

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Adsorção de tensoativo catiônico para organofilização de argila atapulgita

AUTORES:

Rhaul Phillypi da Silva, Alisson Gabriel Brito Gois, Michele de Oliveira Ramme, Jennys Lourdes Meneses Barillas, Vanessa Cristina Santanna

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

Adsorção de tensoativo catiônico para organofilização de argila atapulgita

Abstract

Drilling fluids are of fundamental importance in oil-related activities, as they ensure the cooling and lubricity of the drill bit, the maintenance of drilling well stability, among other functions. Non-aqueous drilling fluids are designed for drilling with high temperature and high pressure conditions, which are common features of directional drilling, which creates limitation for aqueous fluids. The analysis of the rheological behavior of drilling fluids is of fundamental importance to determine the best composition and the best treatment to be applied in these fluids to perform tasks in the drilled well. With the major challenges arising from well drilling, there is a need to develop or modify fluids with properties capable of meeting drilling requirements. Due to this, the study with clays is being developed more and more, since they have properties such as swelling capacity, high ion exchange capacity, and strong adsorption capacity. In order to obtain favorable results, it is necessary to modify the clay so that it plays a fundamental role in the drilling fluid composition. In Brazil, oil companies use imported organophilic clays in the preparation of non-aqueous drilling fluids, thus generating the need for studies to obtain national organophilic clays. In the present paper it was studied how a type of surfactant (cationic) adsorbs on the atapulgite clay, using a finite bath as adsorption method, applying the adsorption isotherms of Langmuir and Freundlich to the results. It was also verified the performance of surfactant in the atapulgite organophilization through contact angle measurements and rheological analysis. From the results it was observed the best fit of the experimental points to the Freundlich isotherm. It was also verified that the time did not influence the degree of clay adsorption. Contact angle measurements indicated an increase in the hydrophobic characteristic of modified atapulgite. In the context of rheological analysis, organophilized atapulgite showed rheological properties similar to a commercial organophilized clay.

Introdução

A operação de perfuração faz parte do processo global implantado na extração de petróleo e gás que estão localizados nos reservatórios presentes no subsolo. Os fluidos de perfuração são um dos componentes com fundamental importância para tal processo, uma vez que fornecem várias funções, tais como remover os cascalhos gerados pelo furo da broca, lubrificação e refrigeração das ferramentas de perfuração e controle da pressão dentro do poço. Tais fluidos podem ser classificados em duas categorias, são os fluidos à base de água (caracterizados pelo baixo custo) e os fluidos à base de óleo. Os fluidos à base de óleo, apesar do elevado custo, apresentam excelente capacidade de lubrificação, elevada taxa de penetração e estabilidade térmica. Porém, no passado, a utilização deste tipo de fluido de perfuração sofreu críticas devido ao impacto ambiental causado por conter hidrocarbonetos aromáticos em suas estruturas.

Nas perfurações sensíveis ao contato com a água e “*offshore*”, normalmente torna-se necessária a utilização de fluidos de perfuração base óleo (MELTON et al., 2004). Nestes casos, as argilas (atapulgitas) perdem suas propriedades tixotrópicas e não podem ser usadas sem um prévio

tratamento orgânico para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas, uma vez que naturalmente seu estado é hidrofílico (SILVA; FERREIRA, 2008; ZHUANG et al., 2017). Após o tratamento, quando hidrofóbicas, as argilas passam a ser organofílicas, passando a ter a capacidade de gelificação do fluido de perfuração, em virtude da recuperação de suas propriedades.

O Brasil se destaca em exploração de petróleo em águas profundas, onde são utilizados fluidos de perfuração à base de óleo. O sucesso das operações de perfuração e seu custo dependem, fundamentalmente, da qualidade dos fluidos de perfuração, o qual venha a tornar o processo de produção de petróleo mais prático, rápido e eficiente. Assim, proporciona melhores propriedades reológicas e, conseqüentemente, maiores eficiências nas atividades realizadas durante o processo de perfuração. Ultimamente, as empresas de petróleo no Brasil utilizam argilas organofílicas importadas na preparação de fluidos de perfuração à base de óleo. Assim, a importância deste trabalho se dá pela necessidade de estudos para a obtenção de argilas organofílicas nacionais.

