

Parâmetros Reológicos

Para a análise foi preparado dois fluidos base óleo com os materiais obtidos. Posteriormente foi utilizado o viscosímetro Fann 35A à 18°C e 120°C, para a verificação das deflexões em rotações por minuto. A partir das leituras das deflexões a 600 até 3 rpm, foram determinados a viscosidade aparente (Equação 1), viscosidade plástica (Equação 2) e limite de escoamento (Equação 3).

$$\text{Viscosidade aparente (VA)} = L600/2 \quad (1)$$

$$\text{Viscosidade plástica (VP)} = L600 - L300 \quad (2)$$

$$\text{Limite de escoamento (LE)} = L600 - VP \quad (3)$$

Resultados e Discussão

Análise de Foster

A Figura 1 apresenta as imagens dos ensaios de Foster realizado com as argilas IF1 e UF1 antes e depois do tratamento de organofilização com sais quaternários de amônio.

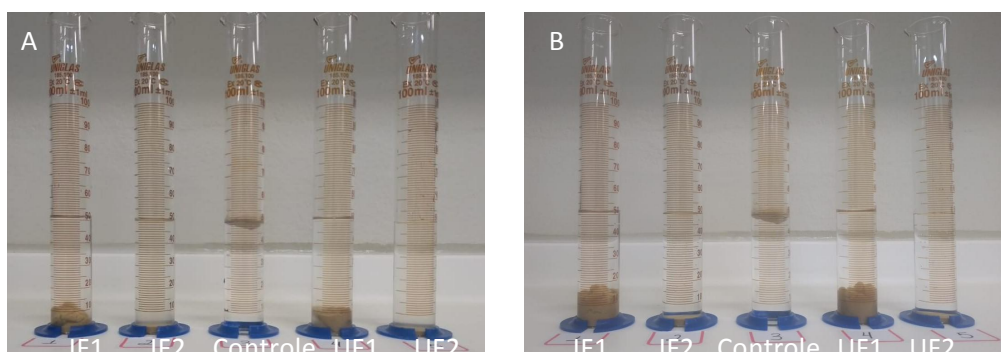


Figura 1: Ensaio Foster em solução aquosa (A) 0 hora e B (após 24 horas), IF1, IF2, Controle, UF1 e UF2 respectivamente.

Como pode ser observado na Figura 1, as argilas sem tratamento (amostras IF1 e UF1) demonstraram afinidade com a água ocorrendo o inchamento alto no intervalo de 48 horas, comportamento esperado para as argilas bentoníticas. A Tabela 1 apresenta o volume de argila hidratada logo após a mistura com o dispersante e depois de 24 horas em repouso para todas as argilas estudadas.

Tabela 1: Análise do teste de Foster realizado sem agitação.

ARGILA	MEDIÇÃO 0H EM ml	MEDIÇÃO 24H EM ml	MEDIÇÃO 48H EM ml
IF1	7	11	12
UF1	5	10	11
IF2	1	1	1
UF2	1	1	1
Controle	5	5	5

Verifica-se na Tabela 1, que as amostras IF2 e UF2 resultantes do tratamento de organofilização com o brometo de cetrimônio, não manifestaram qualquer afinidade e interação com o dispersante. Outro fator observado é que as argilas tratadas se comparada a amostra controle (argila organofílica industrial) mantiveram as características no quesito inchamento, se mantendo estáveis e sem interação com a água, o que caracteriza o caráter hifrofóbico das amostras.

Difração de raios-X

A Figura 2 apresenta os resultados da análise de DRX para as amostras IF1, IF2, UF1 e UF2.

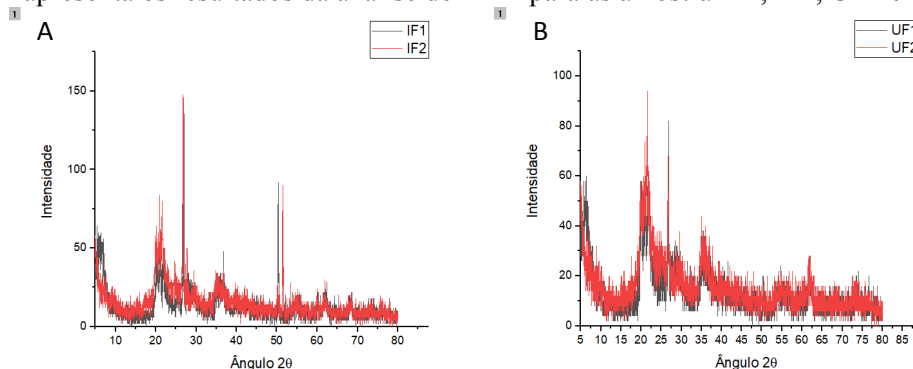


Figura 2 - Ditratogramas das argilas (A) IF1 e IF2 e (B) UF1 e UF2.

