

Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos

(Analysis of the influence of the purification treatment on the swelling behavior in non-aqueous media of organophilic clays)

H. S. Ferreira¹, R. R. Menezes¹, H. S. Ferreira², A. B. Martins¹, G. A. Neves¹, H. C. Ferreira¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande, PB 58 109-970

²Departamento de Educação, Universidade Rural de Pernambuco, Recife, PE
heber@labdes.ufcg.edu.br; gelmires@dema.ufcg.edu.br

Resumo

As argilas bentonitas possuem importantes funções em fluidos de perfuração não aquosos. No entanto, impurezas presentes na argila e a escolha inadequada do sal quaternário utilizado no seu processo de organofilização podem comprometer a compatibilidade do sistema argila-fluido. Assim, este trabalho tem por objetivo analisar a influência do tratamento de purificação e dos sais quaternários de amônio no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos. A argila bentonita foi purificada através de procedimento de sedimentação e as argilas organofílicas foram preparadas utilizando-se cloreto de alquil benzil amônio (Dodigen), cloreto de diestearil dimetil amônio (Praepagen), cloreto de cetil trimetil amônio (Genamim) e brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide). As argilas organofilizadas foram caracterizadas por difração de raios X e determinação da distribuição do tamanho de partículas e, em seguida, submetidas ao ensaio de inchamento de Foster em éster, parafina e óleo diesel. Os resultados mostram que o processo de purificação foi eficiente na redução de impurezas presentes na bentonita e que a argila organofílica purificada tratada com Praepagen e Genamim apresenta valores de inchamento de Foster em éster, óleo diesel e parafina superiores aos obtidos com argilas organofílicas sem purificação (natural) e comercial.

Palavras-chave: bentonita, argila organofílica, fluidos de perfuração, purificação de argila.

Abstract

Bentonite clays play important roles in oil based drilling fluids. However, clay impurities and the wrong choose of the quaternary ammonium salt used in the organophilization process can lead to organoclay-fluid low interactions. Thus, this work has as aim study the influence of the purification process and quaternary ammonium salts on the swelling behavior in oil media of organophilic clays. The bentonite clay was purified using a sedimentation process and organoclay were prepared using alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride (Dodigen), distearyl dimethyl ammonium chloride (Praepagen), cetyl trimethyl ammonium chloride (Genamin) and cetyl trimethyl ammonium bromide (Cetremide). The organoclays were characterized by X-ray diffraction and particle size distribution determination. The Foster swelling tests were conducted using ester, parafine and diesel oil. The results showed that the purification process reduced the amount of bentonite clay impurities. The purified organoclay treated with Praepagen and Genamim have Foster swelling values in ester, diesel oil and parafine higher than that of the natural organoclay and commercial clay.

Keywords: bentonite clay, organoclay, drilling fluids clay purification.

INTRODUÇÃO

As argilas esmectíticas são materiais constituídos por um, ou mais, argilominerais esmectíticos e alguns minerais acessórios (principalmente quartzo, cristobalita, micas e feldspatos). Os argilominerais são trifômicos, di ou trioctaédricos, podendo apresentar substituição isomórfica do Si por Al nas posições tetraédrica e nas posições octaédricas o cátion pode ser o Al, Mg, Fe, entre outros.

As substituições isomórficas fazem com que as camadas dos argilominerais fiquem desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de aproximadamente 0,66 carga

positiva por célula unitária. Essa substituição isomórfica, juntamente com as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e a interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas (dependendo do pH), origina um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, que são compensadas por cátions [1, 2]. Esses cátions de compensação, adsorvidos na superfície das partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a esses argilominerais a propriedade de troca catiônica.

De acordo com os cátions de compensação presentes na argila, tem-se que as argilas esmectíticas podem ser mono-catiônicas ou poli-catiônicas, com predominância de um

cátion, como por exemplo, o Na^+ , no caso das esmectitas de Wyoming, EUA, ou o Ca^{2+} , no caso das esmectitas do Mississippi, EUA. As esmectitas brasileiras são normalmente policatiónicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes. A única esmectita brasileira contendo grande quantidade de sódio como cátion trocável é a de Boa Vista, PB [3, 4].

