

DESENVOLVIMENTO DE ARGILAS BENTONÍICAS ORGANOFILIZADAS PARA USO EM FLUIDOS NÃO AQUOSOS DE BAIXO CONTEÚDO AROMÁTICO

Alice Branquinho Martins¹ (UFCG), Heber Sivini Ferreira² (UFCG), Heber Carlos Ferreira³ (UFCG), Gelmires de Araújo Neves⁴ (UFCG)

¹LABDES - Av. Aprígio Veloso, 882 Bodocongó, Campina Grande, PB, alice@labdes.ufcg.edu.br

²heber@labdes.ufcg.edu.br

³heber@dema.ufcg.edu.br

⁴gelmi@demadema.ufcg.edu.br

Os fluidos de perfuração não aquosos foram desenvolvidos para perfurações sob condições de altas temperaturas e pressões, ou em contato com formações constituídas de rochas ativas, condições estas que geram limitações técnicas e operacionais aos fluidos aquosos. Fluidos não aquosos a base de óleo diesel foram inicialmente utilizados, porém o impacto ambiental associado a esses fluidos resultou em severas restrições à sua utilização, como consequência, fluidos não aquosos menos poluentes devido ao menor conteúdo aromático tem sido utilizados, como o éster e a parafina sintética. Como agentes dispersos na composição dos fluidos de perfuração são utilizadas as argilas bentoníticas, o estado da Paraíba concentra a maior produção nacional dessas argilas para uso em fluidos de perfuração a base de água, já os fluidos de perfuração não aquosos utilizam argilas organofílicas importadas de alto custo. Essas argilas bentoníticas naturalmente hidrofílicas podem, através de um tratamento em meio aquoso com um sal quaternário de amônio, tornarem-se organofílicas e serem dispersíveis somente em meios orgânicos, gerando um produto nacional de menor custo para indústria do petróleo. No presente trabalho, a argila bentonítica Chocolate do Município de Boa Vista, PB, foi purificada por um processo de sedimentação seletiva e organofilizada com os sais quaternários de amônio: Cetremide[®], Dodigem[®], Genamim[®] e Praepagem[®], e a argila organofílica comercial VG-69[®] foi utilizada para comparação de resultados. Como meios dispersantes orgânicos dos fluidos de perfuração não aquosos foram utilizados: óleo diesel marítimo, o éster e parafina. As argilas organofílicas obtidas foram avaliadas por difração de raios X e inchamento de Foster, e para os fluidos obtidos foram determinadas as viscosidades aparentes. Os resultados mostram que, em certos teores de argila, os fluidos não aquosos obtidos com as argilas organofílicas a partir das argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, satisfazem às normas da Petrobrás (N-22581 1997 e N-2259, 1997). As argilas organofílicas desenvolvidas demonstram maior compatibilidade aos fluidos não aquosos a base de éster e parafina se comparados com a argila comercial.

Argilas bentoníticas, argilas organofílicas, fluidos de perfuração base óleo, fluidos de perfuração não-aquosos.

1. INTRODUÇÃO

Os fluidos de perfuração são fluidos que circulam no poço durante as operações de perfuração de poços de forma a viabilizarem o processo de perfuração. Segundo Triggia et al (2001), os fluidos de perfuração são composições de diferentes componentes sólidos, líquidos e produtos químicos, utilizados em perfurações de poços, em que cada um dos componentes é adicionado para acrescentar aos fluidos determinadas propriedades físico-químicas e reológicas, que devem ser cuidadosamente controladas de forma a garantir o bom desempenho desses fluidos durante a perfuração em funções como: limpar o fundo do poço dos cascalhos gerados pelo corte da broca e transportá-los para a superfície, exercer pressão hidrostática sobre as formações evitando o influxo de fluidos indesejáveis para dentro do poço, estabilizar as paredes do poço, resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e a broca, etc. De acordo com seu constituinte principal, os fluidos de perfuração podem ser classificados em: fluidos a base de água, fluidos base óleo e fluidos base gás.

Os fluidos de perfuração base óleo foram inicialmente desenvolvidos para situações onde os fluidos a base de água sofrem limitações técnicas e operacionais (Schaffel, 2002), como em perfurações de formações constituídas de rochas ativas, por exemplo, nas formações de folhelos argilosos, e em condições de altas temperaturas e pressões muito comuns em perfurações direcionais (Mahto & Sharma, 2004; Triggia et al, 2001).

Fluidos não aquosos a base de óleo diesel foram inicialmente utilizados, porém o impacto ambiental associado a esses fluidos resultou em severas restrições à sua utilização, como consequência, fluidos não aquosos menos poluentes devido ao menor conteúdo aromático tem sido utilizados, como o éster e a parafina sintética (Bezerra et al, 2006).

As argilas bentoníticas têm sido usadas há muitos anos como agentes dispersos na composição dos fluidos de perfuração (Caenn & Chillingar, 1996). No Brasil essas argilas fornecidas em grande escala para a indústria do petróleo, são provenientes das reservas de argilas bentoníticas do município de Boa Vista, no estado da Paraíba.

Para composição dos fluidos base óleo, são utilizadas as argilas organofílicas obtidas a partir de argilas bentoníticas modificadas por um tratamento orgânico, em meio aquoso, com sal quaternário de amônio, nestes casos, as argilas bentoníticas naturalmente hidrofílicas tem o cátion Na^+ da superfície interlamelar de suas partículas substituído pelo cátion do sal quaternário, tornando organofílicas as argilas e dispersáveis somente em meios orgânicos (Souza Santos, 1992; Van Olphen, 1991).

