



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE - UFRN
CENTRO DE TECNOLOGIA – CT
CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE BENTONITA CÁLCICA PARA
APLICAÇÃO EM FLUIDO DE PERFURAÇÃO BASE ÓLEO**

Rhaul Phillypi da Silva

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Vanessa Cristina Santanna

Natal/RN, 29 de Maio de 2014.

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE BENTONITA CÁLCICA PARA
APLICAÇÃO EM FLUIDO DE PERFURAÇÃO BASE ÓLEO**

Projeto Final apresentado como avaliação do Trabalho de Conclusão de Curso – A fim de cumprir os requisitos para Graduação em Engenharia de Petróleo, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Aprovado em ____ de _____ de 2014.

Banca Examinadora

Prof^a. Dr^a. Vanessa Cristina Santanna
Orientadora- UFRN

Prof^a Dr^a Jennys Lourdes Meneses Barillas
Membro Examinador - UFRN

Msc. Tiago Roberto da Costa
Membro Examinador – UFRN

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à minha mãe,
Maria de Fatima da Silva, por todo
amor e compreensão.*

AGRADECIMENTOS.

À minha família pelo amor e carinho incondicional.

Gostaria de agradecer, também, ao **Departamento de Engenharia de Petróleo** pelo apoio estrutural para o desenvolvimento com alto padrão do curso de Engenharia de Petróleo.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a Vanessa Cristina Santanna, pela oportunidade de desenvolver esse trabalho, pelo apoio durante a execução e pela confiança depositada em mim.

Em especial agradeço aos meus amigos José Bruno de Moura, Rebeca Maria e Amanda Lucena de Medeiros, os quais me apoiaram durante toda a graduação.

Aos amigos que fazem parte do grupo “Roçoyo”, pelo companheirismo e amizade. (Allene Moura, Arthur Saldanha, Caroline Suzy, Danielle Alves, Diego Costa, Edjane Buriti, Janaina, Juli Sergine, Mirella Lopes, Rebeca Maria e Rodrigo).

Ao **PRH-PB 221** pelo apoio financeiro.

Muito Obrigado!

SILVA. Rhaul Phillypi – Estudo da modificação superficial de bentonita cálcica para aplicação em fluido de perfuração base óleo. Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal – RN, Brasil.

Orientadora: Prof^a Dr^a Vanessa Cristina Santanna

RESUMO

Devido aos grandes desafios encontrados na perfuração de poços, há uma necessidade de se desenvolver fluidos com propriedades adequadas e capazes de atender todas as exigências da perfuração. As propriedades físico-químicas e reológicas devem ser cuidadosamente controladas para que um fluido possa exercer todas suas funções. Nas perfurações sensíveis ao contato com a água e “offshore”, torna-se necessária a utilização de fluidos de perfuração base óleo, porém as argilas bentoníticas não podem ser usadas sem uma prévia mudança superficial para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas. Ultimamente, as empresas de petróleo no Brasil utilizam argilas organofílicas importadas na preparação de fluidos de perfuração a base de óleo. O trabalho teve por objetivo modificar uma argila cálcica visando aumentar a afinidade da mesma pela fase orgânica de fluidos de perfuração a base de óleo, aplicando um tensoativo nacional em diferentes concentrações. Os resultados indicaram aumento da afinidade da argila pela fase óleo.

Palavras Chave: Modificação superficial, Argila organofílica, Fluido de perfuração.

ABSTRACT

Due to the challenges that have been found on well drilling, there is an urge to develop fluids with the proper properties and capable of attend the expectations of the drilling. The physical-chemical and rheological properties must be carefully controlled in order that the fluids put into practice all their functions. Considering the drilling that are sensible to the contact with the water and off-shore, it is necessary to use oil-based drilling fluid but the bentonite clays cannot be used without a previous change on the surface in order that the surface becomes hydrophobic. Lately, oil firms located in Brazil use imported organophilic clays to prepare the drilling fluids based in oil. This study had its objective to modify a calcium clay and trying to increase its affinity to the organic phase of the drilling fluids based in oil. For this, we have to apply a surfactant on different concentrations. The results showed an increase of the clay's affinity to the oil phase.

Keywords: Surface modification, organophilic clay, Drilling fluid.

SUMÁRIO

1.	Introdução	2
1.1.	Objetivo	3
2.	Aspectos teóricos	5
2.1.	Argilas Bentoníticas	5
2.2.	Classificação das Bentonitas	6
2.2.1.	Bentonitas que não incham em presença de água.....	6
2.2.2.	Bentonitas que incham em presença de água	6
2.3.	Argilas Organofílicas.....	7
2.4.	Tensoativos.....	7
2.4.1.	Definição e Generalidades.....	7
2.4.2.	Classificação dos Tensoativos	8
2.4.2.1.	Tensoativos catiônicos	8
2.4.2.2.	Tensoativos aniônicos	9
2.4.2.3.	Tensoativos anfóteros.....	9
2.4.2.4.	Tensoativos não-iônicos.....	9
2.5.	Micelização.....	9
2.7.	Tensão Superficial	10
2.8.	Propriedades Reológicas.....	10
2.8.1.	Viscosidade.....	10
2.9.	Fluido de Perfuração.....	12
2.9.1.	Funções do fluido de perfuração	12
2.9.2.	Classificação dos Fluidos de Perfuração	12
2.9.2.1.	Fluidos à Base de Água.....	13
2.9.2.2.	Fluidos à Base de Óleo.....	13
2.9.2.3.	Fluidos à Base de Ar	14
2.9.2.4.	Fluidos Sintéticos	14
2.10	Modificação Superficial	14
3.	Materiais e Métodos	17
3.1.	Modificação Superficial	17
3.2.	Medição da Tensão superficial	20
3.3.	Análise reológica	21
4.	Resultados e Discussões.....	25
4.1.	Tensão Superficial	25

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO/UFRN

4.2.	Resultados da Análise Reológica	25
5.	Conclusões e Recomendações.....	32
5.1.	Conclusões Finais	32
5.2.	Recomendações	32
6.	Referências.....	34

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura da esmectita.	5
Figura 2: Representação esquemática de uma molécula tensoativa	8
Figura 3: Representação esquemática dos tipos de tensoativo	8
Figura 4: Representação esquemática da agregação molecular em solução aquosa	10
Figura 5: Representação gráfica do comportamento newtoniano e não-newtoniano de uma substância	11
Figura 6: Classificação dos fluidos de perfuração.....	14
Figura 7: Tensoativo adsorvido na superfície da argila.....	15
Figura 8: Bentonita Cálcica e tensoativo aniônico.	17
Figura 9: Solução água+ tensoativo sendo aquecida previamente	18
Figura 10: Solução sendo agitada a 750 rpm, durante 20 minutos, a 80°C	19
Figura 11: Solução sendo filtrada com auxílio de um a bomba de vácuo.	19
Figura 12: Argila obtida após 48h de secagem na estufa.	20
Figura 13: Tensiômetro SensaDyn.	20
Figura 14: Reômetro Mars da Thermo Scientific.....	23
Figura 15: Curvas de tixotropia e viscosidade para fluido preparado com argila cálcica original.....	26
Figura 16: Curvas de tixotropia e viscosidade para fluido preparado com argila modificada com tensoativo a 30% acima da c.m.c.....	26
Figura 17: Curvas de tixotropia e viscosidade para fluido preparado com argila modificada com tensoativo na c.m.c	27
Figura 18: Curvas de tixotropia e viscosidade para fluido preparado com argila modificada com tensoativo a 30% abaixo da c.m.c.....	27
Figura 19: Adsorção esperada do tensoativo na superfície da argila (b) e Adsorção ocorrida (a).....	29
Figura 20: Formação de aglomerados na superfície da argila.	30
Figura 21: Avanço da adsorção do tensoativo na argila conforme aumentamos sua concentração.	30

Lista de Tabelas

Tabela 1: Concentração do tensoativo e quantidade de argila para cada solução	18
Tabela 2: Composição do fluido teste	21
Tabela 3: Massa de baritina adicionada a cada fluido para o aumento da densidade.....	22
Tabela 4: Tensão superficial dos filtrados para diferentes concentrações de tensoativo na solução.	25
Tabela 5: Resultados reológicos para os fluidos preparados com as argilas modificadas e original.....	29

Capítulo I
Introdução

1. 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 grandes variedades de cores, o que levou a denominação de tipos conhecidos localmente como chocolate, bofe, choco-bofe e verde lodo.

