



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 ARGILAS PARA
APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO NÃO-AQUOSOS:
PROPOSTA DE UMA METODOLOGIA PARA
CARACTERIZAÇÃO**

Diego Sousa Costa

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

Natal/RN, Dezembro de 2015.

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE ARGILAS PARA APLICAÇÃO
EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO NÃO-AQUOSOS: PROPOSTA DE UMA
METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO**

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 2015.

Banca Examinadora

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

Prof. Dr. Lindemberg de Jesus Nogueira Duarte
Membro - UFRN

MSc. Tamyris Thaise Costa de Souza
Membro - UFRN

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais Paulo Eduardo Marques da Costa e Mônica da Trindade Sousa Costa, e aos meus amigos que me apoiaram nessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por estar sempre ao meu lado nos altos e baixos;

Aos meus pais, pelo incentivo na minha carreira acadêmica, pela paciência e grande compreensão;

À minha orientadora, Professora Dra. Vanessa Cristina Santanna, pela total confiança e pela ajuda no desenvolvimento do trabalho;

Aos professores do Departamento de Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) que contribuíram com a minha aprendizagem;

A todos os meus amigos que me apoiaram para que o trabalho fosse concluído e, em especial, meu amigo Rhaul Phillipi da Silva, por todo o companheirismo e ajuda em todos os momentos.

À Agência Nacional do Petróleo, pelos incentivos concedidos através do PRH – 41.

Sousa Costa, Diego – Estudo da modificação superficial de argilas para aplicação em fluidos de perfuração não-aquosos: proposta de uma metodologia para caracterização. 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

As argilas vêm sendo utilizadas em inúmeras aplicações devido as interessantes propriedades que apresentam, tais como: alta capacidade de troca catiônica, capacidade de inchamento, elevada área superficial específica e forte capacidade de adsorção. Para obtenção de tais resultados favoráveis, é preciso modificar essas argilas de modo que elas possibilitem a preparação de novos materiais. O presente trabalho teve por objetivo fazer um levantamento bibliográfico das principais metodologias utilizadas em laboratório para a caracterização de argilas modificadas para aplicação em fluidos de perfuração não-aquosos. Os principais parâmetros que podem vir a melhorar o desempenho dessas argilas foram verificados principalmente pela difração raio-x e pela análise termogravimétrica. Após analisar todas as propostas estudadas, foi sugerida uma proposta de metodologia a ser seguida, em busca de resultados mais satisfatórios.

Palavras Chave: Modificação superficial, Argila organofílica, Tensoativos.

Sousa Costa, Diego - Study of the surface modification of clays for using in non-aqueous drilling fluids: Methodological proposal for characterization, Department of Petroleum Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte. Natal - RN, Brazil.

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

ABSTRACT

Clays have been used in a range of applications due to their interesting properties, such as: Swelling capacity, high cation exchange capacity, strong adsorption capacity and high specific surface area. To obtain favorable results it is necessary to modify these clays in a way that they make it possible to prepare new materials. The purpose of this study is to present a bibliographic review to characterize the modified clays for the use in non-aqueous drilling fluids. The parameters that could improve the performance of the modified clays were verified mainly by the x-ray diffraction and by the thermogravimetric analysis. After analyzing all the presented papers It was suggested one research proposal to angle for more favorable results.

Keywords: Surface modification, Organoclay, Surfactants.

Sumário

1. Introdução.....	4
2. Aspectos teóricos	6
2.1. Argilas Bentoníticas	6
2.2. Classificações e tipos de Argilas Bentoníticas	6
2.3. Argilas Esmectíticas	7
2.4. Argilas Organofílicas.....	7
2.5. Tensoativos.....	7
2.5.1. Conceito.....	7
2.5.2. Classificação dos Tensoativos	8
2.5.2.1. Tensoativos catiônicos	8
2.5.2.2. Tensoativos aniônicos.....	9
2.5.2.3. Tensoativos anfóteros	9
2.5.2.4. Tensoativos não-iônicos	9
2.6. Micelização.....	9
2.7. Reologia.....	10
2.8. Fluidos de Perfuração	12
2.8.1. Funções dos fluidos de perfuração	12
2.8.2. Classificação dos fluidos de perfuração	13
2.8.2.1. Fluidos à base de água ou fluidos aquosos.....	13
2.8.2.2. Fluidos à base de óleo ou fluidos não-aquosos.....	13
2.8.2.3. Fluidos à base de ar	14
2.8.2.4. Fluidos sintéticos	14
2.9. Modificação Superficial	14
3. Metodologia	16

4. Resultados e Discussões	18
4.1. Artigo de Işçi <i>et al.</i> - Investigation of Rheological and Collodial Properties of the Bentonitic Clay Dispersion in the Presence of a Cationic Surfactant (2005)	19
4.1.1. Metodologia e caracterização	19
4.1.2. Resultados.....	20
4.1.2.1. Propriedades de escoamento.....	20
4.1.2.2. Propriedades Coloidais	23
4.2. Artigo de Tiwari <i>et al.</i> - Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites (2008).....	23
4.2.1. Metodologia e caracterização	24
4.2.2. Resultados.....	25
4.3. Artigo de Silva <i>et al.</i> - Modification of bentonites with nonionic surfactants for use in organic-based drilling fluids (2014).....	27
4.3.1. Metodologia e caracterização	27
4.3.2. Resultados.....	28
4.4. Artigo de Ouellet – Plamondon <i>et al.</i> - The effect of cationic, non-ionic and amphiphilic surfactants on the intercalation of bentonite (2014).....	33
4.4.1. Metodologia e caracterização	34
4.4.2. Resultados.....	34
5. Proposta de Metodologia	40
6. Conclusões	43
7. Referências Bibliográficas	45
8. Anexos.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros das equações de Bingham, Power e Casson de acordo com seus coeficientes de correlação (r^2)	21
Tabela 2. Espaço basal da Na-bentonita e da DTABr-Na-Bentonita determinado pela difração por raio-x	23
Tabela 3. Espaços basais teóricos e experimentais das montmorillonitas orgânicas	25
Tabela 4. Perda de massa devido aos modificadores orgânicos	25
Tabela 5. Espaçamento basal das bentonitas com concentração de 16.6% de tensoativo..	28
Tabela 6. Espaçamento basal das bentonitas com concentração de 23% de tensoativo.....	29
Tabela 7. Porcentagens dos tensoativos incorporados nas amostras desse estudo	30
Tabela 8. Capacidade de inchamento das argilas, medidas com o padrão ASTM D 5890-11	32
Tabela 9. Viscosidade aparente das suspensões	33
Tabela 10. Temperatura (°C) da máxima degradação dos tensoativos e das bentonitas modificadas em diferentes proporções do tensoativo, de acordo com a capacidade de troca catiônica.....	38
Tabela 11. Porcentagem da perda de massa em 150 °C associada com a adsorção de água	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de um tensoativo (SCHRAMM, 2000)	8
Figura 2. Cloreto de Hexadeciltrimetilamônio - Exemplo de Tensoativo Catiônico	8
Figura 3. Dodecil Sulfato de Sódio - Exemplo de Tensoativo Aniônico	9
Figura 4. Formação do agregado micelar	10
Figura 5. Classificação reológica dos fluidos	11
Figura 6. Reograma para fluidos independentes do tempo	11
Figura 7. Reograma para fluidos dependentes do tempo	12
Figura 8. Estrutura química do tensoativo DTABr	19
Figura 9. Efeito do DTABr no comportamento do escoamento na dispersão da bentonita ativada (Na-E).....	20
Figura 10. Influência do DTABr na viscosidade. (a) Modelo de Power, (b) Modelo de Casson e (c) Modelo de Bingham.	22
Figura 11. Estruturas dos sais de amônia. (a) β -Dimetil-Propiofenona amônia (DMAPP), (b) N-Fenildietano amônia (NPDEA), (c) Glicina-n-hexilester amônia (GNHEA).....	24
Figura 12. Curvas DTG para a Cloisite-Na e para as montmorillonitas modificadas	26
Figura 13. Tensoativos utilizados no experimento - a) TA20, b) TA50.	28
Figura 14. Curvas termogravimétricas das argilas orgânicas a) tratadas com 16,6% de TA20, TA50 e TA20 + TA50, b) tratadas com 23,0% de TA20, TA50 e TA20 + TA50..	31
Figura 15. Padrões da difração por raio-x das bentonitas modificadas com (a) PPG 1200, (b) PPG 2000, (c) HDTMA, (d) Lecitina, (e) Topcitina e (f) bentonita não modificada.	35
Figura 16. Variação do espaço basal para as bentonitas modificadas com vários tensoativos e suas concentrações, I – Região de intercalação cristalina, II – Intercalação osmótica, III – Intercalação extensiva.	36
Figura 17. Termogramas derivados da bentonita modificada com (a) PPG 1200, (b) PPG 2000, (c) HDTMA, (d) Lecitina e (e) Topcitina	37

Capítulo I

Introdução

1. Introdução

As bentonitas podem ser caracterizadas de acordo com a presença do cátion que é o mais predominante na sua estrutura, e com isso, podem ser classificadas em sódica, cálcica ou policatiônica (AMORIM et al., 2006). Por se tratarem dos principais objetos de estudo e aplicação principalmente na indústria petrolífera, as bentonitas sódicas possuem uma grande capacidade de troca catiônica e um elevado índice de inchamento (COELHO et al., 2007 a, b).

As argilas esmectíticas, que são consideradas as argilas especiais, possuem argilominerais na sua composição, sendo a montmorillonita o principal constituinte das bentonitas, pois possuem um grande valor comercial principalmente pela sua grande demanda industrial (PAZ, 2010). Tecnicamente, as argilas esmectíticas são geralmente denominadas bentonitas, que foi o termo dado às argilas plásticas e coloidais inicialmente encontradas na região de Fort Benton (Wyoming, EUA). As argilas esmectíticas apresentam a propriedade específica e peculiar de aumentar várias vezes o seu volume inicial se umedecida com água, o que lhe remete ao elevado alto índice de inchamento (SANTOS, 1989).

Os fluidos de perfuração de base aquosa são os mais tradicionais utilizados na perfuração de poços de petróleo. No entanto, nas perfurações cada vez mais profundas e em alto mar (“offshore”), normalmente torna-se necessário a utilização de fluidos de perfuração não-aquosos. Para cumprir a função de agente tixotrópico em fluidos à base de óleo, as bentonitas necessitam passar por um processo de modificação superficial. A modificação é feita, na maioria das vezes, com o uso de sais orgânicos de aminas quaternárias, cujo cátion substitui o contra-íon inorgânico existente entre as lamelas das argilas, dando origem a uma bentonita organofílica (PENNER et al, 2000).

Este trabalho trata de um levantamento bibliográfico em artigos internacionais, que foram publicados entre 2005 e 2014, sobre argilas modificadas para aplicação em fluidos de perfuração não-aquosos. Tem como objetivo realizar um levantamento das principais metodologias utilizadas em laboratório para a caracterização das argilas modificadas e verificar os principais parâmetros que podem vir a melhorar o desempenho desses aditivos no fluido.

Capítulo II

Aspectos Teóricos

2. Aspectos teóricos

2.1. Argilas Bentoníticas

As argilas bentoníticas são provenientes da decomposição de cinzas vulcânicas em ambientes alcalinos e são constituídas principalmente pelo argilomineral montmorillonita que pertence ao grupo das esmectitas (PAZ, 2010). Na indústria, tem sido usada em vários campos, como: catalisador, lama de perfuração, materiais de cerâmica, indústrias farmoquímicas, etc. Montmorillonita é um tipo de argilomineral (natural) e possui sua estrutura em camadas. Existem alguns cátions hidrofílicos em sua estrutura como o sódio (Na) e o potássio (K) que são chamados de cátions de compensação e podem ser trocados por outros cátions sobre a camada superficial. De fato, as propriedades da montmorillonita modificada (montmorillonita organofílica) estão relacionadas à sua composição química que fora modificada e seus parâmetros estruturais.