Com os anos de exploração desordenada e mal planejada das ocorrências das argilas bentoníticas de Boa Vista, PB houve a extinção das variedades mais nobres ocasionando uma maior dificuldade na obtenção de fluidos de perfuração adequados para operações de perfuração (Amorim, 2003). O objetivo deste trabalho é apresentar uma metodologia para obtenção de argilas organofílicas com bentoníticas purificadas e naturais para uso em fluidos de perfuração base óleo de baixo conteúdo aromático que atendam às normas da Petrobras.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Argilas Bentoníticas

O termo bentonita foi aplicado pela primeira vez em 1898 a uma argila plástica coloidal encontrada no Fort Benton em Wyoming (EUA), com propriedade específica e peculiar de aumentar várias vezes o seu volume inicial se umedecida com água e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações muito baixas em torno de 2 % (Souza Santos, 1992). Atualmente, pode-se definir bentonita como sendo uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas especialmente a montmorilonita, não importando qual seja a origem geológica (Valenzuela Díaz, Souza Santos, 1992).

As argilas bentoníticas são constituídas por lamelas 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. Quaisquer que sejam os cátions, as camadas estarão desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de aproximadamente 0,66 de carga positiva por célula unitária. Essa deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados fixados reversivelmente às camadas, podendo assim ser trocados por outros cátions (Grimshaw, 1971), 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 esmectitas varia de 80 a 150meq/100g de argila, sendo superior à dos demais argilominerais que geralmente não ultrapassa 40meq/100g da argila (Souza Santos, 1992).

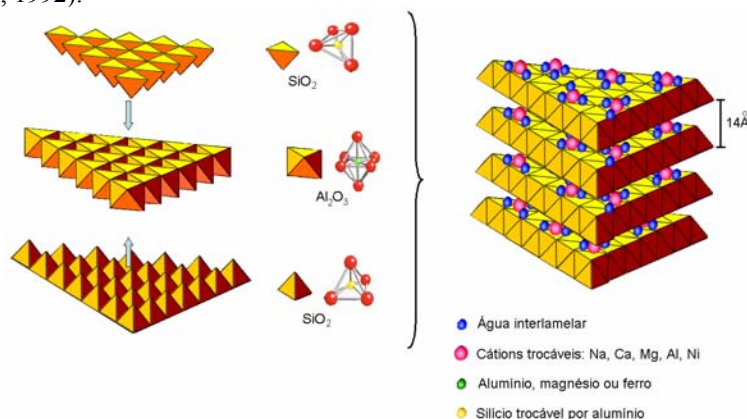


Figura 1. Estrutura da argila esmectítica

O elevado grau de substituição isomórfica é o principal motivo para a ligação fraca entre as camadas. Assim, em dispersões aquosas as moléculas de água podem penetrar entre as camadas de argila, até separá-las por completo. (Souza Santos, 1992). A separação das lâminas da argila aumenta a área de superfície exposta com cargas que atraem as moléculas de água criando o sol (Dennis et al., 2001). O sol com mais de 2% de sólidos pode-se transformar isotermicamente em gel com o repouso e novamente em sol quando submetido à nova agitação. A este fenômeno dar-se o nome de tixotropia, propriedade de grande importância para fluidos de perfuração de poços (Souza Santos, 1992).

2.2 Argilas Organofílicas

As argilas organofílicas podem ser sintetizadas a partir de sais quaternários de amônio, primários, secundários, terciários ou quaternários, com 12 ou mais átomos de carbono (Boyde, Mortland, & Chiou, 1988; José, 2001). 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 (Laba, 1993; Jordan, 1949; Valenzuela Díaz, 1999), um esquema deste processo está descrito na Figura 2.

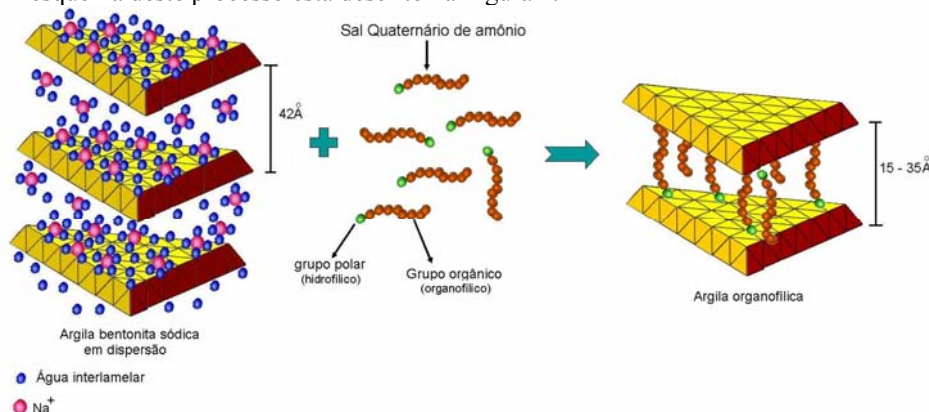


Figura 2. Diagrama esquemático do processo de organofilização, onde moléculas do sal quaternário de amônio foram introduzidas entre as camadas interlamelares de uma argila bentonítica sódica

Após a troca, as argilas apresentam a propriedade de se expandir em dispersantes orgânicos e têm um caráter hidrofóbico bastante elevado. O tipo de argila bentonítica sódica e sal quaternário de amônio e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir os meios orgânicos nos quais as argilas irão se expandir (Ferreira et al., 2002).

