

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



10^o pdpetro

Realização



TÍTULO DO TRABALHO:

ORGANOFILIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA ATAPULGITA PARA PREPARAÇÃO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO À BASE ÓLEO

AUTORES:

Thiago Augusto de Oliveira, Lorena Mirela Ricci, João Gabriel dos Santos Martins, Dr^a. Kássie Vieira Farias, Dr. Gelmires de Araujo Neves

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande

ORGANOFILIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA ATAPULGITA PARA PREPARAÇÃO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO À BASE ÓLEO

Abstract

In the petroleum industry, drilling fluids are crucial for drilling operations as they play roles such as drill cooling, gravel circulation and maintaining well pressure, and ensure efficient, fast and safe drilling. Oil-base drilling fluids are generally used in radioactive shale formations and for high pressure and high temperature wells. An important factor for drilling fluid is the choice of clay to be used, which is responsible for most of the desired properties in a fluid. In this study the clay used was attapulgite. Thus, the present work aims to carry out a rheological study of the fluids prepared with the organophilized clays for oil-base drilling fluids formulation. To do so, initially the clay was organophilized. Four formulations were studied varying the amount of clay and surfactant, named Samples 1, 2, 3 and 4, respectively. Soon after, the characterization of the organophilized samples was made through the techniques of chemical analysis by fluorescence of X-ray (EDX), thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA). After organophilization and characterization, oil-base drilling fluids were prepared with the aid of a mechanical stirrer. Soon after, the rheological study of the fluids was performed, by determining the apparent viscosity (VA) and plastic viscosity (VP) of the fluids with the aid of a viscometer. By comparing the results obtained with the minimum viscosity requirements contained in the standard specified by Petrobras, it was observed that Sample 1 and Sample 3 achieved the minimum apparent viscosities required to be used as oil-base drilling fluids. In addition, it was observed that the minimum requirements for the lowest clay concentration values could be achieved, resulting in savings during drilling, since a smaller amount of clay was used in the samples for the preparation of the drilling fluid.

Introdução

Os fluidos de perfuração (ou lama de perfuração) podem ser definidos como misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos, e por vezes, até gases. Do ponto de vista químico, eles podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes (THOMAS *et al.*, 2001).

Na indústria do petróleo, os fluidos de perfuração são cruciais para as operações de perfuração, uma vez que desempenham papéis de resfriamento de brocas, circulação de cascalhos e manutenção da pressão no poço, além de garantirem uma perfuração eficiente, rápida e segura.

De acordo com Darley e Gray (1988), os fluidos de perfuração são classificados conforme a sua base, ou seja, a fase contínua ou dispersante do fluido em: fluido à base de água: as partículas sólidas encontram-se suspensas na água ou salmoura. O óleo pode estar emulsificado na água, nesse caso a água é denominada de fase contínua; fluido à base de óleo: as partículas sólidas encontram-se suspensas no óleo; fluido à base de gás: os cascalhos são removidos por uma corrente de alta velocidade de ar ou gás natural, agentes de formação de espuma são adicionados para a remoção de pequenos influxos de água e os fluidos base óleo, que são geralmente utilizados em situações em que há folhelhos reativos na formação, para poços HPHT (alta pressão e alta temperatura), poços direcionais, poços que há necessidade de alta lubrificação entre a coluna e as formações ou quando as condições geológicas requerem uma maior estabilidade do furo do poço (FRIEDHEIM e SHINNIE, 1991).

Outro fator importante para o fluido de perfuração é a escolha da argila a ser utilizada, sendo a mesma responsável pela maior das propriedades desejadas em um fluido. Existem diversos tipos de argilas que são utilizadas nos fluidos de perfuração, sendo uma delas a atapulgita (paligorsquita), que é um silicato complexo de magnésio constituído por cristais alongados.

A atapulgita possui propriedade físico-químicas que a tornam adequada para diversos usos industriais, tais como fluido de perfuração, descoramento de óleos vegetais, minerais e animais, absorventes de óleos e graxas, absorvente de dejetos de animais domésticos, purificação de águas domésticas, entre outros (ALMEIDA E CHAVES, 1995).