Metodologia

O tipo de argila utilizada no estudo foi a atapulgita proveniente do estado do Piauí, a qual passou por um processo de padronização do tamanho de suas partículas, sendo realizado o peneiramento com uma peneira de 200 mesh. Além disso, utilizou-se, também, o tensoativo CTAB na concentração de 27,5 g/L de fórmula $C_{19}H_{42}NBr$.

A curva de calibração do CTAB foi determinada a partir das leituras de absorvância no espectrofotômetro em diferentes concentrações. O modelo matemático ajustado obtido pelo gráfico concentração de tensoativo (g/L) *versus* absorvância gerou uma reta a qual tornou possível a determinação da concentração de tensoativo para qualquer absorvância no intervalo estudado.

Os ensaios de adsorção foram realizados em uma mesa agitadora de duas formas: inicialmente variou-se a massa do adsorvente. Foram utilizadas as massas de 0,5 g; 1 g; 5 g; 10 g; 15 g e 20 g, em tempo fixo de 1 hora. Em seguida, fixou-se a massa de atapulgita onde a adsorção passou a ser constante, variando o tempo de contato entre a argila e o tensoativo, também sob agitação constante (200 rpm). Para esta etapa, utilizou-se os tempos de 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos.

Após agitadas, as amostras ficaram em repouso por 24 horas. Em seguida, os sobrenadantes foram coletados, centrifugados, e submetidos ao espectrofotômetro para a leitura de absorvância e determinação da concentração por meio da curva de calibração.

Para o processo de organofilização, ensaios com a massa ótima de atapulgita foram feitos colocando-a em contato com 80 ml de solução de tensoativo, em erlenmeyer, sobre a mesa agitadora, em agitação constante de 200 rpm durante duas horas. Posteriormente, foram filtradas em um filtro de

papel comum por 24 h para que a argila ficasse retida. Em seguida, a argila foi colocada em estufa a uma temperatura de 60 °C durante 24 h, após isto foi macerada.

No ensaio de ângulo de contato, foi utilizada uma massa de aproximadamente 1,6 gramas para a confecção de cada pastilha, feitas com o auxílio de uma prensa hidráulica da marca Schulz, submetidas a uma pressão de 6 toneladas.

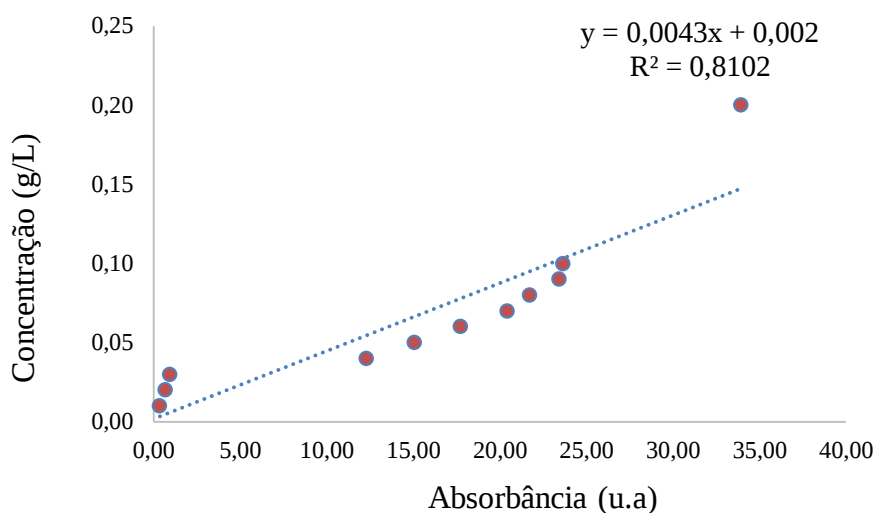
Para a preparação do fluido de perfuração à base de óleo foram utilizados 400 mL do óleo n-parafina e uma massa de 12 gramas da argila atapulgita modificada. Colocou-se o óleo no agitador mecânico *Hamilton Beach* e, sob agitação constante do óleo, adicionou-se o viscosificante, permanecendo esta etapa por 20 minutos. Em seguida, o fluido foi colocado em repouso por 24 horas. Logo após isto, foi agitado por 10 minutos e caracterizados reologicamente. Posteriormente, foi envelhecido em uma estufa do tipo *Roller Oven* durante um período de 16 horas a uma temperatura de 160 °F, equivalente a aproximadamente 71 °C.