As argilas esmectíticas de Boa Vista apresentam uma grande quantidade de usos tecnológicos, porém a maioria das variedades mineralógicas se exauriram com o elevado volume de extração. Atualmente apenas as variedades denominadas localmente por “chocolate”, “verde-lodo” e “bofe” são comercializadas, no entanto, já apresentam um elevado grau de contaminação por minerais acessórios, em decorrência do elevado grau de exploração dos jazimentos. Esses elevados teores de contaminação influenciam sobremaneira as propriedades tecnológicas dessas esmectíticas, entretanto não há pesquisas e estudos abordando o tema.

Tecnologicamente as argilas esmectíticas são geralmente denominadas “bentonitas”. O nome “bentonita” é oriundo da descoberta de um depósito de argilas em 1898 com características tecnológicas particulares no Fort Benton, Wyoming, EUA. Geologicamente, bentonita é uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral esmectítico (montmorilonita), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, ácida de preferência [4]. No entanto, o importante industrialmente são as propriedades tecnológicas, assim, há um consenso [4-6] que se argilas esmectíticas apresentarem propriedades tecnológicas análogas às das bentonitas tradicionais e/ou se já forem utilizadas comercialmente para essa finalidade, podem ser denominadas bentonitas, independentemente de sua origem geológica. As bentonitas apresentam amplo uso industrial, sendo utilizadas, como ligante de areias em moldes para fundição, na descoloração de óleos, na pelotização de minérios de ferro e manganês, dessecantes, impermeabilizante de barragens, em fluidos ou lamas de perfuração, etc. [7]. Quando utilizadas em fluidos de perfuração possuem importantes papéis durante toda a perfuração, como: redução das infiltrações nas formações permeáveis, formação de membrana de baixa permeabilidade (reboco), estabilização do poço, etc. [8, 9].

Os fluidos de perfuração são definidos como fluidos ou lamas de circulação utilizados para auxiliar a operação de escavação de poços [9], sendo indispensável ao processo de perfuração por resfriar e lubrificar a broca, limpar o fundo do poço dos detritos da perfuração, estabilizar as pressões de sub-superfície, reduzir o atrito entre a haste de perfuração e as paredes do poço, etc. Suas várias funções fazem com que sejam indispensáveis à indústria de petróleo, sendo o elemento mais importante nas operações de perfuração [9, 10].

Os fluidos de perfuração em relação ao meio dispersante líquido podem ser de dois tipos: fluidos à base de água e fluidos não aquosos. Nos fluidos a base de água são utilizadas basicamente água e argila do tipo bentonita. No entanto, em perfurações sensíveis ao contato com a água ou com

necessidades tecnológicas particulares, utilizam-se fluidos não aquosos [11] que possuem meios orgânicos ao invés de água como agente dispersante.

Os meios dispersantes orgânicos mais utilizados são os de alto conteúdo aromático, como óleo diesel marítimo convencional e óleos minerais, porém, esses materiais apresentam grande ação poluente. O que vem fazendo com que se busquem alternativas com menores teores de aromáticos e poder poluente. Nesse sentido, tem-se os fluidos de médio conteúdo aromático, constituídos principalmente por ésteres e os de baixo conteúdo aromático, que incluem hidrocarbonetos sintéticos (olefinas e parafinas) e alguns derivados de óleos minerais, que foram desenvolvidos a fim de reduzir o potencial de toxicidade dos fluidos a base de óleo diesel [12].

