

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Desenvolvimento de novos aditivos poliméricos derivados da trimetil quitosana (TMQ) para fluidos de perfuração de base aquosa

AUTORES:

Autores: Thacyla C. do Carmo; Grazielle Lopes; Joaquim F. M. da Silva; Regina S. V. Nascimento

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Desenvolvimento de novos aditivos poliméricos derivados de trimetil quitosana (TMQ) para fluidos de perfuração de base aquosa

Abstract

N,N,N-trimethylchitosan (TMC) hydrophobically modified can act as an excellent additive for drilling fluids water-based, working as inhibitor of reactive shales and rheological modifiers. The cationic chitosan was obtained by reaction of chitosan with CH_3I in N-methyl-2-pyrrolidone to obtain the TMC and chitosan was also hydrophobically modified with palmitoil chloride to get QuitP. Through another route, QuitP was modified to obtain the cationic TMCP. The derivatives were characterized by FT-IR and ^1H NMR spectrophotometry allowing the calculation of the degree of quaternization of the TMC. The rheology tests showed that the system with TMCP presented pseudoplastic behavior, while the system with TMC behaved as a Newtonian fluid. The results indicated that TMCP can act as rheology modifier for water-based drilling fluids.

Introdução

Os fluidos de perfuração desempenham um papel extremamente importante durante todo o processo de perfuração de um poço. Eles devem exercer funções das mais variadas a fim de garantir a integridade das formações que vão sendo perfuradas, e as mais importantes são: (1) carrear os cascalhos que vão sendo gerados, (2) resfriar e lubrificar a broca, (3) manter em suspensão os cascalhos quando há interrupção na perfuração, (4) controlar a pressão, (5) impedir ou minimizar a entrada de fluido para o interior das formações, entre outras (CAENN & CHILLINGAR, 1996). Cerca de $\frac{3}{4}$ das formações perfuradas são constituídas de folhelhos, aos quais atribui-se os maiores problemas relacionados à instabilidade nos poços (OSISANYA & CHENEVERT, 1996), devido ao inchamento destes folhelhos reativos à hidratação, pois são formados por montmorilonitas que são ricas em esmectitas. Essas incham facilmente na presença de água, pela interação argila-água que ocorre nas entrecamadas desses argilominerais, causando danos muitas vezes irreversíveis ao poço. Os fluidos a base de óleo ou base sintética são inertes com relação às formações perfuradas, e por isso não comprometem tanto as paredes do poço como os fluidos de base aquosa. No entanto, exigências ambientais têm levado gradativamente à substituição dos fluidos de base óleo por fluidos de base aquosa que são menos prejudiciais ao meio ambiente. Nestas circunstâncias, torna-se necessário a otimização dos aditivos utilizados nos fluidos de base aquosa, para que possam atuar em todas as fases da perfuração. Neste trabalho utilizou-se a quitosana como material de partida, para a obtenção de aditivos ambientalmente corretos. A quitosana é o polissacarídeo mais abundante depois da celulose e pode ser obtida pela desacetilação de quitina através de hidrólise alcalina. A quitina apresenta-se como o principal constituinte de exoesqueletos de crustáceos (GUO, XING, LIU, ZHONG, JI, WANG & LI), podendo também estar naturalmente presente em alguns fungos. Estudos anteriores realizados pelo nosso grupo mostraram que a trimetil quitosana (TMQ) funciona como um excelente aditivo na inibição da reatividade de folhelhos, sendo este biodegradável e atóxico, comparado aos aditivos catiônicos convencionais utilizados até então (CORRÊA, 2004). Busca-se neste trabalho obter uma TMQ parcialmente hidrofóbica, de forma a obter um fluido que confira pseudoplasticidade ao sistema, buscando assim, aliar a capacidade de inibição da TMQ com a capacidade de modificação na reologia dos sistemas hidrofobizados. Quando a TMQ é parcialmente hidrofobizada ela pode funcionar como um tensoativo, e o uso desses aditivos, que apresentam em sua estrutura uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, é de grande interesse na formulação dos fluidos, devido à capacidade associativa que estes aditivos podem apresentar. Diversos polímeros hidrossolúveis, ao serem parcialmente hidrofobizados atuam como modificadores reológicos, pois a baixas taxas de cisalhamento ocorre uma associação dos segmentos hidrofóbicos das cadeias poliméricas, formando micelas e aumentando

assim a viscosidade do fluido. Este aumento é necessário à sustentação dos cascalhos gerados, principalmente durante as interrupções da perfuração. Quando há novamente um aumento na taxa de cisalhamento essas micelas se desfazem e a viscosidade do fluido diminui de forma a permitir o seu bombeamento e a continuidade da perfuração do poço. O principal objetivo desta pesquisa, visou a formação de um aditivo que fosse capaz de atuar como modificador reológico e que ao mesmo tempo atuasse como inibidor de reatividade de folhelhos reativos.