Segundo Haden e Schwint (1967), citado por Harben (1997), a atapulgita, quando utilizada em fluido de perfuração apresenta um desempenho similar a bentonita, no entanto é considerada inferior em muitos aspectos. Entretanto, como a atapulgita não é virtualmente afetada por eletrólitos, é particularmente efetiva em ambientes saturados com sal, no qual a bentonita falha para manter as suas propriedades tixotrópicas.

Com isso, esse trabalho tem como objetivo realizar um estudo reológico dos fluidos preparados com as argilas organofilizadas para formulação de fluido de perfuração à base óleo

Metodologia

- **Organofilização das Argilas**

Primeiramente foi feita a organofilização da argila, sendo a argila utilizada a atapulgita. Para a preparação da argila, foi calculado que para 800 mL é necessário 80g de argila, mas levando-se em consideração o erro de 5% foram adicionados mais 4g de argila a solução.

Para o tensoativos, foi definido que seriam feitas soluções com concentração de 30% e 35% de tensoativos, sendo o valor calculado baseado na quantidade de argila adicionada, esses valores expressos em massa correspondem a 25,2g e 29,4g, respectivamente. Para a organofilização da argila foram preparadas 3 repetições para os valores calculados de cada componente para a preparação de cada amostra, estas amostras estão descritas a seguir na Tabela 1.

Tabela 1: Formulação das amostras estudadas.

	Água destilada	Argila	Tensoativo
Amostra 1	2,4 L	252g	30% (75,6g) de TA20
Amostra 2	2,4 L	252g	35% (88,2g) de TA20
Amostra 3	2,4 L	252g	30% (75,6g) de TA50
Amostra 4	2,4 L	252g	35% (88,2g) de TA50

Para a organofilização da argila, primeiramente colocou-se a água destilada (800 mL) em um becker de vidro e colocado para a agitação no agitador magnético com aquecimento modelo Quimis Q261, que também foi responsável por fornecer calor à água. Com o auxílio de um termômetro foi medida a temperatura da água e quando a temperatura de 60° C foi atingida, foi então adicionado o tensoativo na concentração desejada. Após a dispersão foi adicionada a argila medida (84g) à solução e mantida sob agitação por uma hora, sempre havendo o controle para que a temperatura se mantivesse por volta do 60° C.

A solução com a argila foi colada em um recipiente plástico e enviada para estufa onde ocorreu a evaporação da água e secagem da argila. O período mínimo de permanência na estufa foi de 48 horas, podendo variar a depender do tensoativo utilizado e da sua concentração. Após a secagem da argila organofilizada, a mesma foi moída e peneirada. A peneira utilizada foi a peneira ABNT nº 200 (0,075mm).

- **Caracterização das Argilas**

As amostras da argila organofilizada peneirada foram coletadas para a caracterização. Os testes realizados foram: Análise Química por Fluorescência de Raios X (EDX), Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA).

- **Análise Química por Fluorescência de Raios X (EDX)**

A argila peneirada foi submetida à Análise Química por Fluorescência de Raios X. O espectrômetro de fluorescência de Raios X determina, semi quantitativamente, os elementos presentes em uma determinada amostra, através da aplicação de Raios X na superfície da amostra e a posterior

análise dos fluorescentes emitidos no equipamento EDX 720 da Shimadzu. A geração de Raios X foi feita por meio de um tubo com alvo de Rh.

- **Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)**

As Análises Termogravimétricas (TGA) e Térmica Diferencial (DTA) foram realizadas em um sistema de Análises Térmica Simultânea da Shimadzu TA 60H, com razão de aquecimento de 12,5°C/min e atmosfera de ar comprimido. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000° C e o padrão utilizado na DTA foi o óxido de alumínio (Al₂O₃) calcinado.