Os fluidos de alto conteúdo aromático têm propriedades reológicas superiores as dos fluidos de médio e baixo teor aromático. No entanto, devido ao seu poder poluente, estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de otimizar as propriedades dos fluidos com menor conteúdo aromático, para poder utiliza-los com maior intensidade na indústria de perfuração. Exemplo desses desenvolvimentos é a busca por melhores sistemas argilas-fluido orgânicos a fim de otimizar as características do fluido final. Nos fluidos não aquosos as argilas bentoníticas não podem ser usadas sem um prévio tratamento de orgofilização, para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas. O tratamento de organofilização consiste na adição de sais quaternários de amônio (com 12 ou mais átomos de carbono [13]) a dispersões aquosas de bentonitas sódicas e na substituição dos cátions Na^+ da bentonita sódica pelos cátions orgânicos do sal, obtendo-se complexos argila-compostos orgânicos, denominados argilas organofílicas. Os cátions das moléculas do sal diminuem a tensão superficial das bentonitas quando dispersas em meios orgânicos, melhorando seu molhamento pelo agente dispersante [14-16].

Após a troca catiónica, as argilas apresentam as propriedades de dispersar e expandir em meios orgânicos e têm um caráter hidrofóbico bastante elevado, que dependerá do grau de substituição catiónica. A argila bentonita organofilizada apresenta ainda a propriedade de formar dispersões tixotrópicas em meios orgânicos mesmo quando utilizadas em baixas concentrações.

No entanto, em algumas aplicações as argilas organofilizadas podem não apresentar as propriedades desejadas em virtude de alguns fatores, como a escolha inadequada do sal quaternário utilizado, que necessita ser compatível com o meio dispersor, a inadequada troca do Na^+ pelos cátions orgânicos e a presença de grande quantidade de elementos contaminantes na argila. Os contaminantes não só dificultam a troca estequiométrica do sal quaternário pelo íon Na^+ [16], como também influenciam maleficamente os fluidos de perfuração, reduzindo suas propriedades a níveis abaixo dos normalizados [17]. Então, o tipo de bentonita, sal quaternário de amônio e processo de obtenção da argila organofílica irão definir o grau de compatibilidade (argila-meios orgânicos) nos fluidos de perfuração não aquosos [18].

Assim, este trabalho tem por objetivo analisar a influência do tratamento de purificação e dos sais quaternários de amônio no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizada uma amostra de bentonita proveniente da Mina Bravo, localizada no município de Boa Vista, PB, denominada localmente variedade chocolate. Essa variedade foi escolhida por apresentar excelentes resultados para uso em fluidos de perfuração à base água após transformação em sódica [17]. Também foi utilizada uma argila organofílica comercial, VG-69, fabricada por MI Drilling, cedida pelo Laboratório de Petróleo da Petrobrás da UFRN.

A argila comercial foi utilizada como elemento comparativo nos ensaios de inchamento de Foster. A argila VG-69 foi caracterizada no Lab. de Eng. de Materiais da UAEMA/UFCG, tendo sua distribuição de tamanho de partículas (CILAS, 104) apresentado um diâmetro médio de 26,8 μm , D_{10} de 4 μm , D_{50} de 21 μm e D_{90} de 56 μm e a difração de raios X (Shimadzu, XRD 6000) evidenciado que a argila apresenta argilomineral esmectítico e pequena quantidade de quartzo e caulinita como fases cristalinas.

Os aditivos utilizados nessa pesquisa foram: carbonato de sódio (Na_2CO_3) (VETEC PA) e os sais orgânicos quaternários de amônio: Dodigen 1611[®] (cloreto de alquil dimetil benzil amônio), Praepagen WB[®] (cloreto de diestearil dimetil amônio) e Genamim CTC-50ET[®] (cloreto de cetil trimetil amônio), cedidos pela empresa fabricante CLARIANT, localizada no município de São Paulo, SP; e Cetremide[®] (brometo de cetil trimetil amônio), cedido por VETEC.

Foram utilizados como meios líquidos orgânicos dispersantes óleo diesel marítimo, éster e parafina, cedidos pela Petrobrás e utilizados para fluidos de perfuração à base óleo.