A preferência quanto ao uso de argilas bentoníticas na síntese de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais (Souza Santos, 1992). Isso faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e que sua eficiência de troca chegue a 100%. Além disso, a expansão que ocorre na distância interplanar basal que passa de valores geralmente entre 12 e 16 Å para valores situados entre 20 e 40 Å permitindo seu estudo preciso por técnicas como difração de raios X e espectroscopia no infravermelho obtendo-se informação sobre a forma como os íons do sal (argilas organofílicas) estão orientados entre as lamelas da argila (Lagaly, 1986; Valenzuela Díaz, 1999).

Os compostos com argilas organofílicas obtidas a partir de sais quaternários de amônio não são tóxicos; são biodegradáveis e tensoativos ou surfactantes (Souza Santos, 1992). Devido às suas características peculiares as argilas organofílicas são amplamente utilizadas na indústria de petróleo como componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo (Lagaly, 1986).

2.3 Fluidos de Perfuração

Durante a perfuração de um poço de petróleo, utiliza-se um fluido de perfuração, a fim de transportar os detritos da perfuração até a superfície. Além disso, o fluido é responsável pela sustentação mecânica das paredes do poço, contenção da produção indesejável de fluidos presentes na formação, lubrificação e resfriamento da broca (Triggia et al., 2001).

Como já foi mencionado, diversos tipos de fluidos são utilizados, podendo ser à base de óleo, ar ou água. Este último é largamente aplicado em função de apresentar baixo custo, em comparação aos outros dois, 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 folhelhos hidrofílicos e formações portadoras de sal, requerem a utilização de fluidos mais compatíveis como os à base de óleo (Santos et al., 2006), 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 (Bernier, 2003).

As principais características dos fluidos à base de óleo proveniente de hidrocarbonetos, como por exemplo, diesel, n-parafina e outros são: grau de inibição elevado em relação às rochas ativas; baixíssima taxa de corrosão; propriedades controláveis acima de 350°F (≈177°C); grau de lubrificação elevado; amplo intervalo de variação de densidade e baixíssima solubilidade de sais inorgânicos (Triggia et al., 2001).

Os fluidos com óleo diesel obtido pelo refino do óleo cru sem controle de hidrocarbonetos, incluindo parafinas, olefinas e compostos aromáticos, foram os primeiros fluidos não aquosos de alto conteúdo aromático utilizados, porém com grande ação poluente. Em substituição ao óleo diesel, inicialmente por questões de toxicidade e segurança e para minimizar riscos de incêndio são estudados os fluidos de médio conteúdo aromático, formados principalmente por ésteres desenvolvidos a partir do refino do óleo cru com processo de destilação ainda mais controlado para reduzir as concentrações totais de hidrocarbonetos aromáticos. As

parafinas sintéticas são normalmente utilizadas para produção de fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. Os óleos minerais altamente processados possuem propriedades das parafinas sintéticas (Bernier, 2003).

Os fluidos de perfuração a base de óleo diesel obtidos a partir de argilas organofílicas têm valores de viscosidade aparente normatizados pela Petrobras (PETROBRAS, 1997A) de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Requisitos mínimos de viscosidade aparente para fluidos de perfuração a base de óleo diesel (PETROBRAS, 1997A).

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

2.3 Purificação de Argilas

Os fluidos de perfuração geralmente são muito sensíveis à presença de elementos contaminantes, geralmente sais inorgânicos, sendo a viscosidade plástica a propriedade mais afetada. Estes elementos, muitas vezes, fazem parte da composição das argilas, e podem contaminar os fluidos antes de seu contato com a perfuração. O processo de purificação é normalmente feito para eliminar as frações não argilosas, que geralmente são sais e minerais insolúveis, de forma a concentrar apenas a fração argilosa que possui propriedades reológicas bem mais estáveis e controláveis. Este processo consiste em separar, através de sedimentação seletiva, a fração argila, que permanece em suspensão, da fração não argilosa, que sedimenta, juntamente com partículas argilosas não dispersas, sendo notáveis as melhorias reológicas (Singh, Pandey & Charma, 1992).

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais

A argila bentonítica utilizada é a variedade denominada Chocolate, proveniente da Mina Bravo, localizada no Município de Boa Vista, PB. Foi escolhida a variedade chocolate em virtude de apresentar excelentes resultados quando de sua transformação em sódica para uso em fluidos de perfuração à base de água (Amorim, 2003).

Foi utilizada uma argila organofílica comercial chamada VG-69[®] fabricada pela MI Drilling empresa com sede nos Estados Unidos e cedida pelo Laboratório de Petróleo da Petrobras (LaPet) na Universidade Federal do Rio Grande do Norte no município de Natal, RN. Esta argila foi usada como elemento comparativo nos ensaios reológicos das argilas organofílicas obtidas neste trabalho.

Foram utilizados inicialmente quatro sais quaternários de amônio: Dodigem 1611[®] (cloreto de alquil dimetil benzil amônio), Praepagem WB[®] (cloreto de estearil dimetil amônio) e Genamim CTAC-50ET[®] (cloreto de hexadecil trimetil amônio) foram gentilmente cedidos pela empresa fabricante CLARIANT, localizada São Paulo, SP. E o Cetremide[®] (brometo de cetil trimetil amônio), foi gentilmente cedido pela empresa fabricante VETEC, localizada no município de São Paulo, SP.

Os meios líquidos orgânicos utilizados foram: óleo diesel marítimo, éster e parafina, todos gentilmente cedidos pela Petrobras.