Com os valores da perda de massa obtidos no TGA foi possível calcular a perda ao fogo através da equação 1.

$$\frac{Massa_{110} - Massa_{1000}}{Massa_{110}} \times 100 = \% \text{ de perda ao fogo} \quad \text{Equação 1}$$

Onde o índice 110 e 1000 indicam a temperatura a ser coletado o dado necessário. Segundo Souza Santos (1984), a perda ao fogo ocorre principalmente devido às águas intercalada, de coordenação e zeolítica, à água de hidroxilas dos argilominerais e também de hidróxidos existentes, tais como Al(OH)₃ e Fe(OH)₃, o que resulta na perda de massa.

Além disso, também é possível calcular a quantidade de tensoativo incorporado através da equação 2.

$$\frac{Massa_{200} - Massa_{800}}{Massa_{200}} = \text{Tensoativo incorporado} \quad \text{Equação 2}$$

Onde a temperatura definida, representadas pelo índice 200 e 800, foram definidas após análise dos gráficos plotados utilizando o programa Origin Pro 8.

- **Medida das propriedades reológicas**

Para preparação das formulações de fluidos, primeiramente foram pesadas 2,4g, 6,0g, 9,6g e 13,2g de argila organofilizada (Atapulgita). Foram medidos também 336 mL e 84 mL de uma solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) para a preparação da lama base. Para a preparação da solução de NaCl, foram medidos 395g de NaCl para 1 litro de água destilada, as mesmas foram colocadas em um recipiente plástico e agitadas manualmente.

Após a realização das medidas, realizou-se o encaixe dos recipientes contendo o diesel e a solução de NaCl, simulando uma possível contaminação por água marinha, ao agitador mecânico para dispersão de solos Marconi MA147, que foi ligado e agitado por 5 min. Após esse tempo, o mesmo foi desligado e então adicionou-se a argila em suas diferentes concentrações a cada um dos recipientes, então o agitador foi ligado novamente e fluido foi deixado em agitação por 15 min. Ao fim deste período os fluidos preparados foram submetidos ao envelhecimento em forno rotativo (*roll over*) por 18h na temperatura de 60°C.

Após as 18h, as amostras foram agitadas durante 5 min, utilizando o agitador mecânico para dispersão de solos Marconi MA147. Em seguida foram colocadas no recipiente do viscosímetro Fann 35A, para que fossem medidas suas deflexões conforme a metodologia utilizada determina.

O viscosímetro foi ligado e foi deixado a uma rotação de 600 rpm. Após 1 min de rotação foi realizada a leitura do ângulo de deflexão (θ_{600}) e foi mudada sua velocidade para 300 rpm e após 15 s foi realizada a leitura novamente (θ_{300}).

De acordo com a norma EP-1EP-00023-A (Petrobras, 2011), foi possível determinar as propriedades reológicas do fluido como a viscosidade aparente (VA) e viscosidade plástica (VP), utilizando o ângulo de deflexão (θ), conforme as equações a seguir:

$$VA = \frac{\theta_{600}}{2} \text{ em cP} \quad \text{Equação 3}$$

$$VP = \theta_{600} - \theta_{300} \text{ em cP} \quad \text{Equação 4}$$

Resultados e Discussão

- Caracterização das argilas**

Os resultados de caracterização das amostras estudadas estão apresentados a seguir.

- Análise Química por Fluorescência de Raios X (EDX)**

A partir dos dados obtidos na análise EDX dos elementos presentes em cada uma das amostras de argila e utilizando a Equação 1 para o cálculo da perda de fogo, foi possível construir a Tabela 2 a seguir, demonstrando a composição química da argila e a influência dos tensoativos:

Tabela 2: Composição química das argilas e perda ao fogo.

Elemento (%)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
SiO ₂	29,87	25,60	29,71	27,26
MgO	13,88	12,08	13,61	9,27
Al ₂ O ₃	9,35	8,12	9,27	8,69
CaO	4,42	4,63	4,43	4,73
Fe ₂ O ₃	1,64	1,80	1,71	1,70
K ₂ O	0,35	0,35	0,35	0,35
TiO ₂	0,31	0,33	0,31	0,33
Outros	0,31	0,36	0,34	0,29
Perda ao fogo	39,87	46,72	40,26	43,58

A partir dessa análise foi possível observar que a atapulgita tem como principais constituintes os óxidos de silício, magnésio, alumínio, cálcio, ferro e potássio, sendo que a maior concentração é dos óxidos de silício, magnésio e alumínio.

- Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)**

Os Gráficos 1, 2, 3 e 4 apresentam as curvas obtidas pela análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) das amostras estudadas e a Tabela 3 a porcentagem de tensoativo incorporado na argila.

Analisando os gráficos 1, 2, 3 e 4 e a Tabela 3, observou-se que o tensoativo que obteve a maior incorporação foi o da Amostra 2, que é TA20 com 35%, tendo sido incorporado um total de 43,58% do tensoativo adicionado. Já o tensoativo que teve a menor incorporação foi o TA50 com 30%, incorporando um total de 37,51%. Foi possível observar também que para um mesmo tensoativo o aumento na concentração do tensoativo resultou em um aumento da quantidade incorporada.

Gráfico 1: Curva TGA e DTA para argila atapulgita organofilizada TA20_30%.

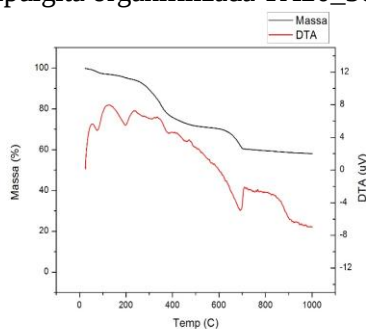


Gráfico 2: Curva TGA e DTA para argila atapulgita organofilizada TA20_35%.

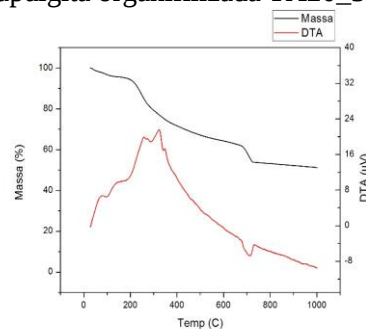


Gráfico 3: Curva TGA e DTA para argila atapulgita organofilizada TA50_30%.

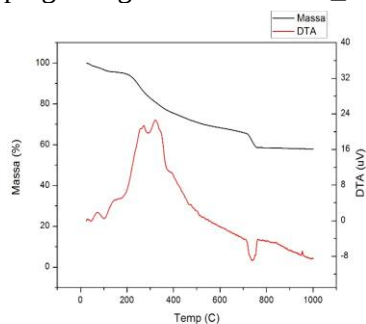


Gráfico 4: Curva TGA e DTA para argila atapulgita organofilizada TA50_35%.

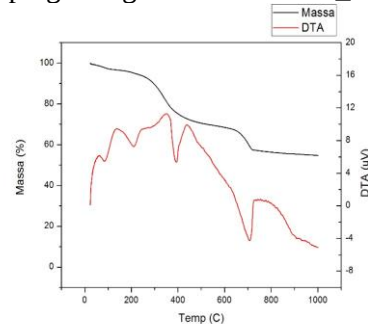


Tabela 3: Porcentagem de tensoativo incorporado a argila.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Tensoativo Incorporado	38,14%	43,58%	37,51%	40,98%

- Propriedade reológica dos fluidos**

A partir dos valores do ângulo de deflexão (θ), leituras obtidas no viscosímetro Fann 35A para a argila atapulgita organofilizada, com dois tensoativos, TA20 e TA50, com concentração de 30% e 35%, foi possível calcular os valores de viscosidades aparente (VA) e viscosidade plástica (VP) das amostras, apresentados na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4: Propriedades Reológicas dos Fluidos.