Metodologia

Síntese da N, N, N- trimetilquitosana (TMQ)

Para a síntese da N, N, N-trimetilquitosana (TMQ) foi utilizada a metodologia empregada por DOMARD *et al.*(1986). Foram pesados 20g de quitosana e dispersas em 680mL de N-metil-2-pirrolidona (NMP), sob agitação constante durante 16 horas. Após esse período, foram adicionados 120mL de solução 30% de NaOH, 44g de NaI e 120mL de CH₃I, respectivamente. A reação prosseguiu à temperatura ambiente por 24hs em erlenmeyer fechado, sob agitação magnética. Terminada a reação, precipitou-se o produto com acetona, retirou-se o sobrenadante e solubilizou-se o produto em 400mL de solução aquosa de HCl 1N, ficando em repouso por 18 horas. Em seguida, a TMQ foi reprecipitada e lavada com acetona, transferindo-se o produto para placa de petri, aonde foi deixado secar durante 15 horas em estufa à vácuo a 50°C. A caracterização da TMQ foi realizada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e espectrofotometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H RMN).

Síntese da quitosana parcialmente hidrofobizada (QuitP)

Para a síntese da quitosana parcialmente hidrofobizada (QuitP), foi utilizada a metodologia empregada por TIEN, LACROIX, SZABO & MATEESCU *et al.*(2003). Foram adicionadas 5g de quitosana a 600mL de uma solução aquosa 0,12M de ácido acético, sob agitação constante, durante 24h para a total solubilização. Após esse período o pH da solução resultante foi ajustado para 7.2 com adição lenta, sob agitação vigorosa, de uma solução 0,1M de NaOH, produzindo um gel, cujo volume foi ajustado para cerca de 900mL. Em seguida, foram adicionados 20ml de cloreto de palmitoíla e o volume total foi levado para 1L com água destilada. Após 5 horas, a reação foi neutralizada para pH 7.0 e o produto precipitado com acetona. O precipitado obtido foi filtrado, lavado com metanol em excesso e decantado, sendo o processo de lavagem realizado por três vezes para eliminar os ácidos graxos livres. O produto da reação foi seco com acetona pura para obter o correspondente derivado hidrofobizado da quitosana em pó. Para confirmar a obtenção do derivado hidrofobizado da quitosana, foi utilizada a técnica de FT-IR.

Síntese da TMQ parcialmente hidrofobizada

A TMQ parcialmente hidrofobizada foi obtida pela quaternização do grupo amino livre da quitosana parcialmente hidrofobizada, esta reação foi realizada de forma similar á descrita para o preparo da TMQ.

Análise reológica

Foram analisadas soluções aquosas de TMQ e de TMQ parcialmente hidrofobizada com cloreto de palmitoíla (TMQP) com concentrações de 0,5; 1,0 e 2,0% para TMQP e 2,0% para TMQ, para a avaliação da pseudoplasticidade apresentada pelos sistemas hidrofobizado e não hidrofobizado. O comportamento reológico dos sistemas foi avaliado utilizando-se um reômetro Haake RS1, e os rotores utilizados foram o cilíndrico DG41-Ti e o cone-placa C60/1°, de acordo com a viscosidade dos

sistemas analisados. As análises foram realizadas em regime RC (Rate Control), ou seja, a taxa de cisalhamento era controlada em uma faixa pré-estabelecida, sendo determinado, então, o valor de tensão em cada taxa. As análises foram realizadas nas temperaturas de 25 e 50°C com temperatura controlada através de um banho termostatzado Haake K20.

Caracterização da quitosana e dos derivados.

Para as análises de FT-IR da quitosana e da quitosana parcialmente hidrofobizada foram preparadas pastilhas de KBr, e para as análises da TMQ e TMQP foram preparados filmes, solubilizando-se os compostos em água e posteriormente evaporando-se a água em estufa. Os resultados das análises possibilitaram que se verificasse a ocorrência das modificações químicas na estrutura da quitosana.