3.2 Métodos

A metodologia utilizada para o desenvolvimento desta pesquisa está descrita abaixo, e todo procedimento foi desenvolvido no Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.2.1 Processo de Purificação

Foi utilizado o processo de purificação descrito por Ferreira, 2005. A argila chocolate inicialmente bruta passou por um processo de secagem a 110°C e desagregação. Em seguida, foi dispersa em água deionizada na concentração de 0,2 g/mL, agitada por cerca de 60 min e deixada em repouso por 7 d. Após o período de repouso, a dispersão foi agitada vigorosamente em agitadores Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000 rpm durante 30 min e colocada em recipiente para sedimentação seletiva com base na lei de Stokes, permanecendo em repouso por 24 h. Foi coletado do recipiente um volume correspondente aos 2/3 superiores da dispersão. Esta sistemática consiste no processo de purificação que objetiva a eliminação de minerais acessórios e partículas de argila não dispersas. A dispersão foi mantida em temperatura de 60°C para que a concentração de sólidos atingisse o valor de 4,86%.

3.2.2 Processo de Organofilização

A preparação da argila organofílica tratada com o sal Dodigem®, Praepagem® e o Genamim® seguem o seguinte processo:

As dispersões com concentração de 4,86% foram acondicionadas em recipientes com volume de 400mL e tratadas inicialmente com 12,3g (6,25%) do sal quaternário de amônio, e mantida sob agitação por 20 min. Os recipientes foram fechados e mantidos em repouso à temperatura ambiente por 24h. Após esse período, o material obtido foi filtrado e lavado a vácuo para ser retirado o excesso de sal. A lavagem foi feita com 1.500mL de água deionizada empregando Funil de Buchner com Kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo, onde foi utilizado papel de filtro comum e vácuo com 700 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a 60°C ± 5°C. Os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz até obter materiais pulverulentos que foram passados em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) para serem posteriormente caracterizados e dispersos (Valenzuela Díaz, 1994).

Para a obtenção das argilas organofílicas utilizando o sal Cetremide®, as dispersões com concentração de 4,86% acondicionadas em recipientes com volume de 400mL, foram aquecidos até a temperatura de 80°C ± 5°C. Em seguida, o Cetremide® (5,32g que equivale a 2,70%) foi adicionado aos poucos e com agitação mecânica concomitante contínua onde permaneceram por 20min. Os recipientes foram fechados e mantidos em repouso à temperatura ambiente por 24h. A filtragem, secagem e moagem seguem o procedimento descrito anteriormente.

3.2.3 Caracterização por Difração de Raios X das Argilas Organofílicas

As argilas organofílicas obtidas foram peneiradas em malha ABNT nº 200 (0,074mm) e acondicionada em porta amostra de Al para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi K α do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de 2°/min e passo de 0,02°. A interpretação dos difratogramas foi efetuada por comparação com padrões contidos no PDF 02 (ICDD, 2003). As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, PB.

3.2.3 Preparação dos Fluidos Base Óleo

Os fluidos de perfuração base óleo foram preparados como segue: em um copo do agitador Hamilton Beach N5000 a 17000 rpm foram adicionadas 336mL do meio líquido orgânico que é à base do fluido (óleo diesel marítimo, ester ou parafina) e o agitador foi ligado. Sob agitação contínua foram adicionados 84 mL de uma solução saturada de NaCl, e a agitação a mantida por 5 min. Esta solução de NaCl visa simular a contaminação da água do mar, que ocorre em situações reais de perfuração em plataformas marítimas. Depois é adicionada a argila organofílica (2,4g), e a agitação a mantida por 20 min. Depois de preparado, o fluido é depositado em uma estufa rotativa aquecida a 66°C, permanecendo no seu interior por 16h. Após este período o fluido é retirado e agitado por mais 5min no agitador, sendo transferido para um copo térmico aquecido a 46°C. Quando o equilíbrio é atingido a dispersão é colocada em um viscosímetro FANN 35A por 1min e então é a medida a deflexão do ponteiro e calculada a viscosidade aparente (VA). O procedimento de ser repetido para 6g de argila, 9,6g de argila e 13,2g de argila, de acordo com a norma da Petrobras N-2258 (1997) e N-2259(1997).

3.2.4 Inchamento de Foster

O teste de inchamento de Foster (Foster, 1953) e foi realizado segundo indicações de Valenzuela Díaz (Valenzuela Díaz, 1994). As medidas do inchamento de Foster foram realizadas em óleo diesel marítimo, éster e parafina. Em uma proveta de 100 mL de capacidade, foi adicionado lentamente 1g de bentonita organofílica a 50 mL do dispersante a ser estudado. O sistema foi deixado em repouso por 24h e então foi efetuada a leitura do inchamento de Foster “sem agitação”. Depois a argila foi mecanicamente agitada durante 10min ao líquido, sendo em seguida o sistema novamente deixado em repouso por mais 24h e então efetuada a leitura do inchamento de Foster “com agitação”.

Valores iguais ou inferiores a 2 mL/g foram considerados como “não inchamento”; de 3 a 5 mL/g como “inchamento baixo”; de 6 a 8 mL/g como “inchamento médio” e acima de 8mL/g como “inchamento alto”. Este método mostra a compatibilidade do dispersante estudado com os sais utilizados na preparação das argilas organofílicas. Isto permitiu a seleção dos dois melhores sais que foram estudados neste trabalho.

4. RESULTADOS

4.1 Difração de Raios X das Argilas Organofílicas

A Figura 3 apresenta o difratograma da argila organofílica comercial VG-69®. Observa-se a presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar de 12,55Å, presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 3,35Å, 3,24Å e 4,24Å e caulinita, caracterizada por 4,48Å, 4,17Å e 3,52Å em picos de baixa intensidade.