A argila chocolate foi inicialmente seca e desaglomerada e em seguida dispersa em água deionizada na concentração de 0,2 g/mL, agitada por cerca de 60 min, em agitadores a velocidade de 17.000 rpm (Hamilton Beach N5000) e deixada em repouso por 7 dias. Após o repouso, a dispersão foi novamente agitada por 30 min em agitadores a 17.000 rpm (Hamilton Beach N5000) e colocada em recipiente para sedimentação seletiva. A dispersão permaneceu em repouso por 24 h, sendo em seguida coletado do recipiente o volume correspondente aos 2/3 superiores através de torneiras posicionadas ao longo da altura do recipiente. Essa sistemática consiste no processo de purificação da argila natural, objetivando a eliminação de minerais acessórios e partículas de argila não dispersas [20]. Parte da dispersão foi seca a 60 °C, passada em peneira ABNT n. 200 (74 μm) e caracterizada através de difração de raios X (Shimadzu, XRD 6000) e análise térmica diferencial e termogravimétrica (BP Engenharia, RB-3000). A argila natural também foi seca a 60 °C, peneirada em peneira ABNT n. 200 e submetida às mesmas técnicas de caracterização.

A dispersão coletada após o período de sedimentação foi

mantida a temperatura de 60 °C até atingir a concentração de 4,86% em massa de sólidos, sendo em seguida tratada com uma solução de carbonato de sódio com concentração de 0,2 g/mL na proporção de 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, permanecendo por 7 dias de cura [21]. Esse tratamento teve por objetivo a troca catiônica por Na^+ na argila chocolate para transformá-la em bentonítica sódica.

A argila natural também foi tratada com carbonato de sódio. Foi produzida uma dispersão da argila na concentração de 4,86% em massa de sólidos que foi submetida às mesmas condições de tratamento que a argila purificada.

Após troca por Na^+ , foi determinada a distribuição de tamanho de partículas das argilas natural e purificada (CILAS, 1064). No ensaio de granulometria foram utilizadas dispersões aquosas das argilas.

Após o processo de transformação das argilas em bentonitas sódicas, foram determinadas as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) em meio aquoso [22] (viscosímetro Fann 35A). Essa análise teve por objetivo avaliar a influência do processo de purificação no comportamento reológico das argilas e sua adequação ou não ao limites da Petrobrás para fluidos de perfuração à base água ($VA > 15\text{cP}$ e $VP > 4,0\text{cP}$).

As argilas natural e purificada foram submetidas a processo de organofilização após tratamento com carbonato de sódio. No tratamento com os sais Dodigem, Praepagen, e Genamim, as dispersões com concentrações de 4,86% foram tratadas com os sais na proporção de 100 meq/100 g de argila seca. A dispersão resultante foi agitada por 20 min e mantida em repouso por 24 h. Após esse período o material foi filtrado e lavado para retirar o excesso de sal. A argila obtida foi seca a 60 °C e passada em peneira ABNT n. 200. As argilas natural e purificada também foram tratadas com Cetremide. Neste tratamento, a dispersão com concentração 4,86% foi aquecida a 80 °C e em seguida adicionou-se aos poucos e com agitação concomitante o sal, na proporção de 100 meq/100 g de argila seca. A dispersão resultante foi agitada por 20 min e mantida em repouso por 24 h, sendo o procedimento restante semelhante ao utilizado nos demais sais. As argilas organofílicas obtidas foram caracterizadas através da determinação de sua distribuição de tamanho de partículas e difração de raios X. No ensaio de distribuição de tamanho de partículas foram utilizadas dispersões alcoólicas das argilas organofílicas.

Foram utilizados quatro sais de amônio para o tratamento de organofilização a fim de verificar quais argilas organofílicas teriam melhor compatibilidade com os solventes utilizados. A avaliação da compatibilidade foi realizada utilizando uma modificação do ensaio de inchamento de Foster [19]. O inchamento de Foster [19] foi realizado segundo indicações da literatura [21]. Em uma proveta de 100 mL adicionou-se 1g de bentonita organofílica a 50 mL do dispersante (óleo diesel, éster ou parafina). O sistema foi deixado em repouso por 24 h e então efetuada a leitura do inchamento “sem agitação” (sa). Em seguida, o sistema foi agitado mecanicamente por 10 min e colocado em repouso por 24 h e então, efetuada a leitura do inchamento “com agitação” (ca).