A interação de argilas montmoriloníticas com tensoativos tem sido alvo de grandes pesquisas no campo de fluidos de perfuração, cosméticos e indústrias de cerâmica. A adsorção de tensoativos em argilas podem mudar as propriedades na superfície, tais como: floculação, agregação e redução do inchamento.

2.2. Classificações e tipos de Argilas Bentoníticas

As bentonitas podem ser classificadas de acordo com sua capacidade de troca catiônica e sua capacidade de inchamento. Considerando a troca iônica, as argilas bentoníticas podem ser classificadas em homocatiônicas e policatiônicas (VALENZUELA, 1992).

As argilas homocatiônicas são classificadas em argilas bentoníticas sódicas ou cálcicas, pois há a predominância de um tipo de cátion trocável, sendo este o sódio ou o cálcio. A argila bentonita sódica passa de hidrofílica para organofílica quando seus cátions trocáveis são substituídos pelos cátions do sal. Já as argilas policatiônicas possuem diversos tipos de cátions trocáveis, ou seja, não há a predominância de um cátion específico.

Considerando a sua capacidade de inchamento, temos as argilas bentoníticas que incham em presença de água e as que não incham em presença de água. A bentonita, tendo o sódio como elemento dominante ou como um íon tipicamente trocável, possui elevada capacidade de inchamento e tem as características de uma massa, quando se adiciona água. Entretanto, as bentonitas que possuem o cálcio como elemento dominante ou até mesmo policatiônicas, possuem um baixo grau de inchamento em presença de água (MENEZES, 2008).

2.3. Argilas Esmectíticas

As argilas esmectíticas podem ser constituídas por apenas um, ou vários argilominerais esmectíticos, sendo eles o sódio, cálcio, magnésio, ferro, potássio e lítio. As argilas esmectíticas apresentam as maiores capacidades de troca de cátions (CTC), variando de 80 a 150 meq/100 g. Quanto maior essa capacidade de adsorção de cátions, maior o número de cátions que essa argila pode reter (MENEZES, 2008).

As esmectitas brasileiras são normalmente policatiônicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes. A única esmectita brasileira contendo grande quantidade de sódio como cátion trocável é a do município de Boa Vista/PB (MENEZES, 2008).

2.4. Argilas Organofílicas

As argilas organofílicas são constituídas basicamente por esmectitas e bentonitas, e não podem ser usadas sem um prévio tratamento orgânico para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas e possam ser dispersas em meios orgânicos. Após o tratamento, essas argilas se tornam argilas organofílicas, e são modificadas com substâncias orgânicas que apresentam afinidade química com sua estrutura cristalina. As argilas organofílicas são geralmente obtidas através da adição, em meio aquoso, de um agente organofilizante, geralmente um tensoativo iônico, anfótero ou não iônico (FERREIRA, 2009).

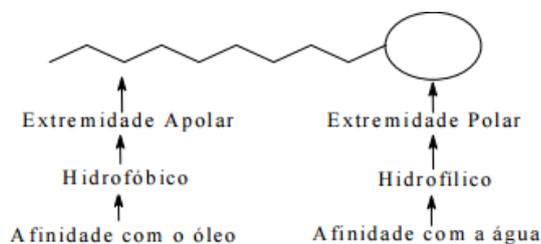
2.5. Tensoativos

2.5.1. Conceito

Os tensoativos são substâncias naturais ou sintéticas, que possuem em sua estrutura uma parte lipofílica (ou hidrofóbica) e uma parte hidrofílica. Sua principal função é a de adsorção de moléculas tensoativas nas interfaces entre líquidos, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema (HUNTER, 1992). Essas substâncias também apresentam a propriedade de formar micelas, que são agregados moleculares formados espontaneamente pela associação das regiões hidrofílica e hidrofóbica. Tem-se uma concentração mínima na qual inicia-se o processo de formação das micelas, a qual chama-se de concentração micelar crítica (c.m.c.), que varia de

acordo com a estrutura dos tensoativos. A Figura 1 mostra uma representação esquemática de um tensoativo (SCHRAMM, 2000).

Figura 1: Representação esquemática de um tensoativo



Fonte: Schramm, 2000.

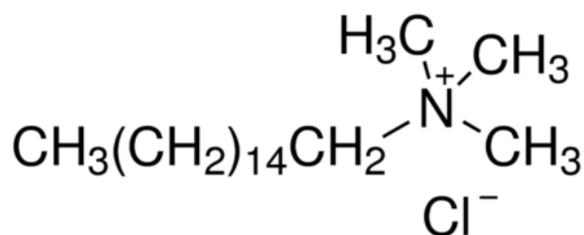
2.5.2. Classificação dos Tensoativos

A polaridade dos tensoativos é uma das principais características a ser levada em conta quando se escolhe um tensoativo para uma determinada aplicação. As mais importantes características dos principais tipos de tensoativos são mostradas a seguir.

2.5.2.1. Tensoativos catiônicos

Possuem grupamentos carregados positivamente na parte hidrofílica (Figura 2). São os tensoativos que ao se ionizarem em solução aquosa, ocorre a formação de íons orgânicos carregados positivamente. Os exemplos mais comuns são os sais quaternários de amônio (MOREIRA, 2009).

Figura 2: Cloreto de Hexadeciltrimetilamônio.

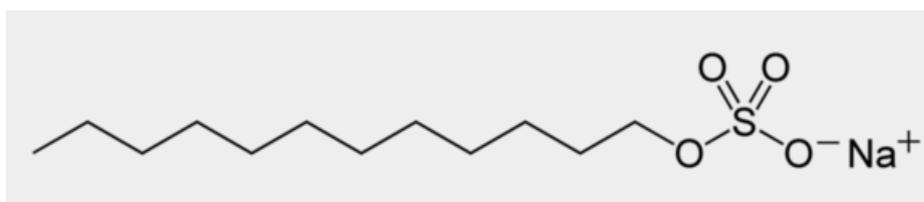


Fonte: Moreira, 2009.

2.5.2.2. Tensoativos aniônicos

Ao contrário da classificação anterior, os tensoativos aniônicos apresentam grupamentos carregados negativamente na parte hidrofílica. Ocorre a formação de íons orgânicos carregados negativamente, quando ionizados em solução aquosa. O exemplo mais comum é o dodecil sulfato de sódio (Figura 3) (MOREIRA, 2009).

Figura 3: Dodecil Sulfato de Sódio.



Fonte: Moreira, 2009.

2.5.2.3. Tensoativos anfóteros

São os tensoativos que possuem em sua estrutura os grupamentos ácido (positivo) e básico (negativo). Quando em soluções, podem apresentar comportamento catiônico ou aniônico, dependendo das condições de pH (MOREIRA, 2009).

2.5.2.4. Tensoativos não-iônicos

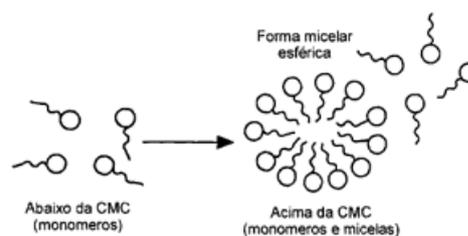
Os tensoativos não-iônicos são caracterizados por possuírem grupos hidrofílicos sem cargas ligados à cadeia graxa. A solubilidade destes tensoativos em água deve-se à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água. Outra importante característica do uso de tensoativos não-iônicos é o seu elevado potencial de resistência à degradação térmica (MOREIRA, 2009).

2.6. Micelização

Micelas são propriamente ditas como agregados moleculares, possuindo as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica, que se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração micelar crítica (c.m.c.), formando grandes agregados moleculares

de dimensões coloidais, chamados micelas. Abaixo da concentração, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros; quando a concentração está abaixo, porém próxima da c.m.c., existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas (Figura 4). A c.m.c. depende da estrutura do tensoativo, isto é, depende do tamanho da cadeia de hidrocarbonetos e das condições experimentais, como força iônica, temperatura, etc. As micelas são termodinamicamente estáveis e se reproduzem facilmente. Elas podem ser destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo ficar abaixo da c.m.c (MANIASSO, 2001).

Figura 4: Formação do agregado micelar.



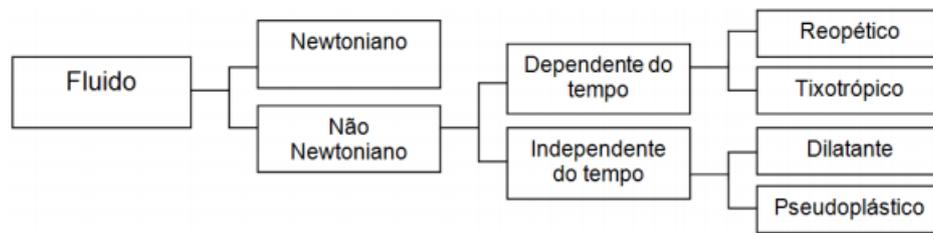
Fonte: Maniasso, 2001.

2.7. Reologia

A viscosidade passa a ser caracterizada como a resistência à deformação dos fluidos em movimento e não se manifesta se o fluido se encontrar inerte. A ação da viscosidade representa uma forma de atrito interno, exercendo-se entre as partículas adjacentes que se deslocam com velocidades diferentes. A viscosidade é considerada uma propriedade termodinâmica, pois depende da temperatura e da pressão (ADAMANTE E MINATTO, 2012).

De acordo com o comportamento reológico de um líquido, os fluidos podem ser caracterizados como fluidos newtonianos ou fluidos não-newtonianos (Figura 5).

Figura 5: Classificação reológica dos fluidos.

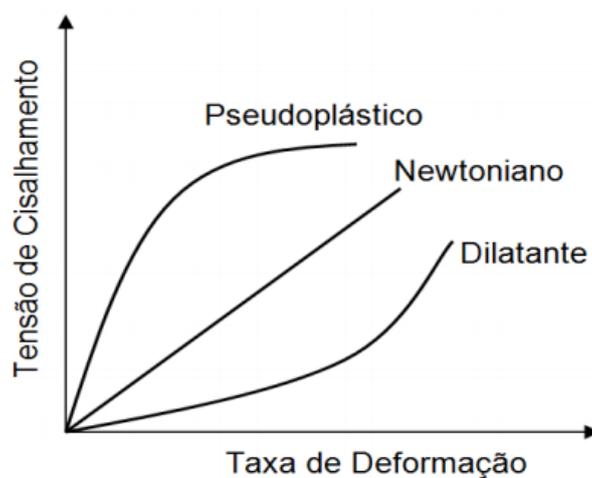


Fonte: Adamante e Minatto, 2012.

Um fluido newtoniano é um fluido cuja viscosidade é constante para diferentes taxas de cisalhamento, e não variam com o tempo (Figura 6). A constante de proporcionalidade é a viscosidade. Com isso, a tensão é diretamente proporcional à taxa de deformação.

Os fluidos não-newtonianos que não dependem do tempo são aqueles cujas propriedades reológicas independem do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento, sendo classificados em fluidos dilatantes e fluidos pseudoplásticos. Os fluidos dilatantes são substâncias que apresentam um aumento de viscosidade aparente com a tensão de cisalhamento (ADAMANTE e MINATTO, 2012). Os fluidos são denominados pseudoplásticos quando independentemente do tempo de força aplicada este abaixa sua viscosidade, e quando essa força cessa, causa deformação e o fluido volta a ter o valor de viscosidade inicial (BOBBIO, 1992).

Figura 6: Reograma para fluidos independentes do tempo.

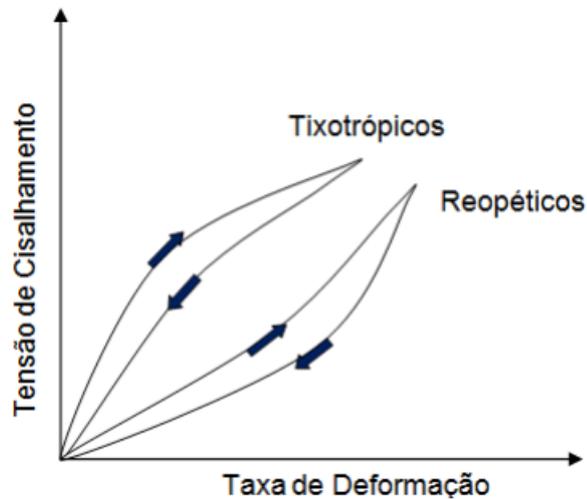


Fonte: Adamante e Minatto, 2012.