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*”, normalmente torna-se necessário a utilização de fluidos de perfuração base óleo (BYBEE,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 são utilizados fluidos de perfuração base 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, 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 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.

1.1. Objetivo

O presente trabalho tem por objetivo modificar uma argila bentonítica cálcica visando aumentar a afinidade da mesma pela fase orgânica de fluidos de perfuração a base de óleo. Para isso, será utilizado um tensoativo em diferentes concentrações, com valores abaixo e acima da c.m.c. (concentração micelar crítica).

Capítulo II
Aspectos Teóricos

2. Aspectos teóricos

2.1. Argilas Bentoníticas

Segundo MORGADO (1998), a bentonita tem como argilomineral predominante a montmorilonita que, por sua vez, pertence ao grupo das esmectitas dioctaédricas e tem uma estrutura em camadas 2:1. Os espaçamentos entre as camadas são ocupados por cátions trocáveis, tipicamente Na^+ e/ou Ca^{2+} , que balanceiam a deficiência de carga resultante da substituição isomórfica nos sítios tetraédricos provenientes da troca do Si^{4+} pelo Al^{3+} e nos sítios octaédricos do Al^{3+} pelo Mg^{2+} ou do Mg^{2+} pelo Li^+ . As diferenças em carga nas camadas, sua origem e os cátions interlamelares provocam diferenças nas propriedades físicas, químicas e tecnológicas.

A bentonita confere aos fluidos de perfuração propriedades tixotrópicas. Na sua estrutura, as folhas de tetraedros de lamelas diferentes encontram-se adjacentes, ficando os átomos de oxigênio em posições opostas, levando a uma fraca ligação entre as camadas (Figura 1). Além disso, existe forte potencial repulsivo na superfície das lamelas resultante do desbalanceamento elétrico. Estes dois fatores contribuem para o aumento da distância entre as camadas quando em presença de água. A esmectita, então, possui uma rede capaz de sofrer expansão, na qual todas as superfícies das camadas estão disponíveis para a hidratação e troca de cátions, sendo esta a sua principal característica (MOORE e REYNOLDS, 1989).

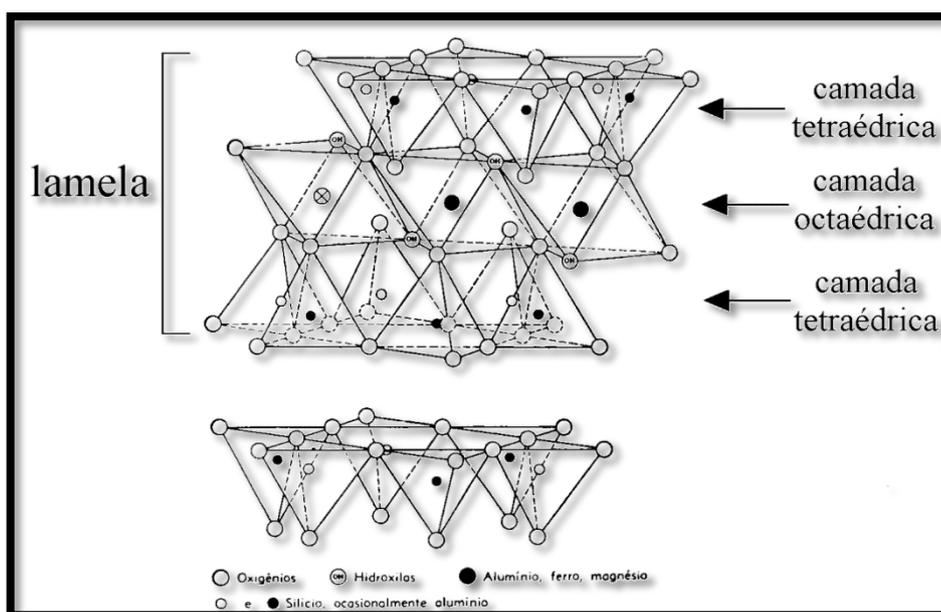


Figura 1: Estrutura da esmectita (COSTA FILHO, 2005).

Devido à abundância de reservas mundiais de bentonita, a sua estimativa não vem sendo publicada. As reservas medida e indicada oficiais brasileiras medem 41,4 (preliminar) e 27,5 (revisada) milhões de toneladas em 2007. O estado do Paraná tem a maior porção das reservas medidas (38,6%), enquanto a Paraíba tem a maior parte das indicadas (88,2%). No total (medida + indicada), as reservas paraibanas representam 55% do total e as paranaenses, 24% (DNPM, 2001).

2.2. Classificação das Bentonitas

As bentonitas classificam-se segundo seus cátions trocáveis presentes em: homocatiônica: quando há predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio, sendo chamadas de bentonitas sódicas ou cálcicas, respectivamente; policatiônica: quando não há predominância de um tipo de cátion trocável, como sódio, cálcio, magnésio, potássio e outros que podem estar presentes neste tipo de bentonita em teores equivalentes (VALENZUELA DÍAZ et al., 1992; SILVA e FERREIRA, 2008).

Para uso industrial existem dois tipos de argilas bentoníticas: as que não incham em presença de água, que são geralmente policatiônicas ou preponderantemente cálcicas e as que incham em presença de água, nas quais o sódio é o cátion interlamelar preponderante (VALENZUELA DÍAZ, SOUZA SANTOS e SOUZA SANTOS, 1992; SILVA e FERREIRA, 2008).

2.2.1. Bentonitas que não incham em presença de água

As bentonitas que não incham em presença de água são aquelas que não têm sódio como cátions interlamelar preponderantes são geralmente cálcicas ou policatiônicas e quando expostas à umidade atmosférica adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares de água (SOUZA SANTOS, 1992).

2.2.2. Bentonitas que incham em presença de água

As bentonitas sódicas quando expostas à umidade atmosférica adsorvem água na quantidade correspondente a uma camada monomolecular em torno de cada partícula. Em

meio aquoso, essas argilas adsorvem continuamente várias camadas de moléculas de água, inchando e aumentando seu volume em até três vezes (VALENZUELA DÍAZ, 1999).

2.3. Argilas Organofílicas

Argilas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. As argilas bentoníticas naturalmente não são organofílicas. Estas podem ser modificadas através de tratamentos específicos com tensoativos e serem transformadas em argilas organofílicas. As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as do grupo da esmectita, devido às pequenas dimensões dos cristais e a elevada capacidade de troca de cátions, faz com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e, teoricamente, 100% completa (FERREIRA, 2009).

2.4. Tensoativos

2.4.1. Definição e Generalidades

Os tensoativos são moléculas cuja estrutura química contém grupos com afinidades distintas e interligados, ou seja, uma cabeça polar ou hidrofílica ligada a uma cauda apolar ou hidrofóbica (Figura 2).

A presença na mesma molécula de duas regiões com afinidades diferentes caracteriza o termo anfifílico (MITTAL, 1979). Os tensoativos possuem propriedades, dentre as quais, destacam-se: capacidade de formar bolhas e espumas na superfície de um líquido e a se adsorver nas superfícies ou interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, promovendo a redução significativa da tensão superficial ou interfacial.

O termo interface indica o limite entre duas fases imiscíveis, enquanto o termo superfície denota a interface onde uma das fases é um gás, usualmente o ar (DELNUNZLO, 1990).