Resultados e Discussão

Através dos espectros de FT-IR e ^1H RMN foi possível confirmar a ligação dos grupamentos metila aos nitrogênios dos grupos amina da quitosana, pelo aparecimento de uma banda em 1474 cm^{-1} correspondente à deformação angular do grupo CH_3 . Estes resultados podem ser verificados na figura 2, que apresenta o espectro de FT-IR da quitosana, comparado com o da TMQ obtida. O espectro de ^1H RMN, além de confirmar a obtenção da TMQ, também permitiu o cálculo do grau médio de quaternização da quitosana (GQ) que foi de 30,86, como indicado na figura 3 e pela equação 1. A figura 1 apresenta o esquema da reação de cationização da quitosana.

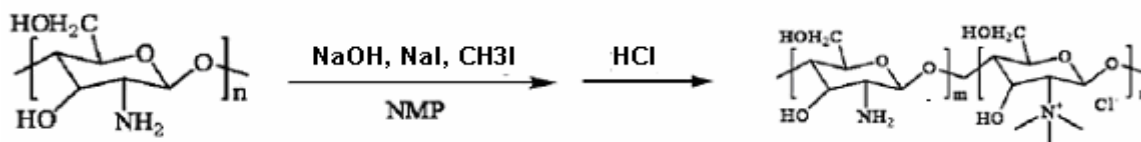


Figura 1- Reação de obtenção da TMQ

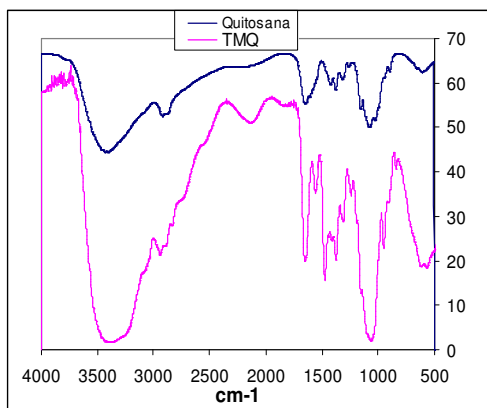


Figura 2 – Espectros de FT-IR da quitosana e TMQ

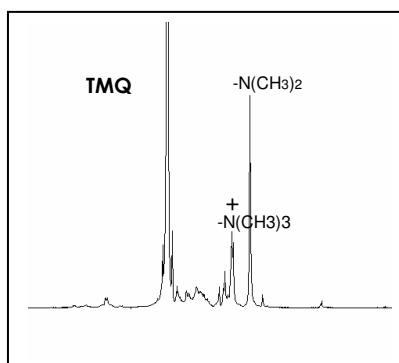


Figura 3 – Espectros de ^1H RMN da TMQ

$$GQ(\%) = \frac{AH-C8(\text{quaternizado})}{9.AH-C1} \times 100$$

9.AH-C1

Onde AH-C8 (quaternizado) e 9.AH-C1 correspondem, respectivamente, às áreas dos sinais atribuídos aos hidrogênios dos grupos metila ligados ao nitrogênio quaternário e àqueles atribuídos ao hidrogênio ligado ao carbono 1 do anel glicosídico.

GQ (%) calculado = 30,86%

Equação 1- Cálculo do grau médio de quaternização da quitosana

A hidrofobização da quitosana foi confirmada através de espectros de FT-IR do produto obtido, pelo aparecimento de duas bandas, uma em 2920 cm^{-1} e outra em 2850 cm^{-1} , relativas às vibrações antissimétrica e simétrica do grupo CH_2 , indicando a entrada do grupamento alquila na estrutura da quitosana. A figura 4 mostra o esquema da reação de obtenção da quitosana parcialmente hidrofobizada, e a figura 5 apresenta o espectro de FT-IR do produto hidrofobizado comparado com o da quitosana.