Observando os ditratogramas, podemos identificar o surgimento de novos picos na argila IF2 com distâncias interplanares basais de 21 Å, 21,6 Å e 26,78 Å e ocorreu um deslocamento do pico com distâncias interplanares basais de 50,34 Å para 51,46 Å. Para a argila UF2 também se observa novos picos com distâncias interplanares basais de 21,58 Å, 26,68 Å e 35,08 Å. As modificações nas distâncias interplanares basais e novos picos confirmam a incorporação do Brometo de cetrimônio obtendo assim as argilas organofílicas.

Ensaio reológico

A Figura 3 apresenta as curvas de fluxo obtidas pelas argilas organofilizadas (IF2 e UF2) e argila organofílica comercial, respectivamente com e sem temperatura.

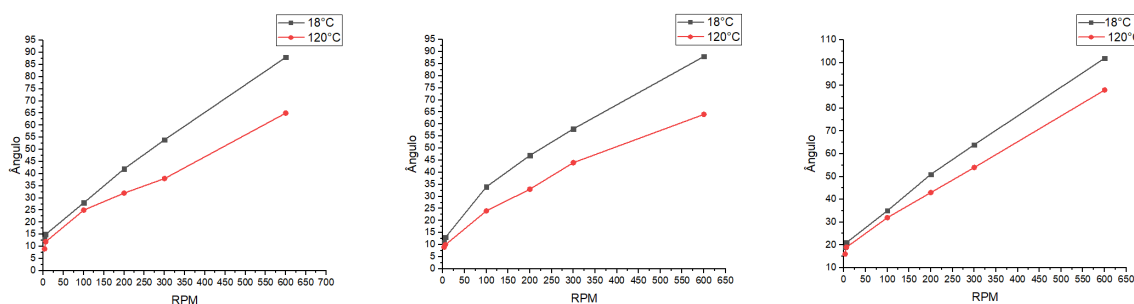


Figura 3 – Teste reológico nas amostras IF2, UF2 e Controle respectivamente.

Analisando as curvas de fluxo obtidas pelos fluidos base óleo sem temperatura formulados com as argilas organofilizadas em laboratório (IF1 E UF2), percebe-se comportamento semelhante ao fluido formulado com argila organofílica comercial. O comportamento das curvas de fluxos obtidas com aplicação de temperatura também foram semelhantes aos obtidos pelo fluido controle. Ressalta-se ainda uma redução na reologia dos fluidos causada pela degradação térmica dos polímeros presentes na formulação de todos os fluidos.

A Tabela 2 apresenta os resultados dos parâmetros reológicos obtidos para os fluidos formulados com a argila organofilizada em laboratório (IF1 e IF2) e a argila organofílica comercial.

Tabela 2: Resultado dos parâmetros reológicos dos fluidos						
FLUIDO	VA		VP		LE	
	18°C	120°C	18°C	120°C	18°C	120°C
IF2	44	32,5	34	27	54	38
UF2	44	32	30	20	58	44
Controle	51	44	38	34	64	54

Observando os parâmetros reológicos da Tabela 2, percebe-se que as amostras IF2 e UF2 resultaram em fluidos IF2 e UF2 com significativos parâmetros reológicos, ou seja, pode-se afirmar que possuem resultados proporcionais ao do fluido Controle, propiciando, assim, condições para o uso destes em perfuração de poços de petróleo.

Conclusões

Argilas organofílicas foram obtidas a partir de argilas bentoníticas e Brometo de cetrimônio. Os resultados mostraram a presença dos grupos organofílicos característicos na argila e a intercalação destes entre as camadas da argila, podendo afirmar assim que foi obtido um fluido de perfuração base óleo com argila organofílica.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto Federal do Rio Grande do Norte (IFRN) e a Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) por todo fornecimento necessário de material e apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

Souza Santos, P., Ciência e Tecnologia de Argilas, vol. 1, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1989.

Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Valenzuela Díaz, F. R., Organoclays: properties, preparation and applications, Applied Clay Science 42 (2008) 8-24.

PEREIRA, K. R. O. Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se e argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, 2003.

Valenzuela-Díaz, F. R. - “Obtenção de Argilas Organofílicas Partindo-se de Argila Esmectítica e do Sal Quaternário de Amônio ARQUAD 2HT-75”, in: Anais do 43º

Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 43201, Florianópolis - SC (1999).

Zilg, C.; Diestsche, F.; Engelhardt, T. & Miilhaust, R. Plástico Industrial, p. 64 (2000).

Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A.; Santana, L. N. L.; Barbosa, R.; Oliveira, A. D.; Ferreira, H. S.; Araújo, H. L. & Ávila Jr., M. M. - “Sinterização e Caracterização de Argilas Organofílicas a partir de Diferentes Sais Quaternários de Amônio visando sua Utilização em Nanocompósitos”, in: Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 1, Curitiba - PR (2004).

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

FERREIRA, H.s. et al. OBTENÇÃO DE ARGILAS ORGANIFÍLICAS ATRAVÉS DA ADIÇÃO DE SAL QUATERNÁRIO DE AMÔNIO EM ARGILAS BENTONITAS SÓDICAS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 1., 2002, Natal. **CBECIMAT**. Natal: Cbecimat, 2002. p. 1 - 7.