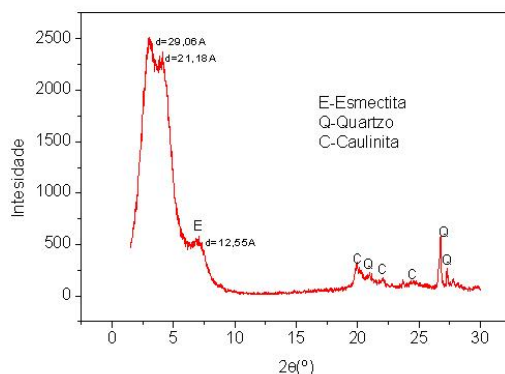


Figura 3. Difratograma da argila organofílica comercial VG-69®

Um pico de grande expansão com $d=29,06\text{\AA}$ e outro ao seu lado com $d=21,18\text{\AA}$ indicam a presença das moléculas dos cátions quaternários de amônio interlamelares com orientações em diferentes direções. O pico característico do argilomineral esmetítico ($d=12,55\text{\AA}$) indica que não houve intercalação do sal quaternário de amônio em parte da fração argila.

A Figura 4 mostra os resultados das difrações de raios X das argilas organofílicas obtidas a partir da argila Chocolate natural (a) e purificada (b), com os sais Dodigem®, Cetremide®, Genamim® e Praepagem®. Verifica-se em (a) que as argilas naturais tratadas com os sais Dodigem® (63%) e Cetremide® (27%) apresentaram valores da distância interplanar basal expandida muito próximos, passando de $13,74\text{\AA}$ para $18,33\text{\AA}$. A argila tratada com Genamim® (63%) apresentou pouca expansão, e a distância interplanar basal subiu para apenas $15,58\text{\AA}$. A argila tratada com o Praepagem® (63%) apresentou comportamento diferenciado com uma grande expansão elevando a distância para $38,24\text{\AA}$, um segundo pico com distância de $19,85\text{\AA}$ e um terceiro com distância $12,85\text{\AA}$ característico das esmetitas. Estes três picos evidenciaram que provavelmente têm-se duas expansões com duas diferentes orientações de moléculas, devido à intercalação do cátion quaternário de amônio e o último indica a não penetração do sal, permanecendo a distancia interplanar original.

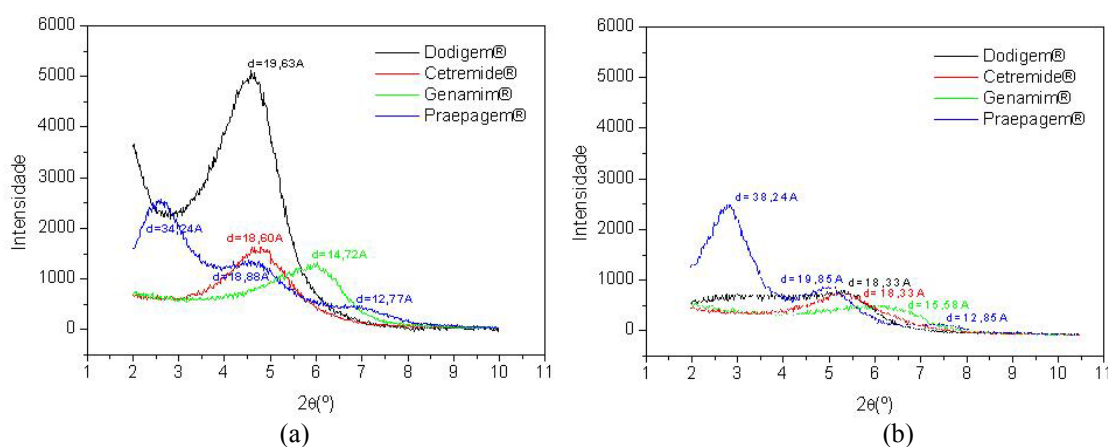


Figura 4. Difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir da argila (a) Chocolate natural e (b) Chocolate purificada tratadas com os sais orgânicos.

A partir da Figura 4 (b), verifica-se que as argilas organofílicas obtidas com as argilas purificadas e com os sais Genamim® e Praepagem® tiveram suas distâncias interplanares aumentadas em comparação com as obtidas a partir da argila natural, indicando melhor intercalação das moléculas dos sais quaternários por entre as camadas da argila. O mesmo não foi verificado para as argilas organofílicas purificadas obtidas com Cetremide® e Dodigem®.

4.2 Inchamento de Foster

Os resultados dos ensaios de inchamento de Foster das argilas organofílicas purificada tratadas com 63% de sal comparados com a argila organofílica comercial VG-69®, são mostrados na Figura 5. Pode-se verificar que argilas tratadas com o sal Dodigem® apresentaram sempre os piores resultados de inchamento com pouca ou nenhuma interação com os dispersantes orgânicos estudados. O argilas tratadas com o sal Cetremide® apresentaram grandes inchamentos com o éster, porém, com os demais dispersantes apresentaram pequenos inchamentos. As argilas tratadas com o sal Genamim® apresentaram bons resultados no éster e óleo diesel,

porém, teve pouca afinidade com a parafina. As argilas tratadas com o sal Praepagem® apresentaram sempre inchamentos grandes em todos os dispersantes com exceção da parafina depois da agitação, o que indica boa afinidade com todos os dispersantes estudados.