Resultados e Discussão

O contato entre uma quantidade de adsorvente (argila atapulgita) e uma solução contendo adsorvato (tensoativo catiônico) provoca adsorção até que o equilíbrio seja atingido. Os dados obtidos com o experimento estão expressos na forma de isotermas de adsorção.

A Figura 1 mostra o gráfico da absorbância em função da concentração (g/L) da solução de tensoativo para a obtenção da curva de calibração.

Figura 1: Curva de calibração para o tensoativo catiônico CTAB.



Diante das medidas de absorbância geradas pelas amostras coletadas dos sobrenadantes e de posse do ajuste matemático da curva de calibração, foi possível calcular a capacidade de adsorção (q) e construir as isotermas. C_e indica a concentração de tensoativo na solução. Os resultados são

mostrados na Tabela 1. O volume de solução utilizado foi de 80 mL e a concentração inicial de tensoativo (C_0) de 0,0275 g/mL.

Tabela 1: Valores obtidos para geração de isotermas de adsorção.

Massa adsorvente (g)	Absorbância	C_e (g/l)	C_e (g/ml)	q (g tensoativo/ g rocha)	q (mg tensoativo/ g rocha)
0,5	28,1600	0,12308800	0,0001231	4,3803	4380,31
1	28,9210	0,12636030	0,0001264	2,1899	2189,89
5	27,7460	0,12130780	0,0001213	0,4381	438,06
10	26,5380	0,11611340	0,0001161	0,2191	219,07
15	27,1805	0,11887615	0,0001189	0,1460	146,03
20	28,7415	0,12558845	0,0001256	0,1095	109,50

O cálculo do valor de C_e (g/L) foi obtido de acordo com a Equação 1 da curva de calibração:

$$C_e = 0,0043 * (Abs) + 0,002 \quad (1)$$

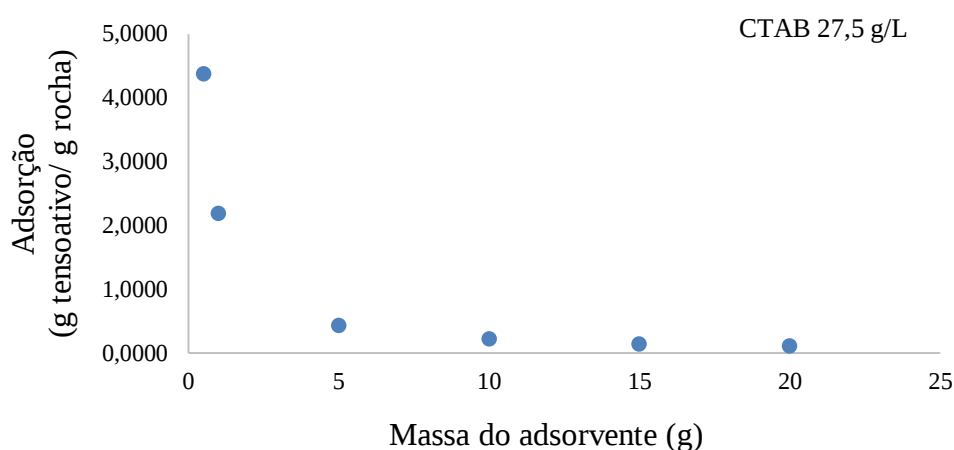
Onde C_e é a concentração em g/l e Abs é a absorbância em u.a

O cálculo do valor de q (g tensoativo/g rocha) foi obtido de acordo com a Equação 2:

$$q = \frac{80 \text{ mL} * \left(0,0275 \frac{\text{g}}{\text{mL}} - C_e \frac{\text{g}}{\text{mL}}\right)}{m} \quad (2)$$

Com estes dados obtidos, gerou-se uma curva de adsorção para o tensoativo utilizado. A Figura 2 expressa a adsorção em função da massa do adsorvente.

Figura 2: Adsorção (g tensoativo/g rocha) versus massa do adsorvente (g).



Diante dos resultados observados na Figura 2, o processo de adsorção em que se variou a massa do adsorvente apresentou mudança significativa até o valor de 10 gramas. A partir deste, tornou-se praticamente constante.

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

Com todos esses dados, as isotermas de adsorção foram geradas, de acordo com os modelos de Freundlich e Langmuir. As Tabelas 2 e 3 apresentam os parâmetros obtidos para o Modelo de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

Tabela 2: Parâmetros obtidos para o Modelo de Langmuir.