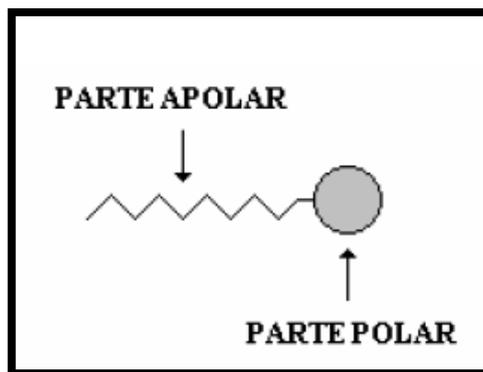


Figura 2: Representação esquemática de uma molécula tensoativa (SANTANNA,2003).

2.4.2. Classificação dos Tensoativos

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a região polar ou hidrofílica, em: tensoativos iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros) e tensoativos não-iônicos. A Figura 3 expressa de forma esquemática esta classificação.

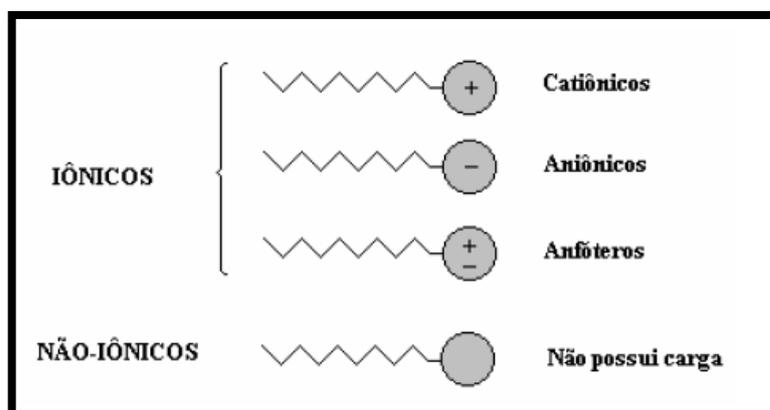


Figura 3: Representação esquemática dos tipos de tensoativo (SANTANNA,2003).

2.4.2.1. Tensoativos catiônicos

Os tensoativos catiônicos possuem, em solução aquosa, um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados positivamente na superfície ativa. Estes tensoativos são normalmente utilizados para tratamentos de água, formulação de desinfetantes e cosméticos, devido a sua efetiva ação microbiológica. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são os sais quaternários de amônio de cadeia longa (SANTANNA, 2003).

2.4.2.2. Tensoativos aniônicos

Os tensoativos aniônicos possuem, em solução aquosa, um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados negativamente na superfície ativa. Os tensoativos mais difundidos deste grupo são os sabões, aminas, compostos sulfonados e os sulfonatados (SANTANNA, 2003).

2.4.2.3. Tensoativos anfóteros

Os tensoativos anfóteros possuem em sua estrutura tanto o radical ácido como o radical básico. Esse composto, quando em solução aquosa, exibe características aniônicas ou catiônicas, dependendo das condições de pH da solução. Os exemplos mais importantes deste tipo de tensoativo são as betainas e os fosfolípídeo (SANTANNA, 2003).

2.4.2.4. Tensoativos não-iônicos

Os tensoativos não-iônicos são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ionizam. A solubilidade destes tensoativos em água deve-se à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são o nonilfenol etoxilado, os álcoois graxos etoxilados e o propileno glicol etoxilado (SANTANNA, 2003).

2.5. Micelização

As micelas são agregados moleculares, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas de monômeros das quais são formadas (DELNUNZLO, 1990). Em soluções aquosas os monômeros de tensoativos orientam-se preferencialmente na interface, de modo que as cabeças polares estejam direcionadas para a solução e as caudas apolares orientadas para o ar, reduzindo a tensão interfacial (Figura 4). À medida que se eleva a concentração de tensoativo no diluente, ocorre uma saturação da interface permitindo que os monômeros iniciem a formação espontânea das micelas, as quais encontram-se em permanente equilíbrio dinâmico.

A concentração em que ocorre a micelização, numa dada temperatura, é denominada concentração micelar crítica ou simplesmente c.m.c que é uma característica de cada tensoativo.

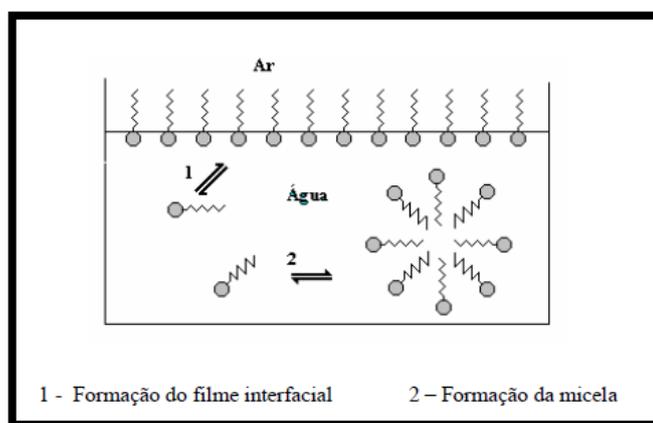


Figura 4: Representação esquemática da agregação molecular em solução aquosa.
(SANTANNA, 2003)

2.7. Tensão Superficial

A tensão superficial é a força exercida no plano de uma superfície por unidade de comprimento, é medida perpendicularmente a direção da força e, portanto, sua unidade no SI é N/m (DEBACHER, 1979).

A adsorção, o fenômeno que provoca a variação na concentração interfacial de um componente de uma dada fase, relativo, a concentração deste, no interior da fase. E são justamente, os agentes tensoativos, que se adsorvem na superfície atuando no sentido de diminuir a tensão superficial (RABOCKI, 1979).

2.8. Propriedades Reológicas

2.8.1. Viscosidade

A viscosidade de um líquido (inverso da fluidez) mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo de diferentes partes desse líquido, ou seja, mede a resistência de um

líquido em fluir (escoar) e não está diretamente relacionada com a densidade do líquido, que é a relação massa/volume (MINATTI, 2014).

Se o gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento à temperatura e pressão constantes for linear, a viscosidade será constante e igual ao coeficiente angular da reta. A maioria dos líquidos puros e muitas soluções e dispersões apresentam este tipo de comportamento e são denominados líquidos newtoniano (MINATTI, 2014).

Muitas soluções (especialmente se forem concentradas) e dispersões (especialmente se contiverem partículas assimétricas, por exemplo, na forma de disco ou bastão) apresentam desvio deste comportamento e são denominadas de sistemas não-newtonianos. As principais causas do fluxo não-newtoniano em sistemas coloidais são a formação de uma estrutura organizada através do sistema e a orientação de partículas assimétricas na direção do fluxo provocadas pelo gradiente de velocidade (HOTZA, 2001).

O comportamento reológico de um líquido é frequentemente representado pela sua curva de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento). Os perfis de alguns tipos de comportamento de fluxo frequentemente observados são apresentados na Figura 5 abaixo (HOTZA, 1997).