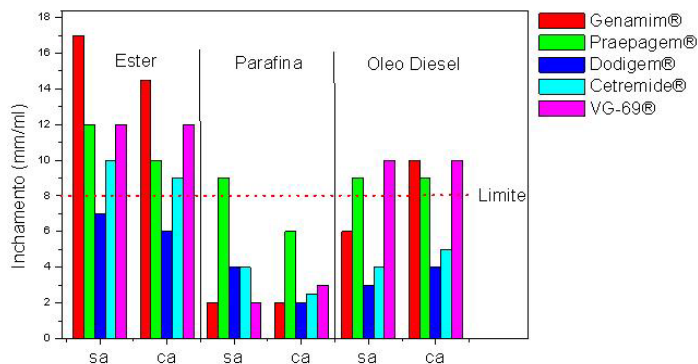


Figura 5. Resultados dos ensaios de inchamento de Foster das argilas organofílicas purificada tratadas com 6,25% de sal comparados com a argila comercial VG-69®; (sa: sem agitação; ca: com agitação)

Comparando-se estes resultados com os inchamentos obtidos pela argila industrializada VG-69® para o éster, a argila tratada com o Genamim® apresentou resultados melhores e a tratada como Praepagem® resultados similares. Para o óleo diesel a VG-69® apresentou resultados similares tanto ao Praepagem® quanto para o Genamim®. Para a parafina, apresentou inchamentos similares a todos os demais sais, demonstrando também pouca afinidade. A partir destes resultados, foram utilizados somente os sais Genamim® e Praepagem®, por apresentarem melhores resultados de inchamento.

A Figura 6 mostra os resultados dos ensaios reológicos dos fluidos obtidos com as argilas naturais e purificadas tratadas com os sais Genamim® e Praepagem® e da argila organofílica VG-69® dispersas em parafina, óleo diesel e éster.

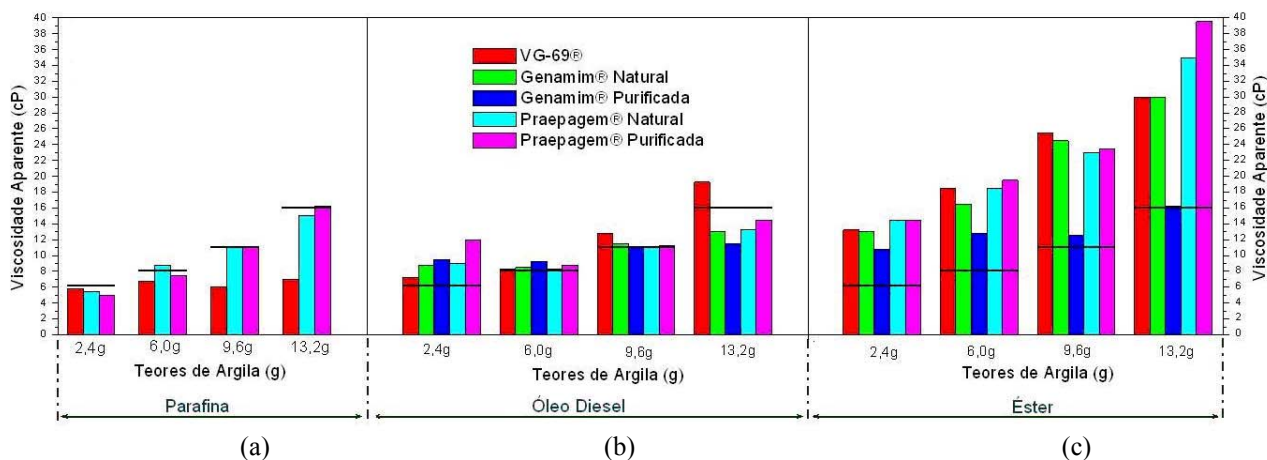


Figura 6. Resultados dos ensaios reológicos dos fluidos obtidos com as argilas naturais e purificadas tratadas com os sais Genamim® e Praepagem® e da argila organofílica VG-69® dispersas em parafina (a), óleo diesel (b) e éster (c); (limites normalizados em preto).

Analisando a parte (a) da Figura 6, onde se utiliza dispersante parafina, observa-se inicialmente a ausência de dados da argila organofílica tratada com Genamim®, isto se deve ao fato deste tipo de argila não ter compatibilidade com a parafina, como observado, através do inchamento de Foster. Para 2,4g de argila na dispersão, os fluidos obtidos a partir da argila comercial e das organofílicas obtidas apresentam resultados inferiores aos normalizados (6,0cP) embora bem próximos ao limite mínimo, sendo a o fluido com a argila VG-69® que proporcionou o melhor resultado. Para 6,0g de argila, observa-se que apenas o fluido obtido com a argila natural tratada com o Praepagem® proporcionou resultados dentro da norma (8,0cP), o fluido obtido com a argila purificada tratada com Praepagem® proporcionou viscosidade aparente um pouco menor sendo o fluido obtido a partir da VG-69® o pior entre todos. Para 9,6g de argila, os fluidos obtidos a partir das argilas, tanto naturais quanto purificada, tratadas com Praepagem® atingiram a viscosidade mínima necessária especificada (11,0cP), o fluido obtido com a argila VG-69® proporcionou um valor menor que o especificado e também menor que no teor de 6,0g de argila, ficando fora de especificação. Para o teor de 13,2g de argila, apenas o fluido

obtido com a argila purificada tratada com o Praepagem[®] proporcionou viscosidade dentro do especificado (16,0cP), o fluido obtido com a argila natural tratada proporcionou viscosidade aparente um pouco menor e o fluido obtido com a VG-69[®] um resultado muito inferior. Comparando-se os resultados obtidos com os fluidos a partir das argilas sintetizadas em laboratório com os fluidos obtidos com a VG-69[®], sem levar em consideração os valores normatizados, observam-se resultados um pouco inferiores para o teor de 2,4g de argila e sempre muito superiores para os teores de 6,0g, 9,6g e 13,2g de argila evidenciando uma melhor compatibilidade das argilas tratadas como Praepagem[®] com a parafina.