Os fluidos não-newtonianos dependentes do tempo apresentam propriedades que variam, além da tensão de cisalhamento, com o tempo de aplicação desta tensão, para uma velocidade

de cisalhamento constante (Figura 7). Os fluidos tixotrópicos têm sua viscosidade diminuída com o tempo de aplicação da tensão de cisalhamento, voltando a permanecer mais viscoso quando esta cessa. Já os fluidos reopéticos apresentam um comportamento inverso ao dos tixotrópicos (ADAMANTE e MINATTO, 2012).

Figura 7: Reograma para fluidos dependentes do tempo.



Fonte: Adamante e Minatto, 2012.

2.8. Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração são interpretados de diferentes maneiras por diferentes autores. O Instituto Americano de Petróleo (API) considera fluido de perfuração como qualquer fluido circulante capaz de tornar a operação de perfuração viável. Contudo, autores como Thomas et al. (2001) consideram os fluidos de perfuração como misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até de gases. Sendo que, do ponto de vista químico eles podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes.

2.8.1. Funções dos fluidos de perfuração

Entre as principais funções dos fluidos de perfuração, podemos destacar:

- Transmitir energia hidráulica às ferramentas de perfuração;
- Controlar a corrosão das ferramentas de perfuração;

- Carrear os cascalhos para a superfície;
- Manter os cascalhos em suspensão numa parada de circulação;
- Vedar formações permeáveis;
- Exercer pressão hidrostática para equilibrar o poço;
- Contribuir para a sustentação das paredes do poço;
- Aliviar o peso da coluna de perfuração;
- Diminuir o impacto ambiental.

2.8.2. Classificação dos Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração são comumente classificados de acordo com o componente principal que constitui a fase contínua. Esses componentes podem ser: água, óleo ou gás (THOMAS, 2001).

2.8.2.1. Fluidos à base de água ou fluidos aquosos

Nos fluidos de perfuração à base de água, a água é a fase contínua. A principal função da água é intensificar o meio de dispersão para os materiais coloidais, principalmente argilas e polímeros, que modificam a viscosidade, o limite de escoamento, a força gel, entre outros parâmetros. A quantidade da água a ser utilizada no preparo do fluido depende da disponibilidade, do custo de transporte e tratamento, dos tipos de formações geológicas a serem perfuradas, dos produtos químicos que irão compor o fluido, e de equipamentos e técnicas a serem empregados na avaliação das formações (COSTA, 2015).

2.8.2.2. Fluidos à base de óleo ou fluidos não-aquosos

Os fluidos à base de óleo possuem a fase contínua constituída por hidrocarbonetos líquidos. A fase descontínua é formada por gotículas de água. Os fluidos à base de óleo foram desenvolvidos para prevenir a água de entrar nos poros e causar dano à formação.

Segundo Lummus e Azar (1986), os fluidos à base de óleo podem ser subdivididos em duas classes: os verdadeiros fluidos à base de óleo e as emulsões inversas. Os verdadeiros fluidos à base de óleo contêm água em concentração volumétrica a 5 %, asfalto oxidado, ácidos orgânicos, álcalis, agentes de estabilização, óleo diesel ou óleo mineral não tóxico. As emulsões

inversas podem conter até 50 % em volume de água, que é dispersa em óleo através de um emulsificante especial. Os agentes emulsificantes (ou tensoativos) são substâncias adicionadas às emulsões para aumentar a sua estabilidade cinética tornando-as razoavelmente estáveis e homogêneas, facilitando a dispersão dos cascalhos.

2.8.2.3. Fluidos à base de ar

Os fluidos à base de ar possuem a fase contínua constituída por ar ou gás. Algumas situações recomendam a utilização destes fluidos de baixa densidade, tais como zonas com perdas de circulação severas e formações produtoras com pressão muito baixa ou com grande susceptibilidade a danos. Também em formações muito duras como basalto ou diabásio e em regiões com escassez de água ou regiões glaciais com camadas espessas de gelo.

A perfuração feita com ar puro utiliza apenas ar comprimido ou nitrogênio como tipo de fluido e possui sua aplicação limitada às formações que não produzam elevadas quantidades de água ou contenham hidrocarbonetos. Esta técnica pode ser aplicada em formações duras, estáveis ou fissuradas, onde o objetivo é aumentar a taxa de penetração (TEIXEIRA DA SILVA, 2003).

2.8.2.4. Fluidos sintéticos

Os fluidos sintéticos podem ser definidos como fluidos cuja fase contínua é um líquido sintético. Eles podem desempenhar as mesmas funções dos fluidos à base de óleo, bem como ser utilizados em situações nas quais os fluidos à base de água sofrem limitações. Contudo, seu elevado custo se torna sua principal desvantagem, não sendo a opção mais viável (BURKE e VEIL, 1995).

2.9. Modificação Superficial

As reservas de bentonitas que existem no Brasil são encontradas, geralmente, na forma de bentonitas cálcicas. Com isso, as vezes é necessário um processo de modificação na sua estrutura, com o propósito de se obter as propriedades apropriadas para serem utilizadas como aditivos em fluidos de perfuração, sendo o principal uso como viscosificantes (SILVA, 2008)

As argilas e os polímeros naturais são os tipos de viscosificantes mais utilizados. Quando utilizadas em fluidos de perfuração à base de óleo, as argilas hidrofílicas perdem sua capacidade de inchamento, ou seja, sua capacidade de ser tornar viscosificante do fluido diminui. Os viscosificantes são aditivos muito importantes que possuem a tarefa de elevar a viscosidade do fluido, fazendo com que ocorra o carregamento dos detritos gerados pela perfuração, com o intuito de limpar o poço. Por isso, a modificação superficial é necessária através do uso do tensoativo, que visa a adsorção do mesmo na superfície da argila, de modo que, a argila que antes possuía propriedades hidrofílicas, passe a possuir propriedades hidrofóbicas (SILVA, 2008).

Capítulo III

Metodologia

3. Metodologia

A metodologia adotada neste trabalho caracteriza-se por um levantamento bibliográfico sobre as principais metodologias utilizadas em laboratório para a caracterização da modificação superficial de argilas para aplicação em fluidos de perfuração não-aquosos. Foram realizadas análises dos estudos de artigos internacionais publicados entre os anos de 2005 e 2014. Os testes mais utilizados para a análise das argilas constituíram-se da análise termogravimétrica e da análise pela difração por raio-x. Os principais parâmetros avaliados era identificar se houve modificação no espaçamento basal das argilas, como se deu a perda de massa em relação à temperatura, índice de inchamento e algumas análises de outros parâmetros, como a viscosidade e o tempo de decomposição do material orgânico. Ao final, definiu-se a metodologia mais adequada para modificação superficial de argilas com base nas metodologias propostas e desenvolvidas por cada artigo lido.

Capítulo IV

Resultado e Discussões

4. Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentam-se os principais resultados obtidos nos artigos analisados, iniciando, por ordem cronológica, do artigo publicado em 2005 até o artigo mais recente que foi publicado no ano de 2014, mostrando os tipos de técnicas que foram utilizadas para recolher os dados das modificações superficiais das argilas e as metodologias utilizadas por cada autor.

4.1 Artigo de Işçi *et al.* - Investigation of Rheological and Colloidal Properties of the Bentonitic Clay Dispersion in the Presence of a Cationic Surfactant (2005)

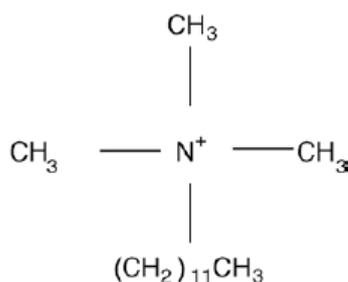
O artigo trata-se de uma investigação das propriedades reológicas e coloidais da argila bentonítica sódica modificada por um tensoativo catiônico (brometo de dodeciltrimetilamônio).

4.1.1. Metodologia e caracterização

A bentonita ativada foi obtida pela bentonita natural, que foi tratada numa solução contendo bicarbonato de sódio (NaHCO_3). A ativação da bentonita deu-se com o Sódio (Na^+). A difração por raio-x foi utilizada para se estudar o espaço basal entre as camadas da argila organofílica obtida. O argilomineral dominante encontrado foi a montmorillonita.

Na preparação da dispersão foram utilizadas diferentes concentrações do brometo de dodeciltrimetilamônio (DTABr) (Figura 8) que variavam de 1×10^{-4} a 1×10^{-2} mol/l.

Figura 8: Estrutura química do tensoativo DTABr.



Fonte: Işçi *et al.*, 2005.

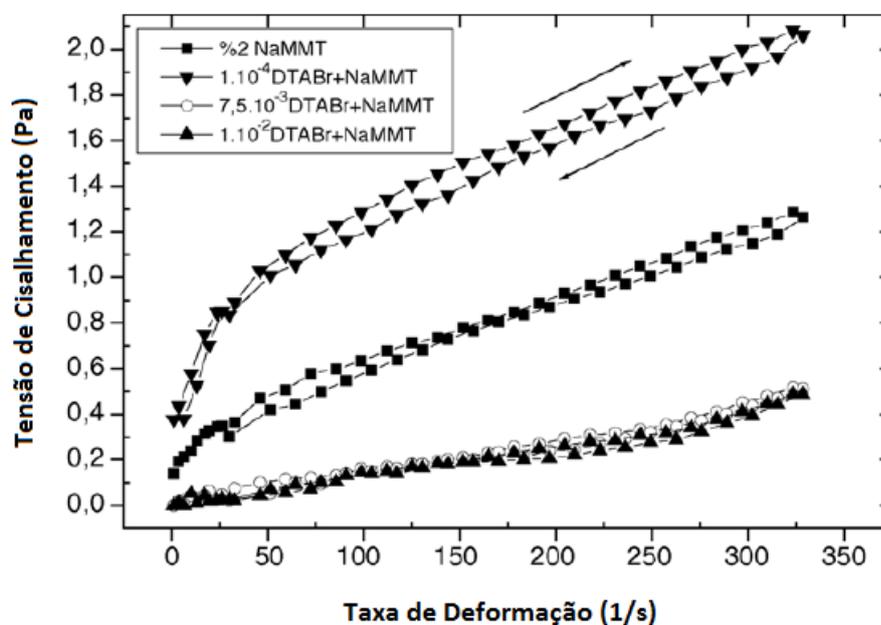
A análise das propriedades reológicas foi medida por um reômetro de baixo cisalhamento (Brookfield DVIII+) com temperatura de 24°C, com variação de 1°C para mais ou para menos. Os comportamentos reológicos das suspensões foram obtidos em um gráfico de tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento e três modelos empíricos foram utilizados, sendo eles Bingham, Casson e Power (Fluido de Potência).

4.1.2. Resultados

4.1.2.1 Propriedades de escoamento

Quando a última concentração de tensoativo foi inserida no sistema, as dispersões mostraram que o modelo do fluido se apresentou aproximadamente como um fluido Newtoniano (Figura 9). A razão no qual o sistema não está apresentando propriedades tixotrópicas se dá ao fato que após a adição da última concentração de tensoativo ocorreu a defloculação das dispersões (reduzindo os parâmetros reológicos).

Figura 9: Efeito do DTABr no comportamento de escoamento da bentonita ativada (NaE).



Fonte: Işçi *et al.*, 2005.

Para poder determinar o tipo de escoamento, três modelos empíricos foram testados (Bingham, Power e Casson). Já que o modelo apresenta propriedades tixotrópicas, os dados da curva mais elevada foram utilizados. As seguintes equações foram utilizadas:

$$\text{Bingham} : \tau = \eta_0 \dot{\gamma} + \tau_y \quad (1)$$

$$\text{Power} : \tau = \eta_0 \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

$$\text{Casson} : \tau^{1/2} = K_1 + K_2 \dot{\gamma}^{1/2} \quad (3)$$

No modelo de Bingham, τ_y , foi obtida pela extrapolação da porção linear da tensão de cisalhamento com a taxa de deformação da curva para $\dot{\gamma} = 0$, e a viscosidade, η_0 foi obtida pela inclinação da porção linear da curva.