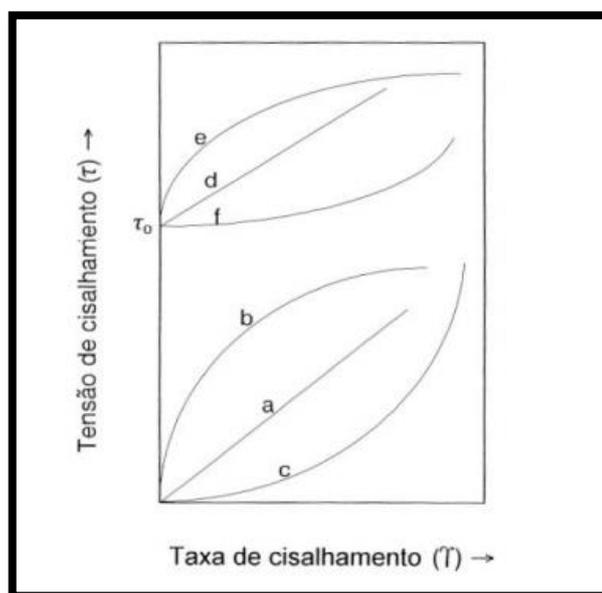


Figura 5: Representação gráfica do comportamento newtoniano e não-newtoniano de uma substância. (a) Comportamento tipo newtoniano; (b) Comportamento pseudoplástico; (c) Comportamento dilatante; (d) Comportamento newtoniano com limite de escoamento; (e) Comportamento pseudoplástico com τ_0 ; (f) Comportamento dilatante com τ_0 .

(AMORIM, 2007).

2.9. Fluido de Perfuração

Segundo THOMAS (2001), fluido de perfuração é uma mistura complexa usada durante a perfuração de poços de petróleo, a qual é bombeada a partir da superfície para dentro da coluna de perfuração, satisfazendo as principais necessidades do poço. Devido ao estado físico dos seus componentes, podem se apresentar nos aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, garantindo que a perfuração do poço ocorra de maneira rápida e segura.

2.9.1. Funções do fluido de perfuração

Os fluidos de perfuração podem realizar diversas tarefas durante o processo de extração de petróleo. Segundo o *Drilling Fluids Engineering Manual* (1998), as principais funções dos fluidos de perfuração são:

- ✓ Resfriamento e lubrificação da broca;
- ✓ Manutenção da estabilidade do poço;
- ✓ Remoção dos resíduos formados durante a perfuração e o transporte destes para a superfície;
- ✓ Garantia de uma adequada avaliação da formação geológica;
- ✓ Controle das pressões de formação;
- ✓ Controle da corrosão;
- ✓ Minimização dos danos no reservatório;
- ✓ Minimização dos impactos ambientais.

2.9.2. Classificação dos Fluidos de Perfuração

Para THOMAS (2011), o fluido de perfuração é classificado conforme a sua composição, utilizando como critério o principal constituinte da fase contínua do fluido, ou seja, o componente de maior relevância que forma a fase dispersante do fluido de perfuração. Seguindo este critério, os fluidos de perfuração são classificados em fluido à base de água, fluidos à base de óleo e fluidos à base de ar.

2.9.2.1. Fluidos à Base de Água

Nos fluidos de perfuração à base de água, o principal constituinte é a água. A água tem como função ser o meio dispersante dos aditivos químicos presentes no fluido. Dependendo de sua natureza, a água pode ser doce, dura ou salgada. De acordo com THOMAS (2001), a composição e a interação de cada componente na água são responsáveis pelas propriedades químicas e físicas do fluido. Desta forma, são considerados a natureza da água e os aditivos a serem empregados para a correta formulação do fluido de perfuração.

Os fluidos de perfuração à base de água ainda podem ser classificados de acordo com a função dos aditivos presentes. Desta forma, existem os fluidos inibidos e os fluidos não inibidos. Segundo THOMAS (2001), os fluidos inibidos são recomendados para perfuração de rochas ativas, ou seja, rochas que provocam interação química com a água doce. Neste caso, devem-se empregar aditivos que retardem o efeito de interação entre a água do fluido e a rocha. Tais aditivos são chamados de inibidores, e são representados por eletrólitos ou polímeros.

Quando a interação entre a rocha e água doce é mínima, diz-se que ambos são inertes, dispensando a presença de inibidores na preparação dos fluidos de perfuração. Neste caso, os fluidos são chamados de não inibidos, e geralmente são aplicados na perfuração de rochas superficiais e inconsolidadas.

2.9.2.2. Fluidos à Base de Óleo

Os fluidos à base de óleo possuem a fase contínua constituída por hidrocarbonetos líquidos. A fase descontínua é formada por gotículas de água. Segundo THOMAS (2011), se o teor de água no fluido for menor do que 10% trata-se de uma emulsão de água em óleo. Quando o teor de água está compreendido entre 10 e 45%, o fluido é denominado de emulsão inversa. Podem ser utilizados em operações a altas temperaturas e pressões, além de possuir elevado grau de lubricidade e mínima taxa de corrosão. São indicados para formações salinas, formações geológicas hidratáveis, formações de folhelhos argilosos e para poços de grande profundidade.

2.9.2.3. Fluidos à Base de Ar

Quando o fluido circulante utilizado durante a perfuração consiste totalmente ou em sua maior parte por ar ou gás, diz-se que a perfuração é à base de ar. De acordo com THOMAS (2001), recomendam-se diferentes formulações para fluidos à base de ar para cada situação em que se encontra um poço de petróleo.

2.9.2.4. Fluidos Sintéticos

Os fluidos sintéticos são considerados produtos da nova geração na indústria petrolífera, e apresentam a fase contínua formada por um líquido sintético. Segundo BURKE e VEIL (1995), tais fluidos podem desempenhar as diversas funções tanto dos fluidos à base de óleo como também dos fluidos à base de água. Na Figura 6, tem-se uma visão geral da classificação os fluidos de perfuração.

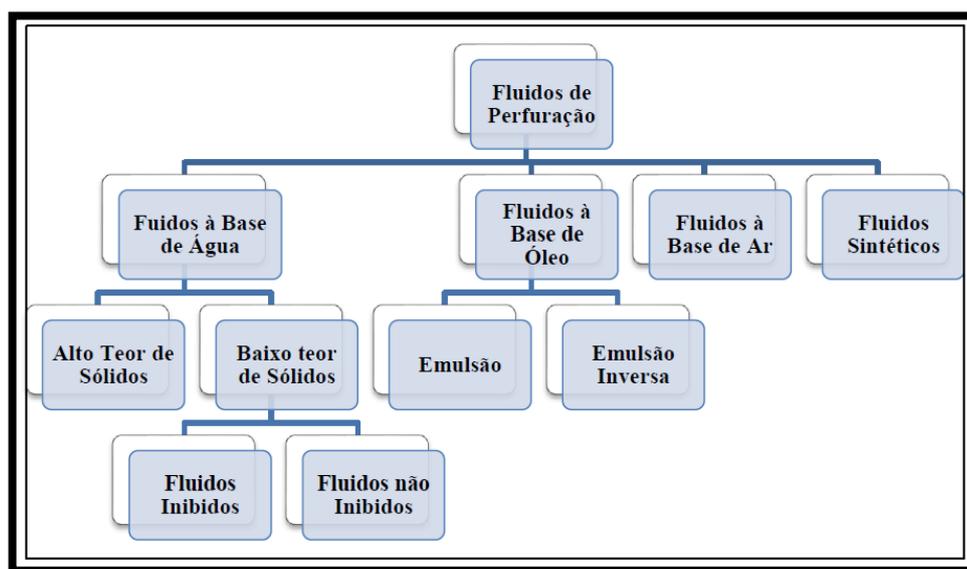


Figura 6: Classificação dos fluidos de perfuração (THOMAS, 2001).

2.10 Modificação Superficial

As reservas de bentonitas existentes no Brasil são fundamentalmente cálcicas, o que significa que elas devem passar por um processo de modificação estrutural a fim de conferi-las as propriedades apropriadas para o uso como aditivos em fluidos de perfuração, principalmente como viscosificante (SOUZA SANTOS, 1976).

Os viscosificantes são os aditivos usados com o objetivo de elevar a viscosidade do fluido, garantindo o carregamento dos detritos gerados pela perfuração, além de conferir uma melhor limpeza do poço. Argilas e polímeros naturais ou sintéticos são os viscosificantes mais utilizados. Argilas hidrofílicas, quando utilizadas em fluidos de perfuração base óleo, perdem sua capacidade de inchamento e, conseqüentemente, viscosificante do fluido.