Propriedades Reológicas	2,4 g	6,0 g	9,6 g	13,2 g
Amostra 1				
VA (cP)	6,0	7,0	7,0	8,0
VP (cP)	5,0	6,0	5,0	6,0
Amostra 2				
VA (cP)	5,0	7,0	7,0	8,0
VP (cP)	5,0	6,0	5,0	6,0
Amostra 3				
VA (cP)	7,5	8,0	8,0	8,5
VP (cP)	7,0	7,0	7,0	7,0
Amostra 4				
VA (cP)	5,5	6,0	6,5	7,5
VP (cP)	5,0	5,5	6,0	7,0

Analizando os resultados obtidos na Tabela 4, nota-se que não houve um aumento considerável na viscosidade aparente com o aumento da concentração de argila no fluido, mostrando que qualquer alteração no teor de argila não alterou, de forma significativa, os valores de viscosidade aparente (VA) e viscosidade plástica (VP).

A Tabela 5 apresenta os requisitos mínimos de viscosidade aparente estabelecidos pela PETROBRAS para viscosificantes para fluidos de perfuração base óleo.

Tabela 5: Requisitos para viscosificantes segundo norma EP-1EP-00023-A.

Massa do Produto (g/420mL de lama-base)	Viscosidade Aparente Mínima (cP)
2,4	6,0
6,0	8,0
9,6	11,0
13,2	16,0

Fonte: PETROBRAS, 2011

Ao se comparar os resultados obtidos (Tabela 4) com os requisitos mínimos para os viscosificantes contidos na norma EP-1EP-00023-A (PETROBRAS, 2011) (Tabela 5), foi possível observar que apenas a Amostra 1, com concentração de 2,4g de argila, e a Amostra 3, com concentração de 2,4g e 6,0g de argila, ambas as amostras contendo 30% de concentração de tensoativo, conseguiram atingir a viscosidade aparente mínima necessária para serem utilizadas como fluido de perfuração. Além disso, foi possível observar que conseguiu-se atingir os requisitos mínimos para os menores valores de concentração de argila, gerando uma economia durante a perfuração, tendo em vista que será utilizado uma menor quantidade de argila para a preparação do fluido de perfuração.

Conclusões

Após estudo da argila atapulgita organofilizada com os tensoativos TA20 e TA50 para fluidos de perfuração base óleo, conclui-se que: a argila tem como principais componentes os óxidos de silício, magnésio e alumínio; e que os tensoativos utilizados obtiveram um alto índice de incorporação, sendo o melhor deles o TA520 com 35% (Amostra 2), incorporando 43,58%. Mas apesar disso, ao analisar as propriedades reológicas dos fluidos, somente as Amostras 1 e 3 com 2,4g, Amostra 3 com 6,0g de argila organofílica atingiram os requisitos mínimos de viscosidade para serem utilizadas como fluido de perfuração, e como são os menores valores de concentração de argila, isso vem a gerar uma economia durante a perfuração, devido aos gastos com argila para preparação do fluido de perfuração.

Referências Bibliográficas

ALMEIDA, S. L. M.; CHAVES, A. P. (1995). Usos Industriais da Atapulgita de Gaudalupe-PI. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP: BT/PMI/032, Departamento de Engenharia de Minas, 16 p.

DARLEY, Henry CH; GRAY, George Robert. Composition and properties of drilling and completion fluids. Gulf Professional Publishing, 1988.

FRIEDHEIM, J.E., SHINNIE, J.R., 1991 "New Oil-Base Mud Additive Reduces Oil Discharged on Cuttings". IADC/SPE Drilling Conference, IADC/SPE 21941, Amsterdam, 11-14 March.

HARBEN, P. W. (1997). Atapulgite and Sepiolite. In: Industrial Mineral – A Global Geology, p.139-141, P. W. Harben & Kuzvart.

HADEN JUNIOR, W. L; SHWINT, I. A. (1967). Attapulgitite its properties and applications. Industrial and Engineering Chemistry, Washington, Easton, Pa, 59(9): 59-69, Sept 1967.

PETROBRAS, Ensaio de viscosificante para fluidos base óleo na exploração e produção de petróleo. Código: EP-1EP-00023-A, 2011.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2ª Ed; São Paulo: Edgard Blücher. Vol. 1, 1988.

THOMAS, J. E. e Colaboradores, Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Editora Interciência, Rio de Janeiro, Petrobras, 2001.