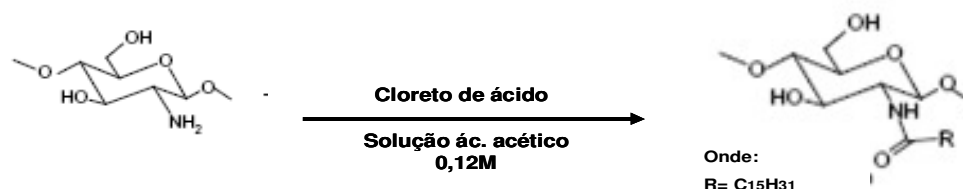


Figura 4 – Reação de obtenção da QuitP

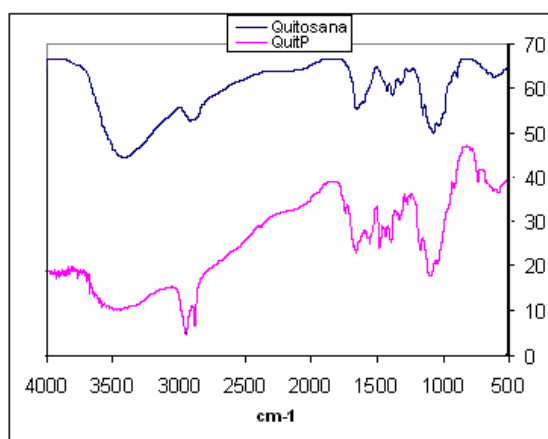


Figura 5 – Espectros de FT-IR da quitosana e da QuitP

A obtenção da TMQ parcialmente hidrofobizada (TMQP) a partir da quitosana hidrofobizada foi confirmada pelo aparecimento da banda em 1474 cm^{-1} correspondente à deformação angular do grupo CH_3 , caracterizando a entrada das metilas nos nitrogênios dos grupos amino ainda disponíveis da quitosana. A diferença entre os espectros da QuitP e da TMQP pode ser verificada na figura 7 abaixo. A figura 6 apresenta a reação de obtenção da TMQP.

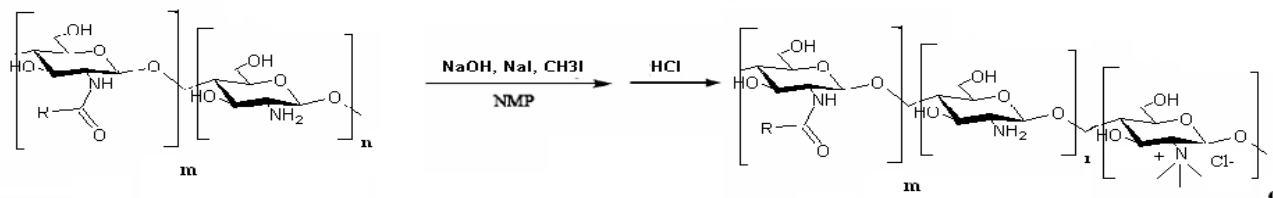


Figura 6 - Reação de obtenção da TMQP

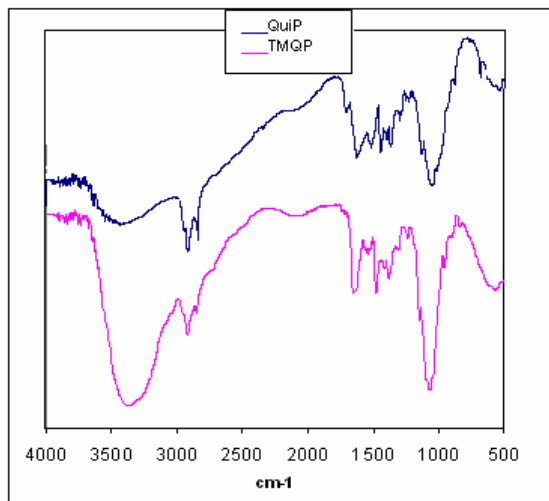


Figura 7 – Espectros de FT-IR da QuiP e da TMQP

Foram realizados testes de reologia com as soluções aquosas de TMQ e TMQP para verificar o efeito da hidrofobização no comportamento reológico das soluções, avaliando-se também o efeito da temperatura e da concentração. Através dos gráficos de dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento foi possível verificar que a TMQP apresentou comportamento pseudoplástico, apresentando altas viscosidades a baixas taxas de cisalhamento e baixas viscosidades a altas taxas de cisalhamento, enquanto a TMQ apresentou comportamento newtoniano, mantendo a viscosidade praticamente constante com o aumento da taxa de cisalhamento. Foi possível verificar que, como seria de se esperar, quanto maior a concentração de TMQP em solução maior foi a viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Variando-se a temperatura da solução contendo a TMQP foi possível verificar que a solução à 50°C apresentou viscosidade inicial mais baixa que a solução à 25°C. Porém, com o aumento da taxa de cisalhamento a viscosidade da solução à 50°C apresentou um ligeiro aumento. Esses resultados podem ser verificados nas figuras 8,9 e 10.