A modificação superficial através do uso de tensoativo visa adsorve-lo na superfície da argila, de modo que, devido a sua estrutura com partes polar e apolar, a argila antes hidrofílica passa, então, a ser hidrofóbica, como ilustra a Figura 7.

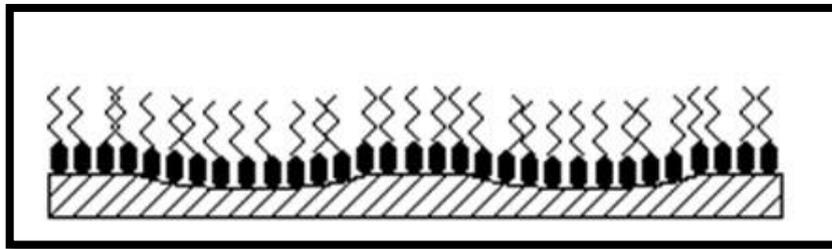


Figura 7: Tensoativo adsorvido na superfície da argila.

Capítulo III
Materiais e Métodos

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo, estão apresentados os principais materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

3.1. Modificação Superficial

Para a modificação superficial, foi utilizada uma bentonita cálcica proveniente do estado da Paraíba e um tensoativo comercial do tipo aniônico (sabão-base) derivado de ácidos graxos (20 a 30% de óleos vegetais e 70 a 80% de óleos animais), em três diferentes concentrações 30% acima, abaixo e na concentração micelar crítica, referenciada a partir de agora nesse trabalho por c.m.c. A Figura 8 ilustra a argila e o tensoativo utilizado.



Figura 8: Bentonita Cálcica e tensoativo aniônico.

Para facilitar a solubilização do tensoativo na água, antes de adicionar a argila, a solução com tensoativo foi previamente aquecida, como mostra a Figura 9.

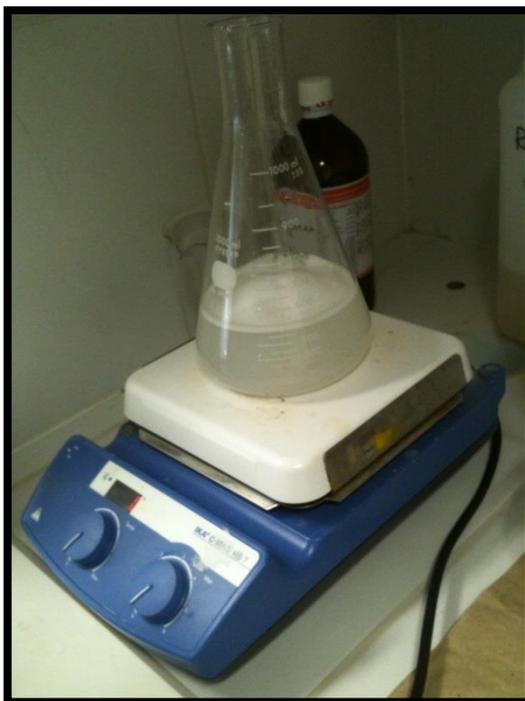


Figura 9: Solução água+ tensoativo sendo aquecida previamente.

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 solução.

Tensoativo	Concentração	Quantidade para 500 mL	Argila (4,16%)
30% acima da c.m.c	0,0027 g/mL	1,35 g	20,8 g
Na c.m.c	0,0021 g/mL	1,05 g	20,8 g
30% abaixo da c.m.c	0,0015 g/mL	0,75 g	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, como ilustra a Figura 10.



Figura 10: Solução sendo agitada a 750 rpm, durante 20 minutos, a 80°C

Após essa etapa, a solução ficou em repouso por 24 horas. Passado o tempo de repouso, a solução foi filtrada em papel de filtro com o auxílio de uma bomba de vácuo para acelerar o processo, como mostra a Figura 11. O filtrado foi reservado e a argila retida no papel de filtro. Em seguida, a argila foi colocada para secagem durante 48 horas em uma estufa, a 60°C. A argila seca está ilustrada na Figura 12.



Figura 11: Solução sendo filtrada com auxílio de um a bomba de vácuo.



Figura 12: Argila obtida após 48h de secagem na estufa.

3.2. Medição da Tensão superficial

A c.m.c. e a tensão superficial dos filtrados foram determinadas utilizando o equipamento *SensaDyne Tensiometer* (Figura 13). O método foi o da pressão máxima da bolha, o qual trabalha com dois capilares de diâmetros diferentes por onde é bombeado um gás inerte (nitrogênio). Os capilares são imersos no fluido e a frequência de borbulhamento do gás é determinada. O bombeamento do nitrogênio através desses dois capilares produz um diferencial de pressão (ΔP) que é diretamente relacionado com a tensão superficial do fluido.



Figura 13: Tensiômetro *SensaDyn*.

3.3. Análise reológica

A análise reológica tem como objetivo verificar a afinidade da argila modificada como viscosificante em fluido a base de óleo. Nesse sentido, foi desenvolvido um fluido base óleo para testar a argila modificada, conforme a composição listada na Tabela 2. A base de cálculo utilizada foi de 25 gramas. A porcentagem de 2% de viscosificante corresponde ao valor colocado após a mistura das demais fases.

Tabela 2: Composição do fluido teste

Componente	Porcentagem	Massa (gramas)
N – Parafina (fase óleo)	60%	15
RNX -40 (emulsificante)	30%	7,5
Solução Salina – 35000 ppm NaCl (fase aquosa)	10%	2,5
Viscosificante (argila)	2% em relação ao fluido total	0,5
Baritina (Adensante)	-	A calcular

Formulação do fluido: Inicialmente, o viscosificante foi adicionado ao óleo para hidratar. Colocou-se a mistura sob agitação por 15 minutos no agitador mecânico *Hamilton Beach*. Em seguida, o fluido permaneceu em repouso por 24 horas.

Passado o tempo de repouso, adicionou-se a fase aquosa e o emulsificante e agitou-se novamente a mistura por 5 minutos antes de ser pesada para o cálculo da massa de baritina que seria adicionada para elevar a densidade do fluido para 8,5 lb/gal.

Para o cálculo da massa de baritina foi utilizada a Equação 1.

$$\rho_{inicial}V_{inicial} + \rho_{baritina}V_{baritina} = \rho_{desejada}V_{volume\ final} \quad (1)$$

onde :

$$\rho_{desejado} = \frac{8,5\ lb}{gal} = \frac{1,05\ g}{ml}$$

$$\rho_{baritina} = \frac{4,5\ g}{ml}$$

$$V_{inicial} = 25\ ml$$

$$V_{final} = V_{inicial} + V_{baritina}$$

Foi calculada a densidade de cada fluido, considerando um volume de 10 mL. Assim, a única incógnita da equação seria o volume de baritina. Determinado o volume de baritina para cada fluido e já sabendo a densidade da baritina, encontra-se facilmente a massa de baritina que deve ser adicionada para elevar a densidade do fluido ao valor desejado. A Tabela 3 indica os valores calculados para cada fluido.

Tabela 3: Massa de baritina adicionada a cada fluido para o aumento da densidade.

Tensoativo	Concentração	Densidade do fluido	Massa de Baritina
30% acima da c.m.c	0,0027 g/mL	0,83325 g/mL	7,068g
Na c.m.c	0,0021 g/mL	0,82841 g/mL	7,226 g
30% abaixo da c.m.c	0,0015 g/mL	0,82687 g/mL	7,276 g

Adicionada a massa de baritina em cada fluido, colocou-se sobre agitação por 15 minutos antes da análise reológica. Foi utilizado o reômetro Mars da *Thermo Scientific* (Figura 14) para a determinação da viscosidade plástica, limite de escoamento e grau de tixotropia. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (26°C). A viscosidade plástica e o limite de escoamento foram determinados variando-se a taxa de cisalhamento de 1 a 1010 s⁻¹. O grau de tixotropia foi determinado utilizando-se o método do ciclo de histerese, que consiste na determinação da área existente entre as curvas geradas pelo aumento até um determinado valor de taxa (1010 s⁻¹), permanecendo nesta taxa de cisalhamento por um determinado tempo (60 s) até que haja um decréscimo da tensão de cisalhamento (curva de volta).



