

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE ARGILA BENTONÍTICA CÁLCICA PARA APLICAÇÃO EM FLUIDO DE PERFURAÇÃO A BASE DE ÓLEO

AUTORES:

Rhauil Phillypi da Silva, Vanessa Cristina Santanna, Amanda Lucena de Medeiros

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

ESTUDO DE MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE ARGILA BENTONÍTICA CÁLCICA PARA APLICAÇÃO EM FLUIDO DE PERFURAÇÃO A BASE DE ÓLEO

Abstract

Due to the great challenges encountered in drilling wells, there is a need to develop fluids with appropriated properties that meet all requirements of the drilling properties. The physico-chemical and rheological properties must be well controlled so that a fluid can carry out its functions. When drilling in formations susceptible to contact with water, it becomes necessary to use a base oil drilling fluid. However, bentonite clay, used as viscosifying, must go through a process of surface modification so that their surfaces become hydrophobic. Lately, the oil companies in Brazil using imported organoclays in the preparation of oil-based drilling fluids. Thus, this study aims to modify a calcium bentonite clay to increase the affinity of the same organic phase of oil-based drilling fluids applying a national surfactant in different concentrations. The results obtained by rheological analysis, surface tension, scanning electron microscopy (SEM) and statistical analysis indicated an increase of clay affinity for the oil phase and the formation of clusters as they increased the concentration of surfactant in the modification process, thus enabling its use in drilling fluids oil-based.

Introdução

Argilas bentoníticas têm sido usadas há muitos anos como agente disperso na composição de fluidos de perfuração de poços de petróleo base água, desempenhando diversas funções durante todo o processo (Caenn & Chillingar, 1996).

No Brasil, sua ocorrência é predominante na Paraíba, onde é encontrada com grande variedades de cores, o que levou a denominação de tipos conhecidos localmente como chocolate, bofe, chocobofe e verde lodo (Ferreira, H. C, 2008)

Em relação ao seu uso, podemos destacar que um dos principais segmentos consumidores de argila bentonítica é a indústria petrolífera, em que ela é usada como agente tixotrópico nas perfurações de poços de petróleo, conferindo ao fluido de perfuração características físicas e propriedades químicas e reológicas específicas.

Essas propriedades físico-químicas e reológicas devem ser cuidadosamente controladas para que um fluido possa exercer todas as suas funções, tais como resfriar a broca; formar uma camada de baixa permeabilidade com a formação e manter os sólidos em suspensão, a fim de garantir o seu bom desempenho na perfuração de poços.

Nos primeiros anos de exploração, era possível encontrar argilas com diferentes capacidades de expansão em água e formação de géis tixotrópicos. No entanto, atualmente, algumas se encontram esgotadas e ainda apresenta propriedades reológicas que limitam seu uso em fluidos de perfuração. Nesse contexto, a modificação superficial de argilas é uma área que tem recebido bastante atenção dos pesquisadores porque por meio dos diversos tipos de modificação é possível a preparação de novos materiais e novas aplicações.

Nas perfurações sensíveis ao contato com a água e “offshore”, torna-se necessária a utilização de fluidos de perfuração base óleo (Mahto & Sharma, 2004). Nestes casos, as argilas bentoníticas 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 e

Ferreira, 2008). Após o tratamento, quando hidrofóbicas, as argilas organofílicas quando dispersa no meio oleofílico permite 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 é utilizado fluido de perfuração a base de óleo. O sucesso das operações de perfuração e seu custo dependem fundamentalmente, da qualidade dos fluidos de perfuração, o qual possibilite o processo de produção do petróleo mais prático, rápido e eficiente. Assim, proporciona melhores propriedades reológicas e, consequentemente, 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 a base de óleo. Assim, a importância deste trabalho se dá pela necessidade de estudos para a obtenção de argilas organofílicas nacionais de custo mais acessível, além de agregar valor a um tensoativo nacional utilizado na mudança superficial da argila.

Metodologia

Para a modificação superficial, foi utilizada uma argila cálcica proveniente do estado da Paraíba e um tensoativo nacional (do tipo aniônico derivado de ácidos graxos - 20 a 30% de óleos vegetais e 70 a 80% de óleos animais), em três diferentes concentrações em relação à concentração micelar crítica, referenciada a partir de agora nesse trabalho por c.m.c.