Analisando a Figura 6, parte (b) referente ao dispersante óleo diesel, observa-se que todos os fluidos obtidos com os teores de 2,4g, 6,0g e 9,6g de argila na dispersão apresentam resultados dentro dos limites ou superiores aos normatizados, os fluidos obtidos com as argilas organofílicas purificadas apresentaram melhores resultados que os obtidos com as argilas no estado natural e resultados superiores ao fluido obtido com a argila VG-69[®], com exceção da dispersão com teor de 9,6g de argila, onde o fluido obtido com a argila VG-69[®] proporcionou um valor de viscosidade bem melhor que os demais fluidos. Para o teor de 13,2g de argila, apenas o fluido obtido com a argila VG-69[®] apresentou viscosidade dentro do especificado (16,0cP), o fluido obtido com a argila natural tratada com Genamim[®] apresentou resultado um pouco melhor que o apresentado com a argila purificada e o fluido obtido com argila a purificada tratada com Praepagem[®] obteve resultado um pouco melhor que o obtido com a argila no estado natural. Neste caso os valores normatizados para viscosidade aparente foram especificados para o óleo diesel marítimo, desse modo, apenas no teor de 13,2g de argila, os fluidos obtidos com as argilas organofílicas obtidas apresentaram resultados inferiores ao especificado. Comparando-se os resultados dos fluidos obtidos com as argilas sintetizadas em laboratório com os obtidos com a VG-69[®], sem levar em consideração os valores normatizados, observaram-se melhores resultados nos teores de 2,4g e 6,0g de argila para os fluidos obtidos a partir das argilas sintetizadas em laboratório e para os teores de 9,6g e 13,2g os fluidos obtidos com a argila VG-69[®] apresentou resultados melhores e muito superiores para 13,2g.

Analisando a Figura 6, parte (c) referente ao uso do éster, observa-se, para 2,4g de argila na dispersão, que todos os fluidos obtidos com todas as argilas apresentam resultados muito superiores aos normatizados (6,0cP), o fluido obtido com a argila purificada tratada com Genamim[®] proporcionou um resultado um pouco inferior ao obtido com a argila no estado natural, o que não ocorreu com o obtido com a argila purificada tratada com Praepagem[®], que proporcionou um resultado um pouco melhor, o fluido obtido com a argila VG-69[®] apresentou resultados melhores que os fluidos obtidos com as argilas tratadas com Genamim[®] e inferiores aos obtidos com as argilas tratadas com Praepagem[®]. Estes resultados se repetiram 6,0g, 9,6g e 13,2g de argila. Todos apresentaram resultados sempre acima dos limites normatizados. Os valores normatizados para viscosidade aparente foram especificados para dispersões com o óleo diesel marítimo, e o éster possui viscosidade aparente cerca de duas vezes maior que o óleo diesel, desse modo ao se comparar os resultados dos fluidos obtidos das argilas sintetizadas em laboratório com o obtido com a VG-69[®], sem levar em consideração os valores normatizados, sempre o fluido obtido a partir da argila VG-69[®] proporcionou resultados superiores aos fluidos obtidos com as argilas tratadas com Genamim[®] e inferiores aos fluidos obtidos com as argilas tratadas com Praepagem[®].

5. CONCLUSÕES

Após análise dos resultados, têm-se as seguintes conclusões:

- i. a difração de raios X verifica a efetiva troca do cátion Na⁺ pelos cátions orgânicos dos sais quaternários de amônio para as argilas organofílicas obtidas;
- ii. com os resultados de inchamento do Foster é possível prever o comportamento reológico dos fluidos preparados em base óleo;
- iii. os fluidos obtidos a partir das argilas organofílicas sintetizadas apresentam resultados reológicos superiores ao fluido obtido com a argila organofílica comercial VG-69[®] para os casos de utilização de meios dispersantes de baixo conteúdo aromático, evidenciando a eficiência dos tratamentos;
- iv. em alguns casos os fluidos obtidos com as argilas organofílicas purificadas apresentam resultados reológicos inferiores os obtidos com as argilas não purificadas, ficando claro que a purificação nem sempre produz fluidos de melhor qualidade.

A partir destas conclusões, verifica-se que foi possível desenvolver uma metodologia laboratorial para a obtenção de argilas organofílicas para fluidos de perfuração base óleo com os dispersantes óleo diesel, éster e parafina que satisfazem as normas da Petrobras (N-2258, 1997; N-2259, 1997).

6. AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Referência em Dessaliniação (LABDES) pela estrutura física cedida para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Programa de Recursos Humanos (PRH-25) da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pelo apoio financeiro.