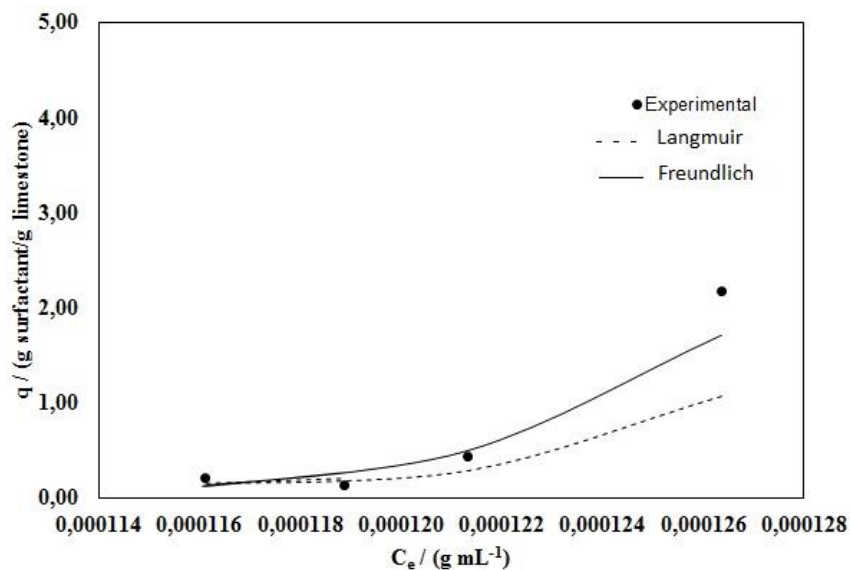
LANGMUIR	
Ce/q	q Langmuir
0,0000281	0,3942529
0,0000577	1,06669749
0,0002769	0,29048262
0,0005300	0,16012156
0,0008140	0,21168125
0,0011470	0,76504127
Coef angular:	-59,208
coef linear:	0,0076
qm:	-0,0168896
KL:	-7790,5263

Tabela 3: Parâmetros obtidos para o Modelo de Freundlich.

FREUNDLICH	
ln Ce	q Freundlich
-9,002611011	0,772323911
-8,976373208	1,714363440
-9,017179441	0,496039171
-9,060943258	0,131187647
-9,037428363	0,268075832
-8,982500267	1,423095449
coef angular:	30,391
coef linear:	273,34
Kf:	5,1292E+118
n:	0,032904478

A Figura 3 apresenta as isotermas obtidas.

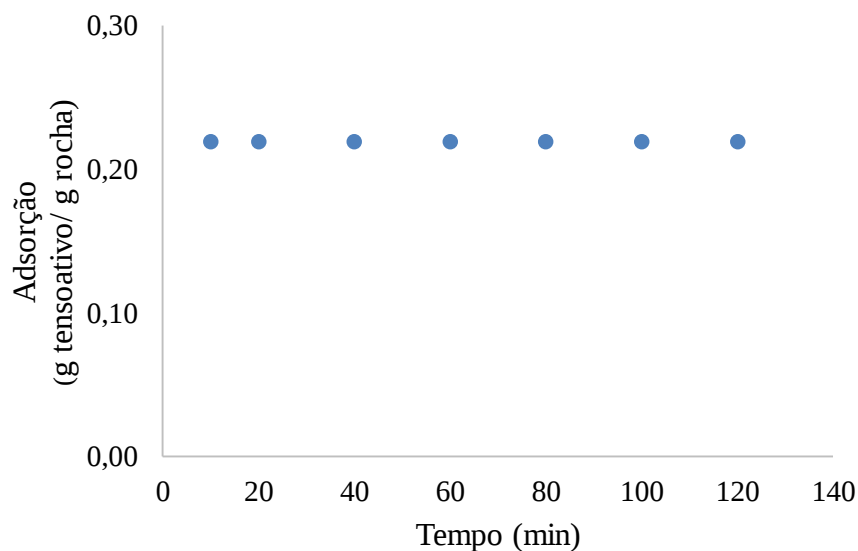
Figura 3: Isotermas de Adsorção.



De acordo com o coeficiente de correlação (R^2) de ambos os modelos, o que mais se aproxima do valor unitário é o Modelo de Freundlich. Esta isoterma busca estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Este é o modelo que admite adsorção em multicamadas.