Foram preparadas soluções de sabão base-tensoativo aniônico (500 mL) nas concentrações de 30% acima, abaixo e na c.m.c. Em seguida, foram adicionados 4,16% em volume de argila em cada uma das soluções. A Tabela 1 mostra a configuração das soluções preparadas.

Tabela 1: Concentração do tensoativo e quantidade de argila para cada configuração.

Tensoativo	Concentração (g/mL)	Argila (4,16%)
30% acima da c.m.c	0,0027	20,8 g
Na c.m.c	0,0021	20,8 g
30% abaixo da c.m.c	0,0015	20,8 g

Preparadas as soluções, cada uma delas foi colocada em agitação na velocidade de 750 rpm, durante 20 minutos na temperatura de 80°C.

Após essa etapa, a solução ficou em repouso por 24 horas. Passado o tempo de repouso, a solução foi filtrada através de um papel filtro. O filtrado foi reservado e a argila foi colocada para secagem durante 48 horas em uma estufa a 60°C.

Resultados e Discussão

Foram medidas as tensões superficiais dos filtrados das soluções através de um tensiômetro, como mostra a Figura 1. Os resultados estão listados na Tabela 2.



Figura 1: Tensiômetro usado para medição da tensão superficial do filtrado

Tabela 2: Tensão superficial dos filtrados para diferentes concentrações de tensoativo na solução.

Concentração de tensoativo na solução inicial	Tensão superficial (dina/cm)
30% acima da c.m.c	71,4
Na c.m.c	71,4
30% abaixo da c.m.c	71,4

Considerando a tensão superficial da água pura 72 dina/cm, à 25°C, os valores elevados de tensão superficial indicam que existe pouquíssimo tensoativo no filtrado das soluções, sugerindo que praticamente todo o tensoativo foi adsorvido na superfície da argila adicionada.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite avaliar a morfologia das partículas de argila. A Figura 2 e a Figura 3 mostram o resultado da microscopia eletrônica de varredura. As imagens estão no zoom de 4000x e 100x, respectivamente.

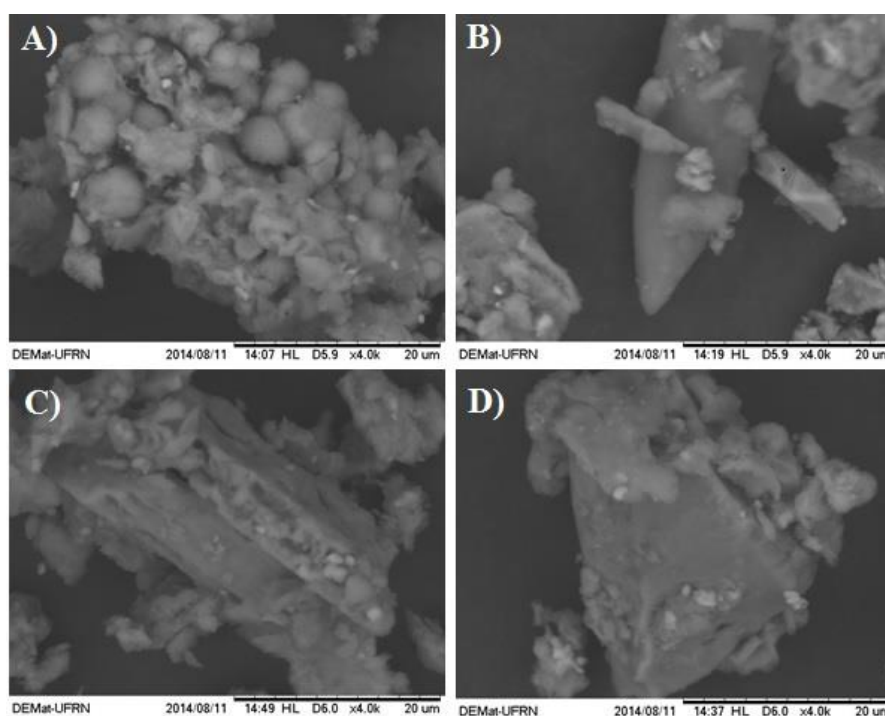


Figura 2: Resultado da microscopia eletrônica de varredura (4000x). **A)** Argila Original **B)** Argila modifica com tensoativo na concentração 30% acima da c.m.c **C)** Argila modifica com tensoativo na c.m.c. **D)** Argila modifica com tensoativo na concentração 30% abaixo da c.m.c.