No modelo de Power, para calcular η_0 e o coeficiente não-Newtoniano (n) foram utilizados plots logarítmicos, onde com a inclinação da linha reta obteve-se n e com a intercessão obteve-se $\ln \eta_0$.

O modelo de Casson também foi testado, onde precisou-se obter os coeficientes K_1 e K_2 . Os dados podem ser conferidos na Tabela 1.

Tabela 1

Parâmetros das equações de Bingham, Power e Casson de acordo com seus coeficientes de correlação (r^2)

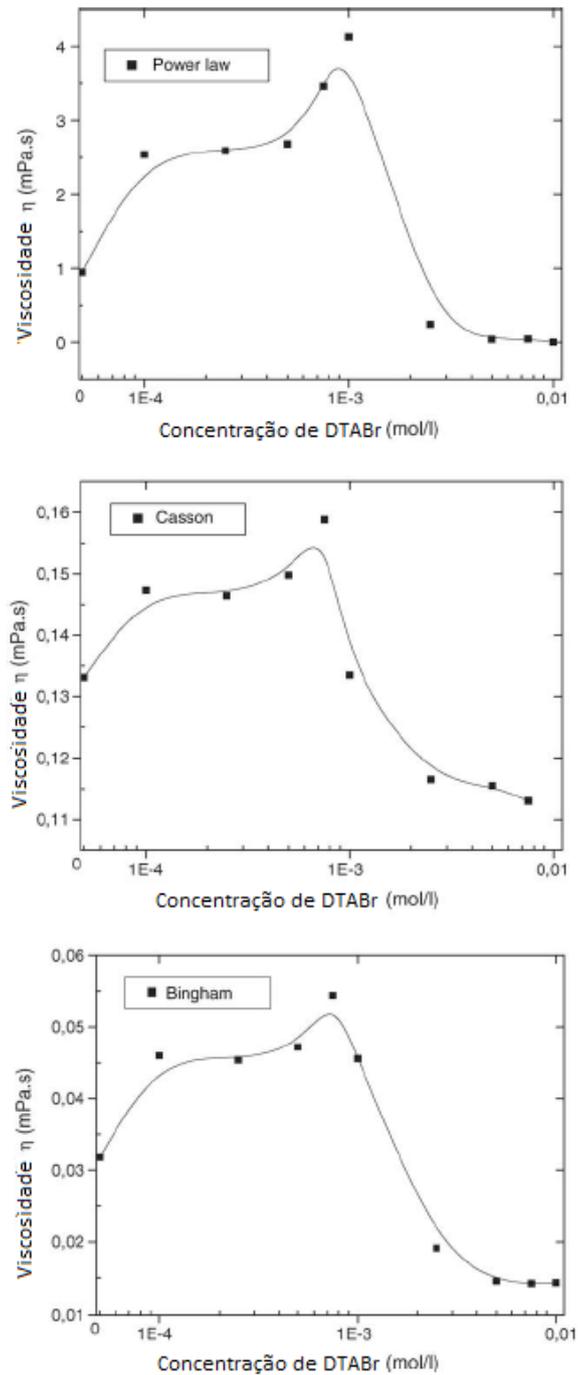
Concentração de DTABr (%)	Equação de Bingham			Equação de Power			Equação de Casson		
	τ_y (Pa)	η_0 (Pa s) $\times 10^2$	r^2	n	η_0 (Pa)	r^2	K_1	K_2	r^2
0	2.75	3.18	0.9845	0.43	0.95	0.9774	0.1331	1.1716	0.9952
0.0001	6.97	4.6	0.9304	0.36	2.54	0.9675	0.1473	1.9983	0.9651
0.00025	6.99	4.54	0.9188	0.35	2.59	0.9481	0.1464	1.9997	0.9586
0.0005	7.53	4.72	0.9063	0.36	2.68	0.9542	0.1498	1.0663	0.9514
0.00075	9.27	5.44	0.8846	0.34	3.46	0.9178	0.1588	2.3134	0.9364
0.001	9.81	4.56	0.9036	0.3	4.13	0.9992	0.1335	2.5269	0.9555
0.0025	0.79	1.91	0.9891	0.55	0.24	0.9344	0.1165	0.5167	0.9922
0.005	0.21	1.45	0.9927	0.81	0.04	0.9922	0.1155	0.1392	0.9852
0.0075	0.12	1.42	0.9858	0.79	0.04	0.9802	0.113	0.1248	0.98
0.01	0.18	1.43	0.9866	1.22	0.004	0.9851	0.1291	-0.2039	0.9912

Fonte: Işçi *et al.*, 2005.

Apesar de que geralmente as dispersões de argila obedecem ao modelo de Bingham, nesse estudo, os dados se apresentam melhor no modelo de Casson (Tabela 1).

A seguir, foram analisados os resultados dos gráficos obtidos pela viscosidade versus a concentração de DTABr (Figura 10). Pode-se observar que inicialmente a viscosidade aumenta com a concentração do tensoativo, mas depois de atingir um certo valor, decresce rapidamente. Isso pode ser explicado pela sedimentação da argila. Por causa das fortes interações eletrostáticas entre o tensoativo catiônico e as partículas de argila carregadas negativamente, os tensoativos catiônicos são adsorvidos nas partículas de argila e, com isso, modificam o comportamento reológico e coloidal das partículas de argila em suspensão.

Figura 10: Influência do DTABr na viscosidade. (a) Modelo de Power, (b) Modelo de Casson e (c) Modelo de Bingham.



Fonte: Işçi *et al.*, 2005.

4.1.2.2 Propriedades Coloidais

Um aumento no espaçamento basal é visto como critério para o grau de inchamento dos minerais da argila devido à introdução de moléculas orgânicas. O espaçamento basal para a dispersão da bentonita foi de 12.71 Å com a ausência do tensoativo. Depois da adição das concentrações de DTABr, o espaçamento basal passou a ser 14.8 Å (Tabela 2).

Tabela 2

Espaço basal da Na-bentonita e da DTABr-Na-Bentonita determinado pela difração por raio-x

Concentration DTABr (mol/l)	2θ	Espaço-basal (Å)	Espaço entre camadas(Å)
Na-E	6.95	12.7	–
5×10^{-4}	6.3	14.01	1.3
1×10^{-3}	6.0	14.72	2.02
2.5×10^{-3}	6.0	14.72	2.02
5×10^{-3}	6.15	14.36	1.66
1×10^{-2}	5.95	14.84	2.14

Fonte: Işçi *et al.*, 2005.

Com isso, concluiu-se que o tensoativo catiônico DTABr aumentou o espaçamento basal devido à fixação dos íons carregados positivamente na superfície das partículas da argila. A modificação superficial foi bem-sucedida.

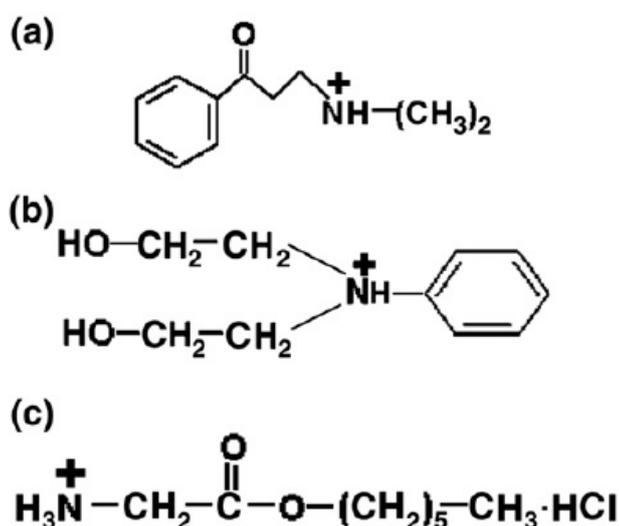
4.2 Artigo de Tiwari *et al.* - Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites (2008)

O artigo trata do estudo da modificação superficial da montmorillonita sódica utilizando três diferentes cátions orgânicos. O espaço basal, a estrutura interlamelar e a estabilidade térmica das montmorillonitas orgânicas foram caracterizadas utilizando a difração por raio-x e pela análise termogravimétrica.

4.2.1 Metodologia e caracterização

A montmorillonita sódica (Cloisite-Na) usada nesse estudo foi cedida pela Southern Clay Products, Gonzales, Texas (USA). A capacidade de troca catiônica da montmorillonita era de 92,6 meq/100 g e o espaço basal da montmorillonita era 12Å. A Montmorillonita sódica foi utilizada sem qualquer purificação prévia. A Figura 11 mostra as estruturas químicas dos sais de amônia correspondentes que foram utilizadas.

Figura 11: Estruturas dos sais de amônia. (a) β -Dimetil-Propiofenona amônia (DMAPP), (b) N-Fenildietano amônia (NPDEA), (c) Glicina-n-hexilester amônia (GNHEA).



Fonte: Tiwari *et al.*, 2008.

As montmorillonitas sódicas foram modificadas com os sais de amônia sendo protonadas em 100 ml de HCl por uma hora à temperatura ambiente com forte agitação para dar origem ao cloreto de amônia. Após procedimentos de agitações e secagem, a solução contendo a argila orgânica foi filtrada por um papel filtrador e uma solução deionizada de água quente com etanol para remover os ânions de cloretos.

4.2.2. Resultados

Os espaços basais das amostras foram coletados utilizando a difração por raio-x (Tabela 3). Os valores obtidos foram comparados com os valores teóricos de acordo com um modelo que utilizou alguns parâmetros, como: Capacidade de troca catiônica e a massa da célula unitária da montmorillonita. Os valores teóricos do espaço basal consideram que houve uma troca total de íons.

Tabela 3

Espaços basais teóricos e experimentais das montmorillonitas orgânicas

Montmorillonita orgânica	Vw (mol/cm ³)	Espaço basal teórico (Å)	Espaço basal experimental (Å)
DMAPP-MMT	118.17	12.4	13.0
GNHEA-MMT	109.47	12.2	13.0
NPDEA-MMT	107.17	12.2	15.0

Fonte: Tiwari *et al.* (2008).

A Tabela 4 mostra a porcentagem da perda de massa devido à modificação orgânica. A porcentagem de troca catiônica foi determinada pela análise termogravimétrica, onde os valores variam entre 73-93% dependendo da estrutura química do tensoativo utilizado na modificação superficial. Os resultados são aceitáveis, exceto pelo DMAPP-MMT, cuja porcentagem de troca catiônica é relativamente baixa quando comparada com as demais.

Tabela 4

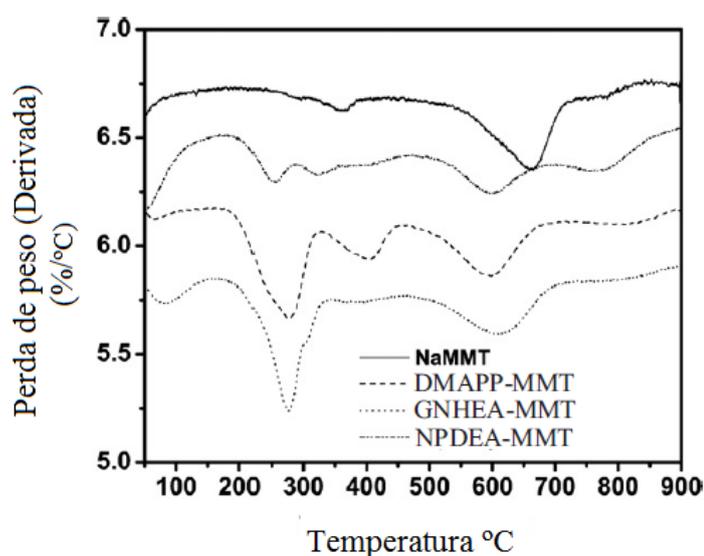
Perda de massa devido aos modificadores orgânicos

Modificador orgânico	Massa molar	Modificador orgânico(%)	Perda de massa (%) à 900 °C	Eficiência de troca catiônica (%)
Cloisite [®] Na	—	—	9.20	—
DMAPP-MMT	213.71	19.81	14.40	73
GNHEA-MMT	195.69	18.15	15.60	86
NPDEA-MMT	181.24	16.76	15.62	93

Fonte: Tiwari *et al.* (2008).