Figura 14: Reômetro Mars da *Thermo Scientific*.

Capítulo IV
Resultados e Discussões

4. Resultados e Discussões

Neste capítulo estão apresentados os principais resultados obtidos após o processo de modificação superficial da argila.

4.1. Tensão Superficial

Foram medidas as tensões superficiais dos filtrados das soluções através de um tensiômetro. Os resultados estão listados na Tabela 4.

Tabela 4: Tensão superficial dos filtrados para diferentes concentrações de tensoativo na solução.

Concentração 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

Os valores elevados de tensão superficial indicam que não existe tensoativo no filtrado das soluções, sugerindo que todo o tensoativo foi adsorvido na superfície da argila adicionada.

4.2. Análise Reológica

As Figuras 15 a 18 mostram a curva de tixotropia (a esquerda) e viscosidade (a direita) para os fluidos preparados com as argilas modificadas e, em nível de comparação, a argila sem modificação (original).

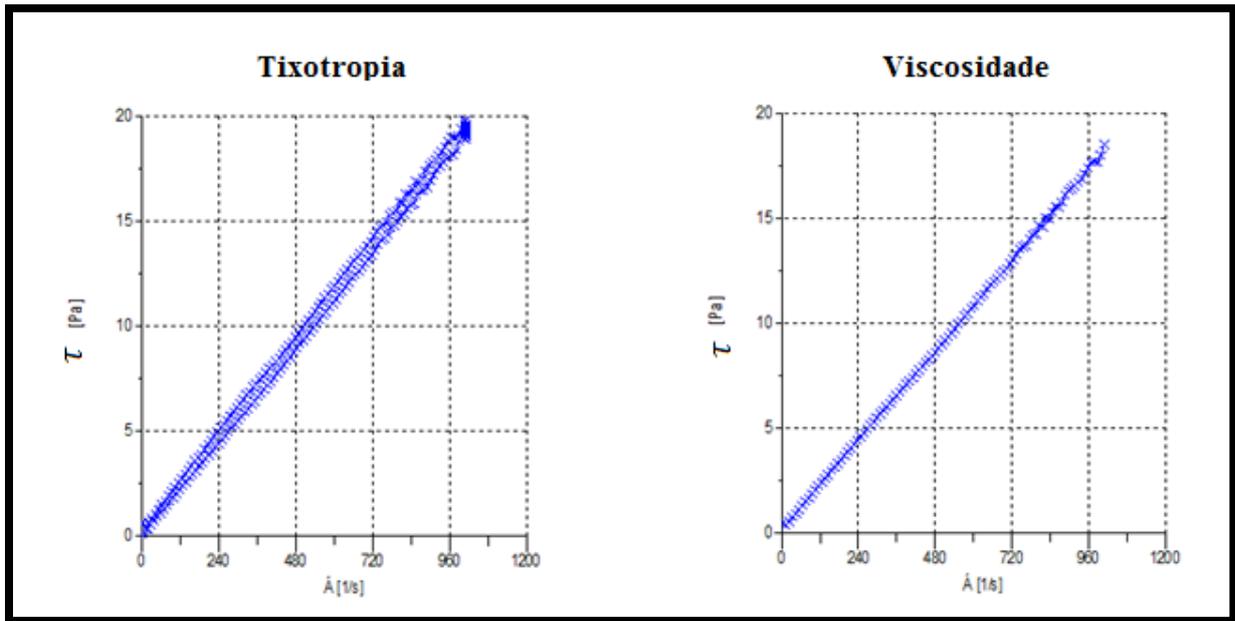


Figura 15: Curvas de tixotropia e viscosidade para fluido preparado com argila cálcica original.

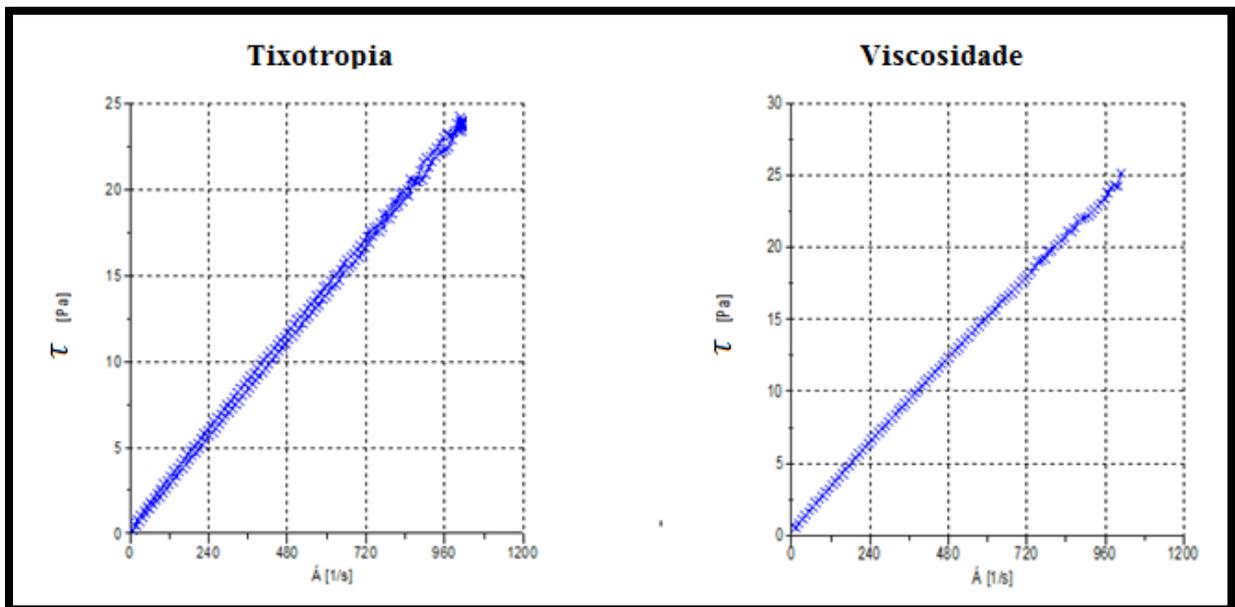


Figura 16: Curvas de tixotropia e viscosidade para fluido preparado com argila modificada com tensoativo a 30% acima da c.m.c.