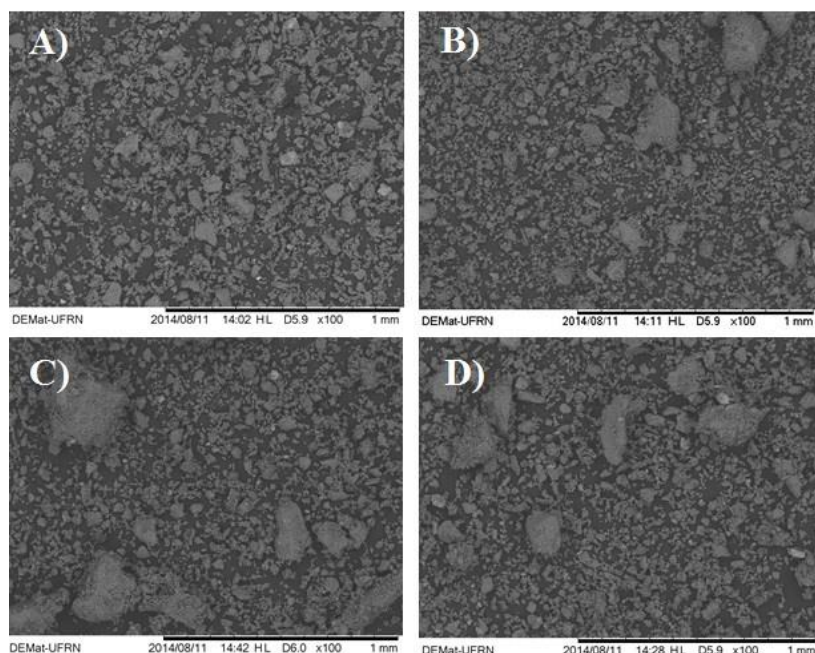


Figura 3: Resultado da microscopia eletrônica de varredura (100x). **A)** Argila Original **B)** Argila modifica com tensoativo na concentração 30% acima da c.m.c **C)** Argila modifica com tensoativo na c.m.c. **D)** Argila modifica com tensoativo na concentração 30% abaixo da c.m.c.

Nas imagens obtidas na Figura 2 é possível observar o processo de modificação superficial causou poucas alterações na morfologia da argila para este primeiro teste. Entretanto, ao analisar as imagens com o zoom em 100x (Figura 3) temos uma mudança na forma geral da argila.

Com as imagens obtidas na Figura 3 é possível observar que com o processo de modificação superficial ocorre a tendência de formação de aglomerados, quando comparamos a argila original com a argila organofilizada. Este comportamento está possivelmente relacionado com a interação do tensoativo, não só entre as camadas da argila, mais também com a sua superfície, de modo que essa interação tensoativo/superfície da argila, permite a formação de aglomerados.

A Tabela 3 apresenta os resultados estatísticos para o tamanho médio das partículas é o desvio padrão para amostras de 20 partículas em cada caso. A média aritmética foi obtida a partir da Equação (1) e o desvio-padrão determinado a partir da Equação (2), em que X_i refere-se a cada partícula escolhida e N o número total de partículas.

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N X_i \right) \quad (1)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \left(\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 \right)} \quad (2)$$

Tabela 3: Resultados estatísticos para a média das partículas e desvio padrão, em cm.