As curvas da análise termogravimétrica (TGA) para o Cloisite-Na e as montmorillonitas orgânicas (Figura 12) apresentaram que a decomposição da Cloisite-Na ocorreu em duas etapas: dessorção da água no espaço entre as camadas entre 200°C - 400°C e desidroxilação da estrutura cristalina em 700°C. A presença de cátions orgânicos incrementou o número de etapas na decomposição. O primeiro passo ocorre em aproximadamente 70°C, devido à perda ou resíduos de etanol e água aprisionadas na montmorillonita orgânica, e termina em 150°C, já que a Cloisite-Na não apresenta nenhum sinal de decomposição em temperaturas próximas a esta. O segundo passo corresponde à decomposição de matérias orgânicas, ocorrendo aproximadamente em 200°C, com a decomposição máxima entre 260°C - 275°C.

Figura 12: Curvas DTG para a Cloisite-Na e para as montmorillonitas modificadas.



Fonte: Tiwari *et al.*, 2008.

A montmorillonita orgânica NPDEA-MMT apresentou a melhor estabilidade térmica comparada com as outras argilas. O segundo estágio de decomposição foi dividido em duas etapas que são atribuídas, principalmente, à decomposição química da estrutura dos modificadores orgânicos. O início da terceira decomposição ocorre em 500 °C, e a decomposição máxima inicia por volta de 600°C devido a desidroxilação das camadas e se mantém até 700°C. Os resíduos de carbono se formam acima de 700°C. O primeiro e segundo

estágios de decomposição são bastante importantes, visto que materiais poliméricos são preparados nessa faixa de temperatura.

Com isso, conclui-se que a montmorillonita foi modificada com sucesso utilizando os três tensoativos catiônicos. Os resultados da difração por raio-x atenderam às expectativas dos resultados esperados teoricamente, considerando o espaço basal para a troca catiônica. As curvas DTG para as argilas orgânicas mostraram uma degradação de 4 etapas devido à desorção de água residual, desidratação e seguido pela decomposição do modificador orgânico e pela desidroxilação das montmorillonitas orgânicas. A perda de massa devido ao conteúdo orgânico determinada pela análise termogravimétrica indicou uma quase completa troca catiônica dos íons Na⁺.

4.3 Artigo de Silva *et al.* - Modification of bentonites with nonionic surfactants for use in organic-based drilling fluids (2014)

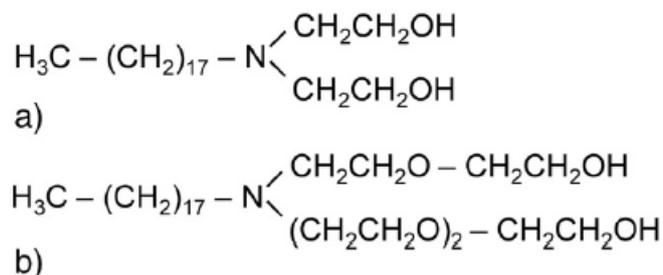
O artigo trata do estudo da modificação superficial de bentonitas utilizando tensoativos não-iônicos em fluidos de perfuração.

4.3.1 Metodologia e caracterização

O uso de bentonitas organofílicas como aditivos em fluidos de perfuração vem sendo bastante utilizados atualmente, mas poucos utilizam tensoativos não-iônicos. O processo de organofilização foi analisado pela difração por raio-x (Shimadzu D6000) e termogravimetria (Shimadzu, 60H).

Quatro amostras de bentonita foram utilizadas (Bent1, Bent2, Bent3 e Bent4). As amostras foram classificadas em argila cinza, argila clara, argila verde escura e bentonita, respectivamente. As bentonitas foram caracterizadas mineralogicamente em estudos passados (SILVA *et al.*, 2013) como policatiônicas contendo o Mg e o Ca como cátions de troca. O tensoativo não-iônico utilizado foi o Ultramina 20 (TA20) e o Ultramina 50 (TA50) (Figura 11). Ambas 100% ativadas com aminas etoxiladas. Os líquidos utilizados para dispersão orgânica foram o óleo diesel e o querosene comercial. Os tensoativos foram utilizados separadamente (TA20 ou TA50) e também foram utilizados de forma combinada (50% TA20 + 50% TA50).

Figura 13: Tensoativos utilizados no experimento - a) TA20, b) TA50.



Fonte: Silva *et al.*, 2014.

4.3.2 Resultados

Com a difração por raio-x, as amostras Bent1, Bent2, Bent3 e Bent4 foram analisadas com e sem a adição dos tensoativos não-iônicos TA20, TA50 e TA20 + TA50. As argilas que não foram modificadas apresentaram uma reflexão basal entre 5° e 6°, que corresponde no plano d001 de aproximadamente 14 Å e 15,5 Å. A adição do tensoativo em 16,6% e 23% fez com que esse reflexo diminuísse para ângulos menores que 2°, que corresponde no plano d001 de 40-58 Å (Figuras 1 e 2 em anexo). Isso indica um aumento considerável na distância entre camadas. Esse comportamento também indica que a adsorção não ocorreu apenas de forma superficial, mas também penetrou as camadas, apesar da longa cadeia carbônica dos tensoativos utilizados. Os efeitos obtidos no espaçamento basal pelas adições de tensoativos serão apresentadas nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5. Espaçamento basal das bentonitas com concentração de 16.6% de tensoativo.

Espaçamento basal das bentonitas com 16.6% de tensoativo.				
	Bent1 (Å)	Bent2 (Å)	Bent3 (Å)	Bent4 (Å)
Não Modificada	15.3	14.5	13.1	15.5
TA20	58.1	50	56.9	57.2
TA50	39.7	58.1	53	52.5
TA20 + TA50	48.2	58.1	42.3	48.6

Fonte: Silva *et al.*, 2014.

Tabela 6. Espaçamento basal das bentonitas com concentração de 23% de tensoativo.

Espaçamento basal das bentonitas com 23% de tensoativo.				
	Bent1 (Å)	Bent2 (Å)	Bent3 (Å)	Bent4 (Å)
Não Modificada	15.3	14.5	13.1	15.5
TA20	46	44.3	57.5	43.1
TA50	42.7	39.8	51.7	43.5
TA20 + TA50	43.3	44.9	52.1	44.3

Fonte: Silva *et al.*, 2014.

A Tabela 7 lista as porcentagens de tensoativos incorporados nas amostras, baseado na análise termogravimétrica. A quantidade de tensoativo adicionado no processo de organofilização é parecida com a quantidade que foi incorporada nas argilas. A fração que não foi incorporada apresentou resultados similares aos sistemas que foram modificados com tensoativo nas concentrações de 16,6% e 23%. O aumento do tensoativo incorporado não levou a um aumento do espaçamento basal entre os planos. Foi notado que quando os tensoativos na argila orgânica se decompõem em um único estágio, eles são adsorvidos principalmente dentro dos espaços entre as camadas. As curvas termogravimétricas, na Figura 14, foram obtidas e mostraram múltiplos estágios de decomposição do material orgânico.

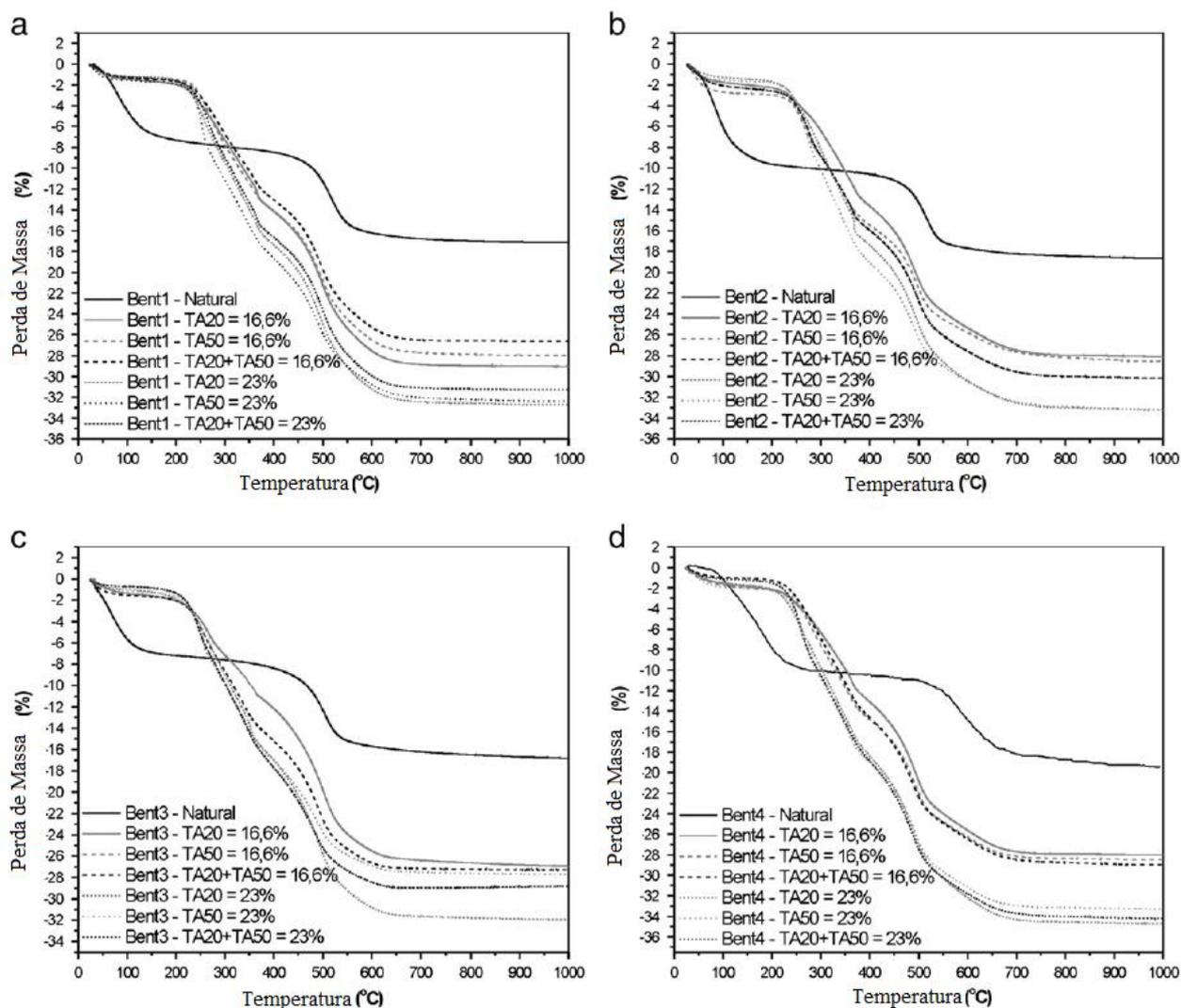
Nenhuma diferença foi encontrada entre as argilas produzidas com TA20 e com TA50, provavelmente por causa da similaridade química dos tensoativos. Nesse estudo, as distâncias entre camadas foram praticamente as mesmas, não importando se fora usado o TA20 ou o TA50.

Tabela 7. Porcentagens dos tensoativos incorporados nas amostras desse estudo.

Amostras	Tensoativo	Tensoativo adicionado (%)	% Tensoativo incorporado	% Tensoativo não incorporado
Bent1	TA20	16.60	15.39	1.21
	TA20	23.00	20.71	2.29
	TA50	16.60	15.80	0.80
	TA50	23.00	21.51	1.49
	TA20 + TA50	16.60	15.46	1.14
	TA20 + TA50	23.00	21.45	1.55
Bent2	TA20	16.60	15.84	0.76
	TA20	23.00	21.30	1.70
	TA50	16.60	15.41	1.19
	TA50	23.00	21.60	1.40
	TA20 + TA50	16.60	15.66	0.94
	TA20 + TA50	23.00	20.89	2.11
Bent3	TA20	16.60	15.52	1.08
	TA20	23.00	21.42	1.58
	TA50	16.60	16.46	0.14
	TA50	23.00	21.31	1.69
	TA20 + TA50	16.60	16.06	0.54
	TA20 + TA50	23.00	21.44	1.56
Bent4	TA20	16.60	15.28	1.32
	TA20	23.00	21.11	1.89
	TA50	16.60	14.97	1.63
	TA50	23.00	21.06	1.94
	TA20 + TA50	16.60	15.23	1.37
	TA20 + TA50	23.00	21.40	1.60

Fonte: Silva *et al.*, 2014.