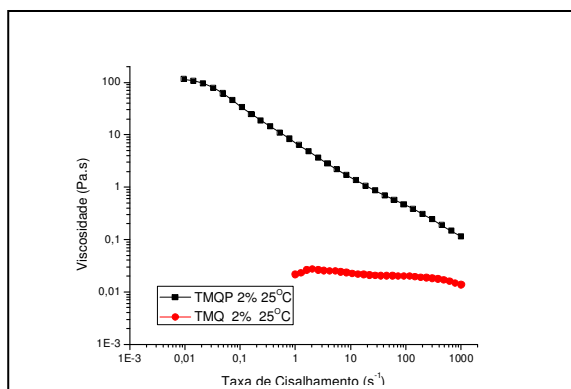


Figura 8 – Gráfico do efeito da hidrofobização sob a viscosidade.

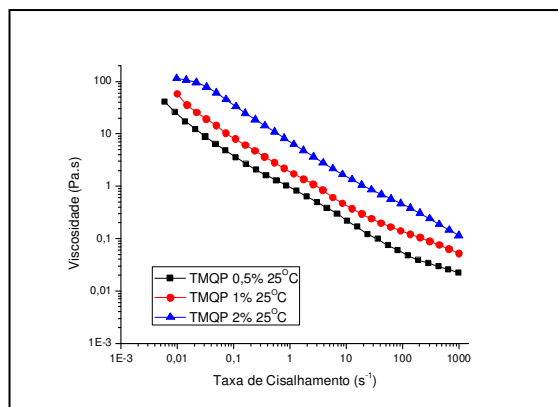


Figura 9 – Gráfico do efeito de concentração sob a viscosidade.

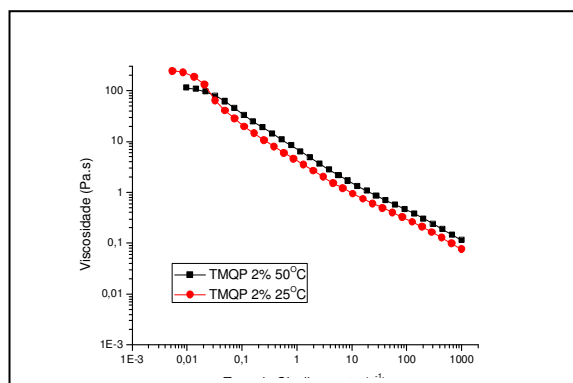


Figura 10 – Gráfico do efeito de temperatura sob a viscosidade.

Conclusões

Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que a N-palmitoil-N, N,N-trimetilquitosana derivado TMQP é um promissor modificador reológico para fluidos de perfuração de base aquosa, já que os ensaios de reologia mostraram um comportamento pseudoplástico. Por outro lado a trimetil quitosana (TMQ) apresentou um comportamento newtoniano, com viscosidade constante em baixas e altas taxas de cisalhamento, comprovando que a hidrofobização da TMQ foi responsável pela formação de estruturas associativas que conferiram a pseudoplasticidade ao sistema

Agradecimentos

Os autores agradecem à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), pela bolsa de graduação concedida à Thacyla Campos do Carmo.

Referências Bibliográficas

CHAEN, R., CHILLINGAR, G.V., (1995). Drilling Fluids: State of the Art, Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol.14, p.221,1996

CORRÊA, C.C., *Estudo das Interações Rocha- Fluido de Perfuração que Contribuem para a Instabilidade dos Poços de Petróleo*.2004 262f. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.2004.

DOMARD, A., *et al*, New Method for Quaternization of Chitosan, International Journal Biological Macromolecules, Vol.8, 1986

GUO, Z., XING, R., LIU, S., ZHONG, Z., JI, X., WANG, L., LI, P.(2007). The influence of the cationic on antifungal activity, International Journal of Food Microbiology, Vol.118, p.214, 2007.

OSISANYA, S.O., CHENEVERT, M.E., Physicol Chemical Modeling of Wellbore Stability in Shale Formations, Journal of Petroleum Technology, Vol.35, No.2, 1996.

TIEN, C.L., LACROIX, M., SZABO P.I., MATEESCU, M.A., *et al*(2003). N-acylated chitosan: hydrophobic matrices for controlled drug release, Journal of Controlled Release, Vol. 93, 2003.