Argila original	Tensoativo 30% acima da c.m.c	Tensoativo na c.m.c	Tensoativo 30% abaixo da c.m.c
0,1176	0,2455	0,3431	0,2337
0,1513	0,1136	0,2873	0,1972
0,119	0,1276	0,2902	0,2451
0,0687	0,1371	0,2996	0,2634
0,0749	0,0945	0,2508	0,1101
0,0918	0,0960	0,1519	0,12
0,1034	0,1384	0,1272	0,1961
0,106	0,1045	0,3333	0,1102
0,0919	0,0756	0,0593	0,1441
0,0867	0,0911	0,0814	0,0915
0,1092	0,0956	0,2024	0,0784
0,0867	0,1109	0,1519	0,0898
0,1109	0,0844	0,0712	0,1908
0,0527	0,1268	0,0781	0,2159
0,0938	0,1037	0,095	0,177
0,1066	0,1019	0,1161	0,0974
0,0654	0,1050	0,0887	0,0782
0,0977	0,1063	0,1033	0,096
0,0715	0,1279	0,1399	0,0974
0,0745	0,0759	0,1297	0,1816
$\bar{X} = 0,09$	$\bar{X} = 0,11$	$\bar{X} = 0,17$	$\bar{X} = 0,15$
$\sigma: 0,017557$	$\sigma: 0,02251$	$\sigma: 0,081656$	$\sigma: 0,054455$

Através da análise dos dados estatísticos, pode-se observar que a argila original mostrou o menor tamanho médio dos aglomerados, apresentando também um menor desvio padrão.

A argila organofilizada com tensoativo em diferentes concentrações apresentou um ligeiro aumento do tamanho médio das partículas. A argila modificada na concentração micelar crítica (c.m.c) mostrou maior tamanho médio, de aproximadamente de 0,17 cm.

Na análise reológica, foi utilizado o Reômetro Mars da *Thermo Scientific* para a determinação da viscosidade plástica e limite de escoamento. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (26°C). A viscosidade plástica (VP) e o limite de escoamento (LE) foram determinados variando-se a taxa de cisalhamento de 1 a 1010 s⁻¹. A Tabela 4 apresenta os resultados reológicos.

Tabela 4: Resultados reológicos para os fluidos preparados com as argilas modificadas e original.

Fluido	VP (cP)	VA (cP) (511 s ⁻¹)	LE (Pa)
30% acima da c.m.c	24,03	25,60	0,6627
Na c.m.c	23,84	24,33	0,3925
30% abaixo da c.m.c	23,19	23,90	0,4768
Argila Original	17,84	17,95	0,1480

Na Tabela 4 observa-se o aumento nas viscosidades plástica (VP) e aparente (VA) com o aumento da concentração do tensoativo. Isso se deve, possivelmente, à adsorção de aglomerados de tensoativo na superfície da argila. Esses aglomerados consistem em tensoativo interagindo com a superfície da argila e também entre eles mesmos, mudando as características da argila e, nesse caso, contribuindo para aumentar sua afinidade pela fase óleo.

Conclusões

O uso do tensoativo estudado permitiu a alteração das propriedades químicas de argilas, permitindo a sua aplicabilidade em sistemas anteriormente considerados inviáveis.

O uso do tensoativo forneceu bons resultados na modificação da argila bentonítica cálcica e definições das suas novas propriedades quando aplicada no fluido de perfuração, o que sugere a sua utilização neste processo.

A partir dos resultados obtidos, pode-se ver que a maior concentração média de tensoativo no processo de modificação da superfície proporcionou resultados satisfatórios no processo de modificação superficial, com valores mais elevados de aglomerados melhorando desempenho da argila quando aplicada a argila fluido de perfuração à base de óleo.

Agradecimentos

O PRH-PB221 (PETROBRAS) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

CAENN, R.; Chillingar, G. V. Drilling fluids: state of the art, Journal of Petroleum Science and Engineering 14 p.221- 230, 1996.

Mahto, V., Sharma, V.P., Rheological study of a water based oil well drilling fluid, Journal of Petroleum Science and Engineering, 45, pp. 123-128, 2004.

SANTANNA, V. C. Obtenção e estudo das propriedades de um novo fluido de fraturamento hidráulico biocompatível. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2003.

SILVA, A. R. V. e Ferreira, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.2 (2008) 26-35.

SILVA, R. P. Estudo da modificação superficial de bentonita cálcica para aplicação em fluido de perfuração base óleo.UFRN. 2014