Figura 14: Curvas termogravimétricas das argilas orgânicas tratadas com 16,6% de TA20, TA50 e TA20 + TA50 e tratadas com 23,0% de TA20, TA50 e TA20 + TA50.



Fonte: Silva *et al.*, 2014.

A Tabela 8 mostra os resultados segundo a capacidade de inchamento das amostras estudadas. A maior compatibilidade foi com o diesel e o querosene sendo usados como solventes. As argilas orgânicas que mostraram maior índice de inchamento foram as argilas tratadas com 23% de TA50, apesar de que a combinação de TA50 + TA20 também mostrou altos índices de inchamento em todas as argilas.

A viscosidade aparente das dispersões, listada na Tabela 9, indica que somente as amostras Bent2 e Bent3 apresentaram viscosidades mais altas que a viscosidade mínima em todas as quantidades de argila utilizadas. O melhor aditivo utilizado para a amostra Bent2 foi

de 23% de TA20 + TA50, enquanto que o melhor resultado para a amostra Bent3 foi de 23% de TA20. Esses resultados indicam que não há uma correlação direta entre viscosidade aparente e capacidade de inchamento.

Tabela 8. Capacidade de inchamento das argilas, medidas com o padrão ASTM D 5890-11.

Amostras		Organic media							
		Óleo Diesel		Querosene		Varsol		Óleo de Soja	
		BA ^a	AA ^b						
Bent1	TA20 16.6%	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	3.0
	TA50 16.6%	4.0	6.0	3.0	5.0	5.0	6.0	2.0	4.0
	TA20 23.0%	3.0	4.0	3.0	4.0	3.0	4.0	3.0	4.0
	TA50 23.0%	5.0	7.0	4.0	6.0	6.0	7.0	3.0	5.0
	TA20 + TA50 16.6%	3.0	4.0	6.0	8.0	3.0	5.0	2.0	3.0
	TA20 + TA50 23.0%	4.0	5.0	7.0	9.0	4.0	6.0	3.0	4.0
Bent2	TA20 16.6%	3.0	4.0	3.0	4.0	3.0	3.0	2.0	3.0
	TA50 16.6%	5.0	9.0	6.0	9.0	5.0	8.0	4.0	5.0
	TA20 23.0%	4.0	5.0	4.0	5.0	3.0	4.0	3.0	4.0
	TA50 23.0%	6.0	10.0	7.0	10.0	6.0	9.0	5.0	6.0
	TA20 + TA50 16.6%	5.0	8.0	6.0	8.0	6.0	9.0	4.0	5.0
	TA20 + TA50 23.0%	6.0	9.0	7.0	9.0	7.0	10.0	5.0	6.0
Bent3	TA20 16.6%	6.0	9.0	4.0	5.0	3.0	4.0	1.0	3.0
	TA50 16.6%	3.0	5.0	5.0	7.0	3.0	5.0	2.0	3.0
	TA20 23.0%	7.0	10.0	5.0	6.0	3.0	5.0	2.0	3.0
	TA50 23.0%	4.0	6.0	6.0	8.0	4.0	6.0	2.0	3.0
	TA20 + TA50 16.6%	4.0	8.0	5.0	6.0	3.0	5.0	2.0	3.0
	TA20 + TA50 23.0%	5.0	9.0	6.0	7.0	4.0	6.0	3.0	4.0
Bent4	TA20 16.6%	3.0	4.0	3.0	4.0	3.0	4.0	2.0	3.0
	TA50 16.6%	4.0	5.0	5.0	6.0	4.0	5.0	2.0	3.0
	TA20 23.0%	4.0	5.0	4.0	5.0	4.0	5.0	3.0	4.0
	TA50 23.0%	5.0	6.0	6.0	7.0	5.0	6.0	3.0	4.0
	TA20 + TA50 16.6%	4.0	5.0	5.0	6.0	4.0	5.0	2.0	4.0
	TA20 + TA50 23.0%	5.0	6.0	6.0	7.0	5.0	6.0	4.0	5.0

^a Antes da agitação

^b Depois da agitação

Fonte: Silva *et al.*, 2014.

Tabela 9. Viscosidade aparente das suspensões.

Amostras		Viscosidade aparente (cP) em função da quantidade de argila nas suspensões							
		2,4 g		6,0 g		9,6 g		13,2 g	
		Óleo Diesel	Querosene	Óleo Diesel	Querosene	Óleo Diesel	Querosene	Óleo Diesel	Querosene
Bent1	TA20 16.6%	6,0	5,0	6,0	5,0	6,0	5,0	7,0	6,0
	TA50 16.6%	6,0	5,0	6,0	6,0	7,5	6,0	8,0	7,0
	TA20 23.0%	6,5	5,0	5,0	5,0	7,0	6,0	6,5	6,0
	TA50 23.0%	6,5	6,0	7,0	6,0	8,0	7,0	9,5	7,5
	TA20 + TA50 16.6%	6,0	5,0	6,0	5,0	7,0	6,0	7,0	6,0
Bent2	TA20 + TA50 23.0%	6,5	6,0	6,5	5,5	7,5	6,0	7,5	7,0
	TA20 16.6%	6,5	5,5	6,5	5,5	7,0	6,0	7,5	6,0
	TA50 16.6%	6,0	5,0	6,5	6,0	7,0	6,5	8,0	7,0
	TA20 23.0%	6,5	6,0	7,0	6,5	10,0	8,0	13,0	10,0
	TA50 23.0%	6,0	5,5	7,5	7,0	10,0	8,0	14,0	10,0
Bent3	TA20 + TA50 16.6%	6,0	5,0	6,0	6,0	6,5	6,0	7,5	7,0
	TA20 + TA50 23.0%	6,0	6,0	9,0	8,5	11,5	12,0	16,5	17,0
	TA20 16.6%	6,5	5,5	5,0	5,0	6,5	6,0	6,5	6,0
	TA50 16.6%	5,0	5,0	5,0	5,0	6,0	6,0	7,0	6,5
	TA20 23.0%	7,0	6,0	12,0	10,0	11,0	10,0	16,5	14,0
Bent4	TA50 23.0%	7,0	6,0	11,0	8,5	12,0	10,5	11,0	10,0
	TA20 + TA50 16.6%	6,5	6,0	6,5	6,0	7,0	6,5	7,0	7,0
	TA20 + TA50 23.0%	7,0	6,5	11,0	8,5	11,0	10,0	12,0	10,0
	TA20 16.6%	5,5	5,0	6,5	6,0	7,0	7,0	7,0	7,0
	TA50 16.6%	5,5	5,0	5,5	5,0	7,0	6,5	7,0	6,5
	TA20 23.0%	5,5	5,0	6,5	7,0	7,0	6,5	7,0	7,0
	TA50 23.0%	6,5	7,0	6,5	6,0	7,5	7,0	7,5	7,0
	TA20 + TA50 16.6%	6,0	5,5	6,5	6,0	6,5	6,0	6,5	6,5
	TA20 + TA50 23.0%	6,0	6,5	6,0	6,0	6,5	6,5	7,0	7,0

Fonte: Silva *et al.*, 2014.

Com isso, concluiu-se que dentre os solventes utilizados, o diesel e o querosene levaram a uma maior capacidade de inchamento das argilas e o uso de agentes de organofilização pode proporcionar um aumento da capacidade de inchamento e da viscosidade quando comparados se forem utilizados separadamente. Pequenos incrementos na quantidade de tensoativo utilizado podem levar a uma mudança significativa da viscosidade aparente para fluidos de perfuração a base de óleo.

4.4 Artigo de *Ouellet – Plamondon et al.* - The effect of cationic, non-ionic and amphiphilic surfactants on the intercalation of bentonite (2014)

O artigo trata da modificação superficial da bentonita, com a montmorillonita como principal mineral da argila. Com isso, foram utilizados um tensoativo catiônico (cloreto hexadeciltrimetilamônio ou HDTMA), um tensoativo não-iônico (polipropilenoglicol ou PPG 1200 e 2000) e dois tensoativos anfifílicos fosfolipídeos (lecitina e topcitina).

4.4.1 Metodologia e caracterização

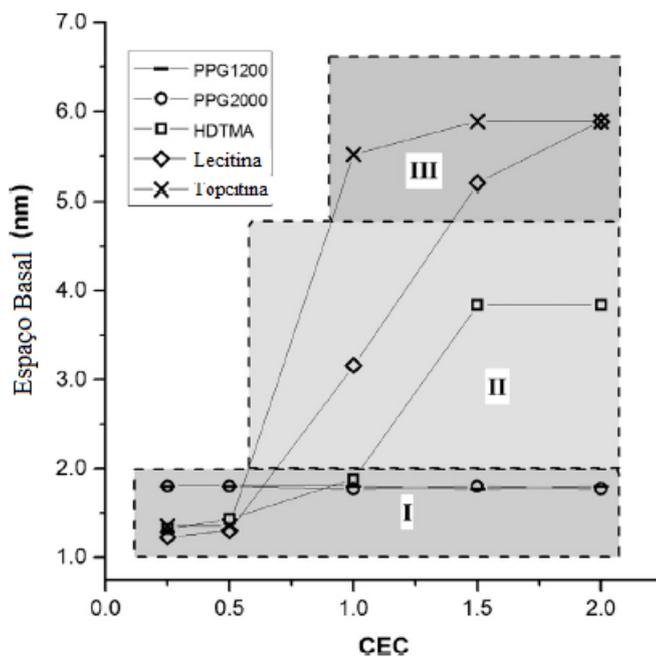
As bentonitas que sofreram modificações foram analisadas por difração de raio-x e pela análise termogravimétrica. O tensoativo não-iônico causou uma expansão cristalina das camadas internas da bentonita, enquanto o tensoativo catiônico induziu uma intercalação osmótica. A análise termogravimétrica indicou que em concentrações baixas, o HDTMA e os PPG adotaram uma formação desordenada que exigiu uma maior quantidade de energia para se degradar, enquanto que em concentrações maiores, os tensoativos se apresentaram de forma ordenada nos espaços entre as camadas da bentonita. A área específica reduziu com o acréscimo das concentrações de tensoativos.

4.4.2 Resultados

Os padrões medidos por difração de raio-x dos tensoativos presentes nas argilas modificadas, foram medidos em diferentes concentrações do tensoativo e de acordo com a capacidade de troca de cátions (CEC) representados pela Figura 15. As bentonitas não modificadas apresentaram um espaçamento basal entre camadas de 1,24 nm (Figura 15f). Para as bentonitas que foram modificadas o pico do raio-x mudou para ângulos menores, sugerindo um acréscimo no espaçamento basal já que as moléculas intercaladas foram introduzidas nas montmorillonitas. As PPGs mantiveram a intercalação na região cristalina e o tensoativo catiônico na região osmótica. Um resumo do espaçamento basal que foi medido para a bentonita modificada pelos tensoativos sob várias concentrações foi apresentado na Figura 16.

Os tensoativos não-iônicos (PPG 1200 e PPG 2000) aumentaram o espaçamento basal entre as camadas da bentonita de 1,24 nm para 1,83 nm considerando CEC = 2,00, no qual se encontrou na região cristalina do inchamento da montmorillonita. A intercalação do PPG em concentrações baixas (0,05 e 0,10 CEC) levou a um espaçamento basal maior que os tensoativos catiônicos e anfifílicos. A bentonita modificada com os sais quaternários de amônia (HDTMA) com CEC 0,25 e 0,50 formou monocamadas entre as camadas da bentonita. Em CEC = 1,00, o espaçamento basal aumentou para 1,80 nm, indicando uma bicamada. Com o aumento de concentração, a argila inchou para a região 2 e atingiu seu ápice quando o espaçamento basal foi de aproximadamente de 4,0 nm. Os tensoativos anfifílicos aumentaram o espaçamento basal da montmorillonita. A lecitina e a topcitina expandiram as camadas internas da bentonita para aproximadamente 6 nm considerando CEC = 1,50 ou mais alto.