Através do processo de adsorção realizado com a massa fixada (10 gramas) variando-se o tempo de contato entre o adsorvente (argila) e o adsorvato (tensoativo) tornou possível observar que o tempo de contato não influencia no processo de adsorção. Os resultados obtidos estão expressos na Figura 4.

Figura 4: Adsorção (g tensoativo/g rocha) versus tempo de contato (minuto).



A Tabela 4 apresenta os resultados para as pastilhas de atapulgita organofilizada.

Tabela 4: Ângulos de contato para as pastilhas feitas com atapulgita organofilizada.

Pastilhas	Ângulo de contato (θ)
1	53,6
2	52,8
3	52,9

Para a atapulgita organofilizada, os resultados obtidos foram satisfatórios, mostrando que o fluido não se adsorveu completamente à superfície da pastilha, garantindo sua característica mais hidrofóbica.

A Tabela 5 apresenta os resultados da análise reológica e os valores de viscosidade plástica (VP), viscosidade aparente (VA), limite de escoamento (LE) e força gel para os fluidos antes do processo de envelhecimento.

Tabela 5: Resultados reológicos para os fluidos preparados com atapulgita organofílica comercial e atapulgita organofilizada antes do processo de envelhecimento.

	Argila organofílica comercial	Atapulgita organofilizada
VA (cP)	3,5	5
VP (cP)	3,5	3
LE (lbf/100 ft ²)	0	4
FG (lbf/100 ft ²)	1	0

Analisando a Tabela 5, observa-se que o fluido preparado com a atapulgita organofilizada apresenta quase todas as propriedades reológicas próximas as do fluido preparado com a argila organofílica comercial. No entanto, não é tixotrópico.

A Tabela 6 apresenta os valores de viscosidade plástica (VP), viscosidade aparente (VA), limite de escoamento (LE) e força gel para os fluidos após o processo de envelhecimento.

Tabela 6: Resultados reológicos para os fluidos preparados com argila organofílica comercial e atapulgita organofilizada após o processo de envelhecimento.

	Argila organofílica comercial	Atapulgita Organofilizada
VA (cP)	3,5	5
VP (cP)	3,5	3
LE (lbf/100 ft ²)	0	4
FG (lbf/100 ft ²)	0	0

Com o envelhecimento dos fluidos (Tabela 6), observa-se que não houve alteração na reologia dos fluidos, com exceção para a força gel do fluido com a argila organofilizada comercial que também se apresentou nula. Esses resultados mostram a eficiência na organofilização da atapulgita, visto que essa apresentou propriedades reológicas semelhantes às da argila organofilizada comercial

Conclusões

- ✓ As isotermas de adsorção apontaram como característica o modelo de adsorção de Freundlich, admitindo que a adsorção do CTAB na atapulgita ocorre em multicamadas.
- ✓ O tempo de equilíbrio mostrou um grau de adsorção constante durante todo o tempo em que foi submetido ao processo de agitação, de forma que a adsorção em estudo admitiu não ter dependência com o tempo de contato estudado.
- ✓ Com relação ao ângulo de contato, os resultados obtidos foram satisfatórios, mostrando que a água não se espalhou completamente sobre a superfície da atapulgita, reiterando sua característica hidrofóbica pós-tratamento.
- ✓ Embora o grau de gelificação não atenda às normas especificadas, o processo de modificação superficial da atapulgita apresenta-se como uma alternativa aceitável em sua utilização como fluido de perfuração à base de óleo, após todo o processo de organofilização.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Fluidos de perfuração, Completação e Estimulação (LABFPEC) da UFRN e a CAPES pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

MELTON, H. R. et al. Environmental aspects of the use and disposal of non-aqueous drilling fluids associated with offshore oil & gas operations. **SPE International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production**, [s. 1.], n. 342, 2004.

SILVA, A. R. V; FERREIRA, H. C. Industriais, Reservas, Produção E Produtores / Fornecedores Nacionais E Internacionais. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, [s. 1.], v. 3, p. 26-35, 2008.

ZHUANG, Guanzheng et al. Comparative study on the structures and properties of organo-montmorillonite and organo-palygorskite in oil-based drilling fluids. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. 1.], v. 56, p. 248-257, 2017. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.017>>