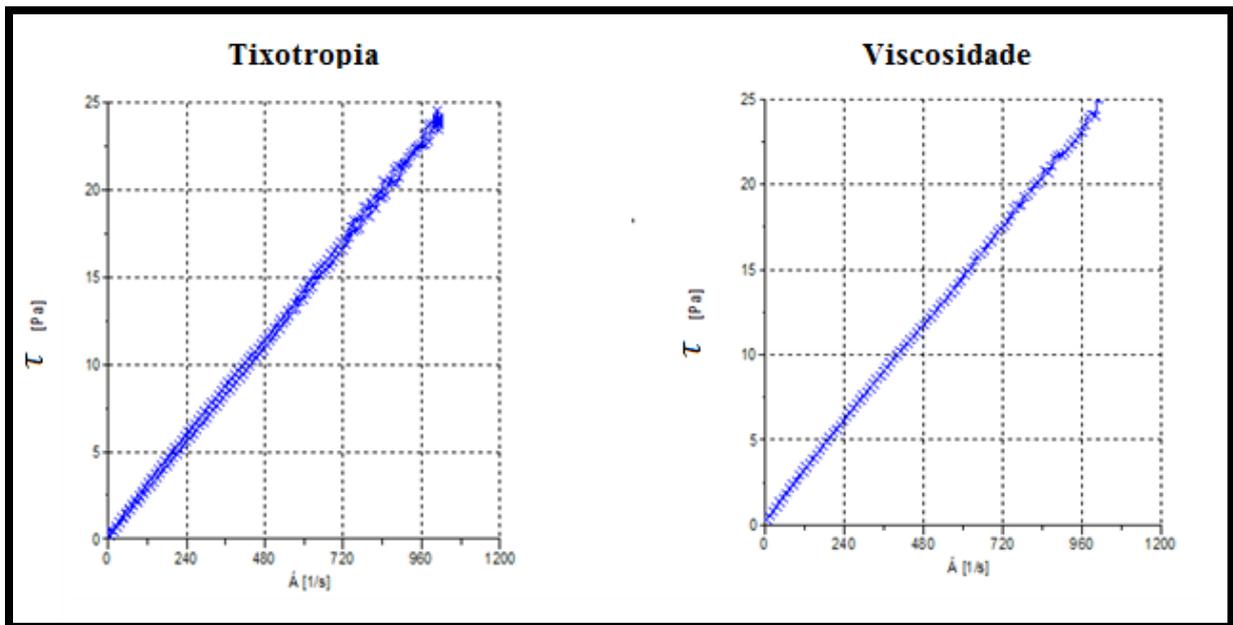


Figura 17: Curvas de tixotropia e viscosidade para fluido preparado com argila modificada com tensoativo na c.m.c

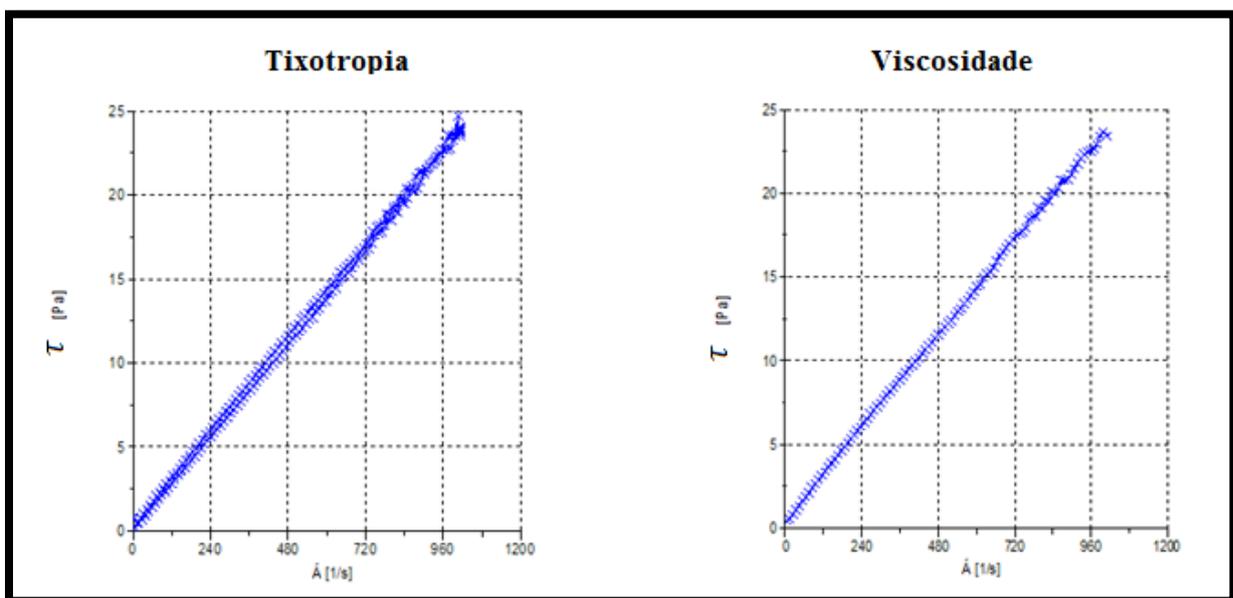


Figura 18: Curvas de tixotropia e viscosidade para fluido preparado com argila modificada com tensoativo a 30% abaixo da c.m.c.

Ao analisar o comportamento da curva de viscosidade, observamos que todas apresentam um comportamento do modelo de fluido de Bingham.

O modelo de fluido de Bingham se caracteriza pelo fato do fluido inicialmente se comportar como sólido em valores baixos da tensão de cisalhamento e como um fluido newtoniano quando a tensão de cisalhamento ultrapassa um valor crítico. Independentemente da concentração do tensoativo utilizado na modificação, todos os fluidos apresentaram esse comportamento, inclusive o fluido preparado com a argila cálcica sem modificação, sugerindo uma afinidade da argila pela fase óleo, embora ainda pequena.

Em relação às curvas de tixotropia, observamos que ela apresenta um valor ligeiramente maior para a argila original, aumento a medida que aumentamos a concentração de tensoativo.

Os resultados indicam, para tixotropia, uma redução quando comparamos a argila modificada com tensoativo na concentração 30% acima da c.m.c e na c.m.c em relação à original. Possivelmente esses resultados deve-se ao fato do tensoativo utilizado ser aniônico, ou seja, apresentar a sua cabeça carregada negativamente. Como a superfície da argila naturalmente possui carga negativa, o tensoativo se adsorve na posição inversa, ou seja, sua cauda está adsorvida na argila e sua cabeça, negativa, direcionada para a fase óleo (Figura 19 (a)).

O comportamento desejado era que ocorresse a adsorção no sentido contrário à posição que está ocorrendo com o tensoativo, em que a cauda estaria direcionada para a fase óleo, aumenta a afinidade da argila pela fase oleosa (Figura 19 (b)).

A Figura 19 ilustra a adsorção possivelmente ocorrida (a) e a adsorção desejada do tensoativo na superfície da argila (b).

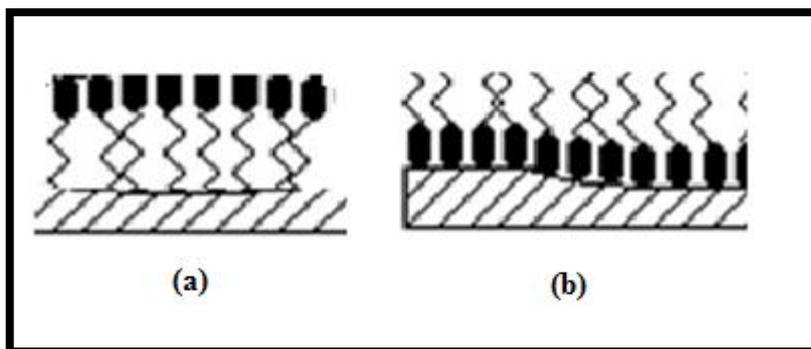


Figura 19: Adsorção ocorrida (a) e adsorção esperada do tensoativo na superfície da argila (b) (Autor: 2014).

A Tabela 5 apresenta os valores de viscosidade plástica (VP), viscosidade aparente (VA), limite de escoamento (LE) e magnitude tixotrópica para os fluidos estudados.

Tabela 5: Resultados reológicos para os fluidos preparados com as argilas modificadas e original.

Fluido	VP (cP)	VA (Cp) (511 s⁻¹)	LE (Pa)	Magnitude Tixotrópica
30% acima da c.m.c	24,03	25,60	0,6627	503,7
Na c.m.c	23,84	24,33	0,3925	414,5
30% abaixo da c.m.c	23,19	23,90	0,4768	406,2
Argila Original	17,84	17,95	0.1480	610,4

Na Tabela 5 observa-se o aumento nas viscosidades plástica e aparente com o aumento da concentração do tensoativo. Isso se deve, possivelmente, à adsorção de aglomerados de tensoativo na superfície da argila, como ilustra a Figura 20. 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.