Figura 16: Variação do espaçamento basal para as bentonitas modificadas com vários tensoativos e suas concentrações: I – Região de intercalação cristalina, II – Intercalação osmótica, III – Intercalação extensiva.



Fonte: *Ouellet – Plamondon et al., 2014.*

De acordo com a análise termogravimétrica, a bentonita modificada com os tensoativos foi decomposta em três etapas: dessorção da água nas camadas internas, decomposição do tensoativo e desidroxilação da estrutura OH que ocorreu entre 600 e 800°C. A mudança na fase cristalina foi negligenciada. Essas informações estão representadas na Figura 17. A temperatura máxima de degradação da bentonita modificada foi maior em concentrações mais baixas dos tensoativos, segundo a Tabela 10. A água adsorvida tendeu a diminuir com o aumento da quantidade de tensoativo, segundo a Tabela 11.

Figura 17: Termogramas derivados da bentonita modificada com (a) PPG 1200, (b) PPG 2000, (c) HDTMA, (d) Lecitina e (e) Topcithin.

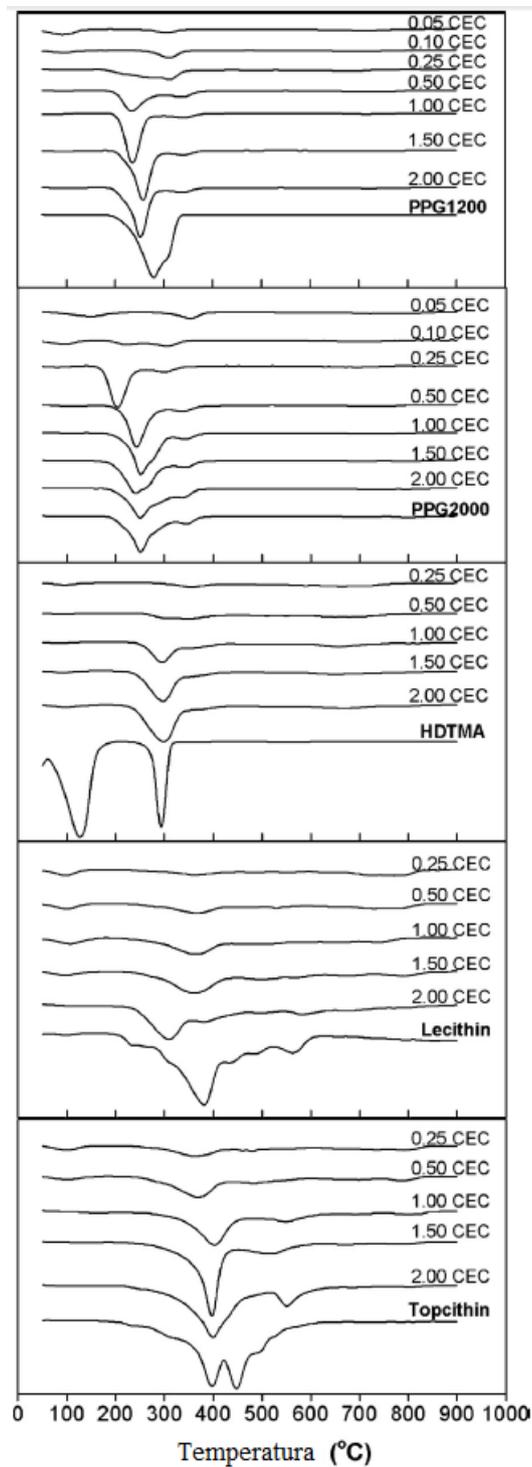


Tabela 10. Temperatura (°C) da máxima degradação dos tensoativos e das bentonitas modificadas em diferentes proporções do tensoativo, de acordo com a capacidade catiônica.

CEC dos tensoativos	PPG 1200	PPG 2000	HDTMA	Lecitina	Topcitina
	278	286	289	376	399, 446
0.05	305	348			
0.10	306	313			
0.25	314	195	341	350	365
0.50	233	238	345	358	361
1.00	235	248	285	349	403
1.50	255	250	286	350	393
2.00	246	261	293	294	393

Fonte: *Ouellet – Plamondon et al., 2014.*

Tabela 11. Porcentagem da perda de massa em 150°C associada com a adsorção de água.

CEC dos tensoativos	PPG 1200 (%)	PPG 2000 (%)	HDTMA (%)	Lecitina (%)	Topcitina (%)
0.05	8.3	4.8			
0.10	4.2	5.7			
0.25	0.4	1.6	1.7	2.4	2.2
0.50	0.6	1.9	0.8	2.3	1.9
1.00	1.9	0.6	1.2	3.3	0.6
1.50	2.1	0.3	1.8	1.8	0.6
2.00	0.7	0.4	2.3	0.4	0.4

Fonte: *Ouellet – Plamondon et al., 2014.*

A bentonita modificada com PPG 1200 obteve um pico aparente de adsorção de água apenas quando a CEC é 0,05 e 0,10, e apresentou a decomposição dos tensoativos não-iônicos maximizadas em 305-306°C (Tabela 10). A alta temperatura de decomposição do HDTMA quando a CEC é 0,25 e 0,50, foi associada com a forte fixação da montmorillonita. Em altas concentrações, o HDTMA necessitou de menos energia para se decompor. Geralmente, quando a bentonita se encontra acima da CEC, as moléculas de tensoativo se ligam à superfície da argila pelas forças de Van der Waals, enquanto o ânion mantém a estrutura neutra, reduzindo a máxima temperatura de degradação.

Concluiu-se que os tensoativos se intercalam em três regiões, considerando o espaçamento basal: os tensoativos não-iônicos na região cristalina, os tensoativos catiônicos na região osmótica e os tensoativos anfifílicos na região extensiva. Os resultados desse artigo, sugeriram que as cadeias de tensoativos não-iônicos e catiônicos foram mais flexíveis quando comparadas com os derivados da lecitina. De modo geral, cada tipo de tensoativo possui a capacidade de modificar o espaço entre as camadas. Com isso, o tensoativo pode ser selecionado para cada caso específico de bentonita modificada.

Capítulo V

Proposta de Metodologia

5. Proposta de Metodologia

Neste capítulo é proposta uma metodologia mais adequada para a modificação superficial da bentonita. De acordo com os estudos realizados pelos quatro artigos, foi concluído que o tipo de tensoativo a ser utilizado na modificação superficial da argila vai depender do tipo de mudança que se deseja obter. Seja ela: aumento do espaçamento basal, capacidade de inchamento, mudança na viscosidade, efeitos na região de intercalação, etc.

Com base nos resultados dos quatro artigos, e considerando que o fluido de perfuração é um fluido não-aquoso, a argila sódica obteria melhores resultados na sua modificação superficial devido à sua capacidade de troca de cátions elevada. O tensoativo escolhido para modificação de argilas hidrofílicas em organofílicas seria um tensoativo catiônico (como por exemplo, sais quaternários de amônia) por sempre promover o aumento do espaçamento basal em todos os experimentos. Isso foi visto principalmente pelos testes de difração por raio-x. O espaço basal geralmente era comparado com o valor teórico e com a capacidade de troca catiônica. Quanto maior a porcentagem de capacidade de troca catiônica, maior seria o espaço basal da argila modificada.

- A maior compatibilidade para obter a dispersão deveria ser com etanol como solvente, já que se trata de um sal de amônio.
- A argila, tratando-se de uma montmorillonita sódica, caso não seja tratada previamente, deverá passar por um processo de filtragem para retirada dos ânions cloretos, considerando que seja protonada em HCl.
- Após os devidos processos de secagem e de modificação superficial da argila com o sal de amônio, a difração por raio-x poderia ser utilizada para verificar se o espaço basal incrementou.
- Pela análise termogravimétrica (TGA), pode-se analisar a influência da concentração do tensoativo e sua capacidade de degradação. É esperado que em concentrações baixas, a quantidade de energia necessária para a degradação seja alta.
- A análise e controle de temperatura também é um fator importante dependendo do material com o qual se queira trabalhar, como polímeros, por exemplo.

Baseado nas informações dos artigos consultados, segue a proposta de metodologia para a modificação de argilas para uso em fluidos de perfuração não-aquosos:

- 1) Tipo de bentonita: Montmorillonita sódica (fabricante sugerido: Southern Clay Products, Texas). Considerando que a montmorillonita não tenha passado por um tratamento prévio, como purificação. A montmorillonita utilizada é a Cloisite-Na.
- 2) Obter o montante de amina, protonando 2,5 g de Cloisite-Na em 100 ml de ácido clorídrico (HCl) por uma hora, considerando temperatura ambiente. O líquido deverá ser mexido fortemente até que se obtenha o sal cloreto de amônio.
- 3) Mover o sal para um novo frasco e adicionar 100 ml de etanol que será utilizado como solvente. Após o processo de agitação por 30 minutos em temperatura ambiente, a solução de Cloisite-Na 1% deve ser adicionada lentamente à solução de sal de amônio (tensoativo catiônico utilizado). Ainda assim, é necessário confirmar se ainda existem ânions cloreto na solução. Algum teste deverá ser feito. O teste recomendado é com o Nitrato de Prata (AgNO_3). Se o resultado for positivo, a solução deve ser filtrada com um papel filtrador e água deionizada.
- 4) Após remoção, é necessário a secagem da montmorillonita em aproximadamente 80°C por 90 minutos.
- 5) Na parte de análises, é recomendado iniciar pela difração raio-x para verificar a modificação do espaço basal. O resultado esperado é que o espaço basal tenha aumentado.
- 6) A perda de massa e análise de temperatura de degradação do material orgânico pode ser analisada com a análise termogravimétrica (TGA).
- 7) Para aprimorar o teste, as concentrações do tensoativo podem variar, assim pode-se saber qual o melhor tipo de concentração a ser utilizada.

Capítulo VI

Conclusões

6. Conclusões

Neste capítulo, apresentam-se as principais conclusões obtidas para a modificação superficial das bentonitas a serem utilizadas em fluidos de perfuração não-aquosos.

Pode-se concluir, a partir do artigo de Işçi *et al.* (2005), que o tensoativo catiônico DTABr aumentou o espaçamento basal devido à fixação dos íons carregados positivamente na superfície das partículas da argila. A modificação superficial foi bem-sucedida.

Tendo como base o artigo de Tiwari *et al.* (2008), concluiu-se que a montmorillonita foi modificada com sucesso utilizando os três tensoativos catiônicos. Os resultados da difração por raio-x atenderam às expectativas dos resultados esperados teoricamente, considerando o espaço basal para a troca catiônica. As curvas DTG para as argilas orgânicas mostraram uma degradação de 4 etapas devido à dessorção de água residual, desidratação e seguido pela decomposição do modificador orgânico e pela desidroxilação das montmorillonitas orgânicas. A perda de massa devido ao conteúdo orgânico determinada pela análise termogravimétrica indicou uma quase completa troca catiônica dos íons Na⁺.

A partir do artigo de Silva *et al.* (2014), concluiu-se que dentre os solventes utilizados, o diesel e o querosene levaram a uma maior capacidade de inchamento das argilas e o uso de agentes de organofilização podem proporcionar um aumento da capacidade de inchamento e da viscosidade quando comparados se forem utilizados separadamente. Pequenos incrementos na quantidade de tensoativo utilizado podem levar a uma mudança significativa da viscosidade aparente para fluidos de perfuração a base de óleo.

Pelo artigo de Ouellet – Plamondon *et al.* (2014), concluiu-se que os tensoativos se intercalam em três regiões, considerando o espaçamento basal: os tensoativos não-iônicos na região cristalina, os tensoativos catiônicos na região osmótica e os tensoativos anfifílicos na região extensiva. Os resultados desse artigo, sugeriram que as cadeias de tensoativos não-iônicos e catiônicos foram mais flexíveis quando comparadas com os derivados da lecitina. De modo geral, cada tipo de tensoativo possui a capacidade de modificar o espaço entre as camadas. Com isso, o tensoativo pode ser selecionado para cada caso específico de bentonita modificada.