7. REFERÊNCIAS

- AMORIM, L. V., **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo**, Tese de Doutorado apresentada do Curso de Engenharia de Processos/CCT/UFCG, Dezembro de 2003.
- 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.
- BEZERRA, E. M.; RIBEIRO, P. R.; LOMBA, R. F. T.; SANTOS, O. L. A.; **Aspectos Teóricos e Experimentais Sobre o Controle de Poços com Fluidos de Perfuração Sintéticos**. ENAHPE 2006 – Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás Pedra Azul, Domingos Martins – ES, 29 a 31 de agosto de 2006.
- BOYDE, S. A., MORTLAND, M. M., CHIOU, C. T., **Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite**, Soil Science Society. American Journal 54, p. 652-657, 1988.
- CAENN, R., CHILLINGAR, G. V., **Drilling fluids: state of the art**, Journal of Petroleum Science and Engineering 14 221, 230, 1996.
- DENNIS, H. R., HUNTER, D. L., CHANG, D., KIM, S., WHITE, J.L., CHO, J.W., PAUL, D. R., **Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites**, Polymer 42, p. 9513-9522, 2001.
- FERREIRA, H. S., **Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo**, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais, Novembro de 2005.
- FERREIRA, H. S., LEAL, K. E. A.; SANATANA, L. N., COSTA, A. C. F. M.; NEVER, G. A.; FREIRE, W. A., **Obtenção de argilas organofílicas através da adição de sal quaternário de amônio em argilas bentonitas sódicas**, CD ROM dos Anais do 15º Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais, Natal, RN, 2002.
- FOSTER, M. D., **Geochemical studies of clay minerals. (II) Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite**. Amer. Miner. 38, 994, 1953.
- ICDD, International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction File 02 (PDF-02), Release 2003
- GRIMSHAW, R.W., **The chemistry and physics of clays**, 4 Ed, TechBooks, 1971.
- JORDAN, J. W., **Organophilic bentonites: Swelling in organic liquids**, J. Phys. Coli Chem 53(2), p. 294-306, 1949.
- JOSÉ, C. L. V., **Characterization and adsorption of phenol by organophilic clays**, International Latin-American Conference on Powder Technology v. 3, 2001
- LABA, D., **Rheological properties of cosmetics and toiletries**, New York, Editora Marcel Dekker, 1993.
- LAGALY, G., **Interaction of alkylamines with different types of layered compounds**, Solid State Ionic 22, p. 43-51, 1986.
- MAHTO, V., SHARMA, V.P., **Rheological study of a water based oil well drilling fluid**, Journal of Petroleum Science and Engineering, 45 123 – 128, 2004.
- PETROBRAS, **Argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo**, N-2258, 1997.
- PETROBRAS, **Ensaio de argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo**, N-2259, 1997.
- PETROBRAS, **Ensaio de viscosificante para fluido de perfuração a base de água na exploração e produção de petróleo**, N-2605, 1998.
- 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 da Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006, Rio de Janeiro, RJ, 11 a 14 de setembro de 2006.
- SCHAFFEL, S. B. **A questão ambiental na etapa de perfuração de poços marítimos de óleo e gás natural do Brasil**. Tese submetida ao corpo docente da Coordenação dos Programas de Pós-graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, M.Sc., Programa de Planejamento Energético, 2002.
- SOUZA SANTOS, P., **Tecnologia de argilas**, Ed. Edgard Blücher, Vol 3, São Paulo, 1992.
- SINGH, P., K., PANDEY, A., CHARMA, V.P., **Evaluation of oil well drilling fluid using yield-point and plastic viscosity correlation**, Research and Industry, Vol. 37, 1992.
- TRIGGIA, A. A., CORREIA, C. A., FILHO, C. V., XAVIER, J. A.D., MACHADO, J. C. V., THOMAS, J. E., ROSSI, N. C. M., PITOMBO, N. E. S., GOUVEA, P. C. V.M., CARVALHO, R. S., BARRAGAM, R. V., **Fundamentos da engenharia de petróleo**, Ed. Interciência, PETROBRAS, 2001.
- VALENZUELA DÍAZ, F. R., SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H., **A Importância das argilas industriais brasileiras**, Química Industrial, 42, 33-37, 1992.

- VALENZUELA DÍAZ, F. R., **Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas**, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994.
- VALENZUELA DÍAZ, F. R., **Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectita e do sal quaternário de amônio “ARQUAD 2HT-75”**, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, 2 a 5 de julho de 1999.
- VAN OLPHEM, H., **An introduction to clay colloid chemistry**, Krieger Publishing Company, Second Edition, Malabar, Florida, 1991.

DEVELOPMENT OF ORGANOCLAYS FOR USE IN NON-AQUEOUS FLUIDS OF LOW AROMATICAL CONTENT

The non-aqueous drilling fluids had been developed for perforations under conditions of high temperatures and pressures, or in contact with consisting formations of active rocks, conditions these that generate limitations operational techniques and to watery fluids. The non-aqueous fluids based diesel oil initially had been used, however the associated ambient impact to these fluids resulted in severe restrictions to its use, as not watery consequence, less pollutant fluids had to the lesser aromatical content has been used, as ester and synthetic paraffin. As dispersed agents in the composition of perforation fluids they are used bentonite clays, the state of the Paraíba concentrates the biggest national production of these clays for use in water-based drilling fluids, already the non-aqueous drilling fluids use organoclays imported of high cost. These hydrophilic bentonite clays can, through a treatment in watery way with a quaternary ammonium salt, to become organophilic clays and to be dispersed only in organic dispersants, generating a national product of lesser cost for industry it oil. In the present work, the Chocolate bentonite clay of the City of Boa Vista, PB, was purified by a process of selective sedimentation and organophilized with quaternary ammonium salts: Cetremide[®], Dodigem[®], Genamim[®] and Praepagem[®], and commercial organoclay VG-69[®] was used for comparison of results. As half organic dispersants of non-aqueous drilling fluids they had been used: maritime oil diesel, the ester and paraffin. Organophilic clays gotten had been evaluated by X-ray diffraction and the compatibility of the salt with the dispersants was evaluated by Foster's Swelling, and the fluids base oil had been evaluated by apparent viscosity. The results show that, in certain clay texts, the gotten not watery fluids with argilas organofílicas from argilas bentoníticas of Boa Vista, PB, satisfy to the norms of Petrobras (N-22581 1997 and N-2259, 1997). Organophilic clays developed is compatibility than commercial organoclays when the ester and paraffin dispersants was used.

Bentonite clays, organophilic clays, organoclays, drilling fluids based oil, non-aqueous drilling fluids.