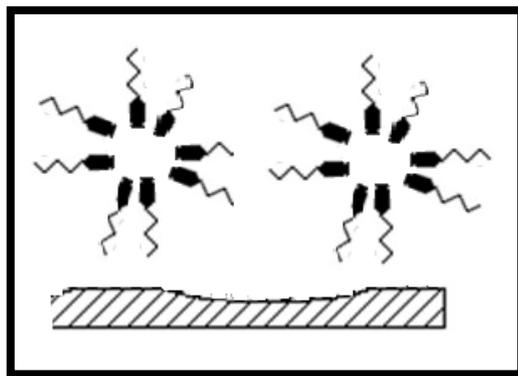


Figura 20: Formação de aglomerados na superfície da argila (Autor: 2014).

A Figura 21 ilustra o avanço da adsorção do tensoativo conforme o aumento da concentração de tensoativo no processo de modificação superficial.

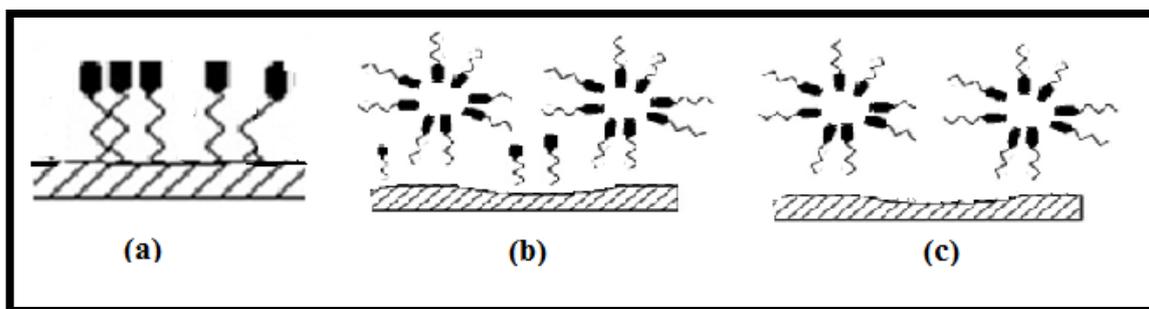


Figura 21: Avanço da adsorção do tensoativo na argila conforme aumento de sua concentração: (a) abaixo da c.m.c, (b) na c.m.c e (c) acima da c.m.c (Autor:2014).

Abaixo da c.m.c, os tensoativos estão adsorvidos na forma de monômeros e a argila apresenta pouca afinidade pela fase óleo, como mostra a Figura 21 (a). Na c.m.c, os tensoativo estão associados na forma de aglomerados e esses se adsorvem na argila. No entanto, ainda há espaço entre os mesmos para adsorção de monômeros na superfície da argila, proporcionando menor afinidade pela fase óleo (Figura 21 (b)), quando comparada acima da c.m.c. Acima da c.m.c, há maior número de aglomerados e, conseqüentemente, maior adsorção dessas na superfície da argila, o que aumenta a afinidade da argila pela fase óleo, como mostra a Figura 21 (c).

Portanto, o aumento da concentração de tensoativo no processo apresentou resultados satisfatórios na organofilização da argila, conferindo valores de viscosidade próximos aos desejáveis.

Capítulo V
Conclusões e Recomendações

5. Conclusões e Recomendações

5.1. Conclusões Finais

- O processo de modificação superficial apresenta-se como uma alternativa aceitável da utilização de argila hidrofílica em fluido de perfuração base óleo, após modificação.
- Em relação às propriedades reológicas, verifica-se que o desempenho diferenciado de cada fluido está associado à concentração de tensoativo, em que o valor acima da c.m.c no processo de modificação superficial apresentou melhores resultados nos parâmetros de viscosidade, entretanto houve redução da magnitude tixotrópica.
- Os resultados indicaram independente da concentração do tensoativo utilizado, houve mudança, seja menos ou mais significativa em cada caso, da afinidade da argila, passando ela a ser hidrofóbica.

5.2. Recomendações

Com o intuito de aprimorar os resultados obtidos neste projeto, sugere-se a adoção das seguintes medidas para que ocorra uma melhoria nas propriedades reológicas dos fluidos de perfuração formulados.

- ✓ Estender o estudo para misturas de diferentes argilas.
- ✓ Estudar outros tensoativos no processo de modificação.
- ✓ Estudar mistura de tensoativos.
- ✓ Estudar concentrações diferentes de tensoativo.
- ✓ Estudar o uso de aditivos emulsificantes para melhorar a estabilidade das dispersões.
- ✓ Quantificar a presença de tensoativo livre e adsorvido nas argilas modificadas.
- ✓ Realizar Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração por raio-X para melhor avaliação da modificação superficial.

Capítulo VI
Referências Bibliográficas

6. Referências

BURKE, C.J.; VEIL, J.A. Synthentic – Based Drilling Fluids Have Many Environmental Pluses, Oil & Gás Journal, 1995. Disponível em: <http://www.ogj.com/articles/print/volume-93/issue-48/in-this-issue/drilling/synthetic-based-drilling-fluids-have-many-environmental-pluses>. Acesso em: 9 de janeiro de 2014.

BYBEE, K. Environmental aspects of the use and disposal of nonaqueous drilling fluids, Drilling and Completion Fluids, USA, 2004.

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

COSTA FILHO, A. P. Preparação e Caracterização de Organobentonita Modificada com Iônicos Alifáticos, Artigo Técnico Científico, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Maranhão, 2005.

DEBACHER, N. A. Físico-Química e Fenômeno de Superfície. In: Curso de pós graduação-Especialização em Processos Têxteis. UFSC, SENAI. Florianópolis, 2009.

DELNUNZLO, M. J. Tensoativos e suas aplicações básicas. Aerosol & Cosméticos, 14-22, 1990.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM), Bentonita, Sumário Mineral Brasileiro 2001.

DRILLING FLUIDS ENGINEERING MANUAL, M-I Drilling Fluids, Houston, 1998.

FERREIRA, H. S. Otimização do processo de organofilização de bentonitas visando seu uso em fluidos de perfuração não aquosos, Campina Grande, 2009

HOTZA, D. Colagem de folhas cerâmicas. Cerâmica 43, Hamburg, p.283-284, 1997.

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO/UFRN

MINATTI, E., Tensão Superficial: Método do Peso da Gota. Disponível em: http://www.qmc.ufsc.br/~minatti/aulas/qmc5409/exp_5_tensao_superficial_gota.pdf. Acesso em: 20 fev. 2014.

MITTAL, K.L. Solution chemistry of surfactants. v. 1, 1 ed., New York: Plenum Press, 1979.

MOORE, D. M.; R. C. Reynolds, X-Ray Diffraction and The Identification and Analysis of Clay Minerals. 2nd Ed., Oxford University Press, New York. EUA (1989).

MORGADO, F. “Caracterização e Propriedades Tecnológicas de uma Argila Esmectítica de Santa Catarina”, Tese de Doutorado, EPUSP, S. Paulo, SP (1998).

RABOCKI, T. Fisico-Química de Superfícies. In: RABOCKAI, Tibor. Fisico-Química de superfícies, São Paulo: Organización de Los Estados Americanos, 1979. Cap 3, p .25-33

ROSEN, M.J. Surfactants and interfacial phenomena. New York: Wiley, 1978.

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.

SOUZA SANTOS, P., Estudo Tecnológico de Argilas Montmoriloníticas do Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande, Paraíba, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1976.

SOUZA, S., P., Tecnologia de argilas, Ed. Edgard Blücher, Vol 3, São Paulo, 1992.

THOMAS, J. E., Fundamentos de Engenharia de Petróleo, 2ª Edição, Rio de Janeiro, Brasil, Editora Interciência, 2001.

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO/UFRN

VALENZUELA, D., F. R.; Souza S., P.; S., S., H., A Importância das argilas industriais brasileiras, Química Industrial, 42, 33-37, 1992.

VALENZUELA, D., 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.