Capítulo VII

Referências Bibliográficas

7. Referências Bibliográficas

- ADAMANTE, D. *et al.* **Avaliação da viscosidade de carragenas comerciais**, Paraná, 2015.
- AMORIM, L. V.; Viana, J. D.; Farias, K. V.; Barbosa, M. I. R.; Ferreira, H. C. **Estudo comparativo entre Variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista**. Revista Matéria, v.11: 30-40, 2006.
- BOBBIO, P. A., & Bobbio, F. Q. **Introdução à Química de Alimentos (2th ed.)**. São Paulo: Varela, 1992.
- BURKE, C.J.; VEIL, J.A. **Synthentic – Based Drilling Fluids Have Many Environmental Pluses**, Oil & Gas Journal, 1995.
- COELHO, A. C. V., Santos, P. S., Santos, H.S. **Argilas Especiais: O que são, caracterização e propriedades**. Química Nova, 30(1): 146-152, 2007a.
- COELHO, A. C. V., Santos, P. S., Santos, H. S. **Argilas Especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão**. Química Nova, 30(5): 1282-1294, 2007b.
- COSTA, J. C. M. **Estudo de fluidos de perfuração não aquosos: Proposta de uma metodologia para caracterização**, Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia de Petróleo (UFRN), Natal – RN, 2015.
- FERREIRA, H. S. **Otimização do processo de organofilização de bentonitas visando seu uso em fluidos de perfuração não aquosos**, Campina Grande, 2009.
- HUNTER, R.J. **Introduction to Modern Colloid Science**. Oxford University Press, New York, 1992.
- Işçi, S., Güner, F.S., Ece, Ö.I. and Güngör, N. **Investigation of Rheological and Colloidal Properties of the Bentonitic Clay Dispersion in the Presence of a Cationic Surfactant**. Progress for Organic Coatings, v.54, p.28-33, 2005.

LUMMUS, J.L. e Azar, J.J., **Drilling fluids optimization A practical field approach**, PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1986.

MANIASSO, N., **Ambientes micelares em química analítica**. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000100015. Acesso em: 15 nov. 2015.

MENEZES, R.R *et al.* **Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba**, Campina Grande – PB, 2008.

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. 2015.

MOREIRA, C.R., **Tensoativos, o que são?** Disponível em: <http://www.quimicalegal.com/tensoativos-o-que-sao/> Acesso em: 15 nov. 2015.

OUELLET – PLAMONDON, C.M. **The effect of cationic, non-ionic and amphiphilic surfactants on the intercalation of bentonite**, Cambridge – UK, 2014.

PAZ, S. P. A. **Caracterização Química, Mineralógica e Aplicações Potenciais da bentonita associada a basaltos intemperizados da Formação Mosquito**, bacia do Parnaíba, sul do Maranhão. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 126 p, 2010.

PENNER, D.; LAGALY, G. **Influence of organic and inorganic salts on the coagulation of montmorillonite dispersions**. *Clays and Clay Minerals*, 48 (2), p. 246-255 (2000).

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, v.1., 1989.

SCHRAMM, L.L. **Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. Cambridge University Press, Reino Unido. 2000.

SEVIM, Işçi *et al.* **Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of cationic surfactant**, Istanbul – Turkey, 2005.

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, M.V.C. **Caracterização reológica da argila bentonítica derivada do intemperismo de basaltos – Formação Mosquito, Bacia do Parnaíba, sul do Maranhão**, Universidade Federal do Pará, 2011.

SILVA, I.A *et al.* **Modification of bentonites with nonionic surfactants for use in organic-based drilling fluids**, Campina Grande – PB, 2014.

TEIXEIRA DA SILVA, C. **Desenvolvimento de fluidos de perfuração a base de óleos vegetais**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2003.

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

TIWARI, R.R, Khilar, K, C, Natarajan, U. **Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites**. Applied clay science, India, 2008.

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

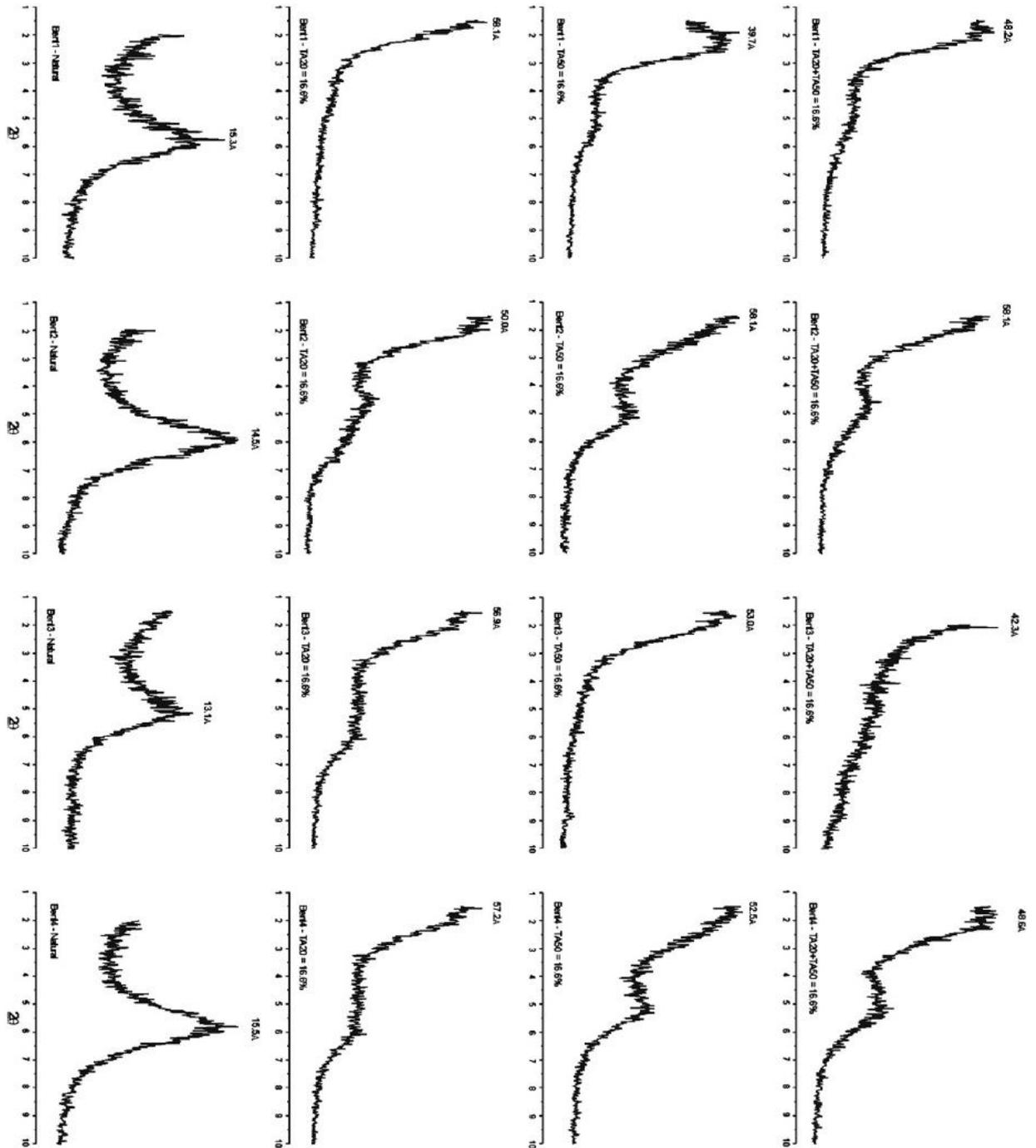
VALENZUELA, D., F. R., **Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectita e do sal quaternário de amônio “ARQUAD 2HT-75”**, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, 2 a 5 de julho de 1999.

Capítulo VIII

Anexos

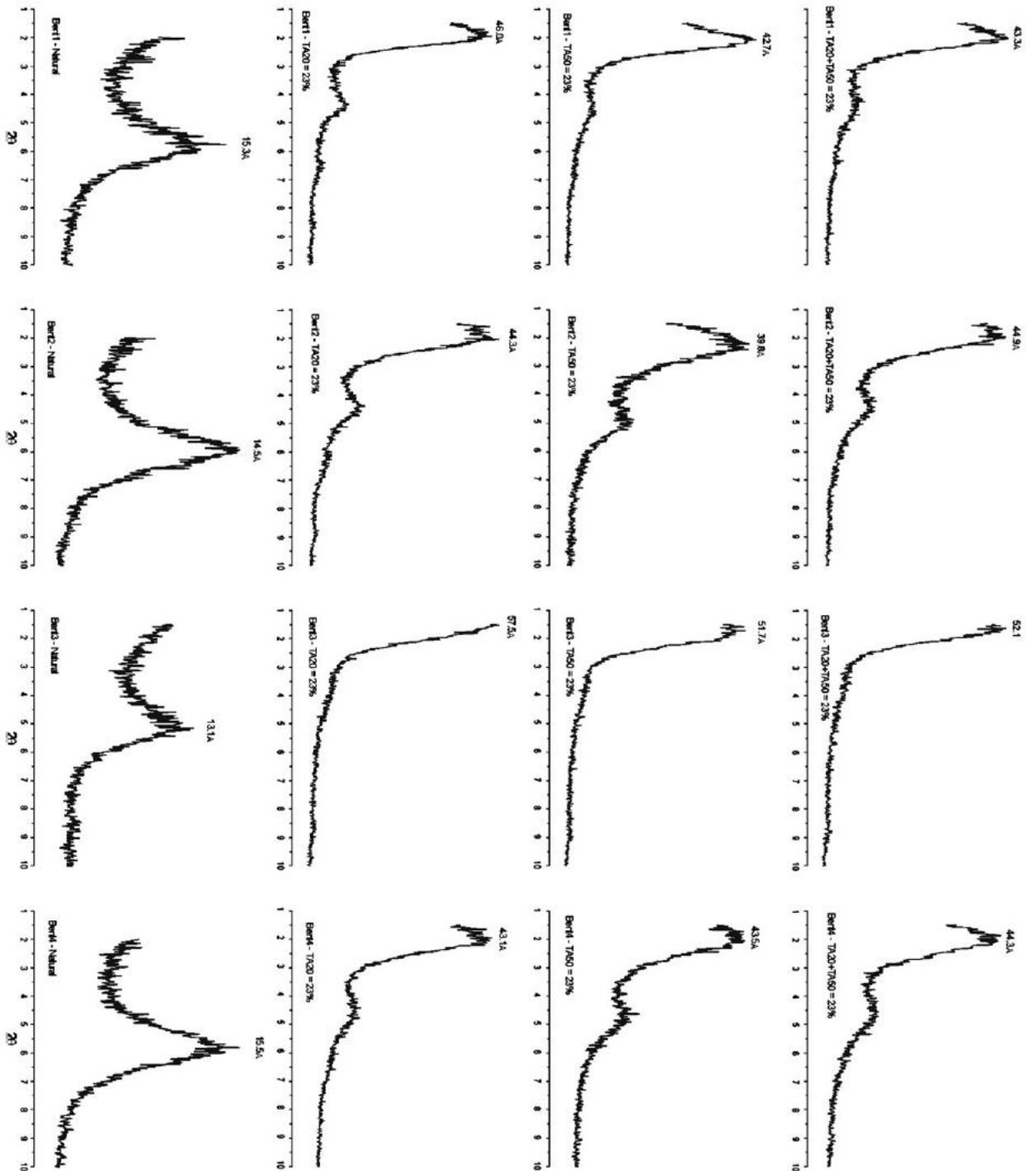
8. Anexos

Figura 1: Resultados da difração por raio-x com 16,6% de TA20, TA50 e TA20 + TA50.



Fonte: Silva *et al.*, 2014.

Figura 2: Resultados da difração por raio-x com 23,0% de TA20, TA50 e TA20 + TA50.



Fonte: Silva *et al.*, 2014.