Valores de inchamento inferiores a 2 mL/g são considerados como “não inchamento”, de 3 a 5 mL/g como inchamento “baixo”, de 6 a 8 mL/g como inchamento “médio” e acima de 8 mL/g como inchamento “alto” [21]. Com base nesse método pode-se avaliar a compatibilidade do fluido analisado com a argila organofílica, permitindo a seleção do sal mais adequado para cada fluido.

Após o ensaio de inchamento com as argilas organofílicas foi realizado o tratamento da argila natural com Dodigem, Genamin, Praepagen e Cetremide nas proporções de 130, 165 e 195 meq/100 g de argila seca. As argilas organofílicas obtidas foram submetidas a difração de raios X e ensaio de inchamento de Foster.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 apresenta os padrões de difração de raios X da argila chocolate natural e purificada. A argila natural

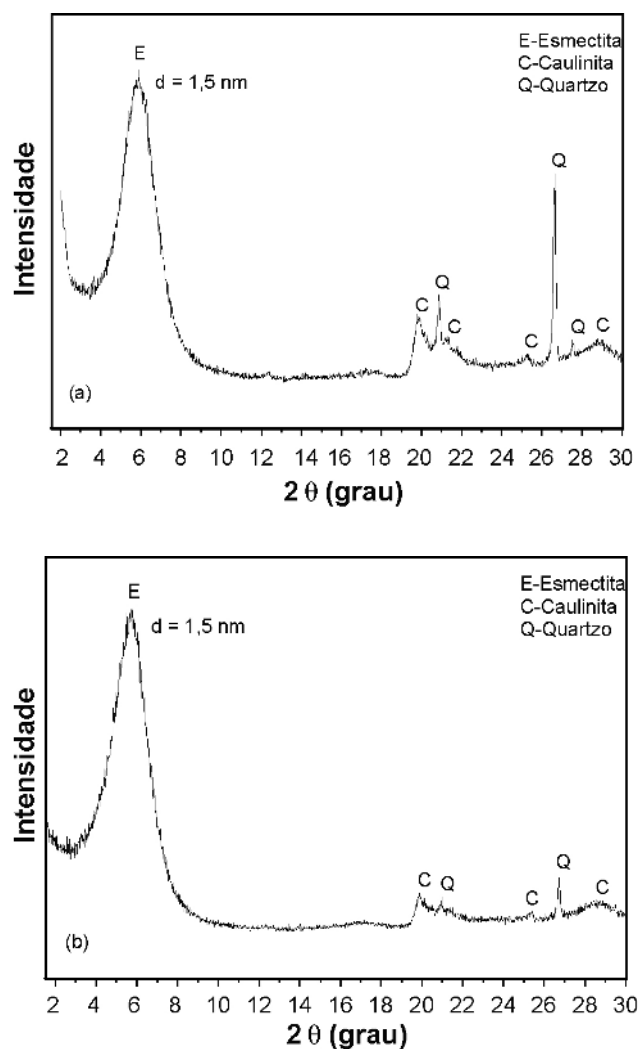


Figura 1: Padrão de difração de raios X da argila chocolate a) natural, b) purificada.

[Figure 1: X-ray diffraction pattern of the chocolate clay a) natural, b) purified.]

possui argilomineral esmectítico, caulinita e quartzo como fases cristalinas. A amostra purificada também apresenta argilomineral esmectítico, caulinita e quartzo como fases cristalinas; entretanto, ocorreu uma redução significativa na intensidade dos picos associados ao quartzo e a caulinita, o que indica que o tratamento de purificação foi eficiente na remoção de grande parte do quartzo e também da caulinita presente na argila chocolate.

A Fig. 2 apresenta as curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica da argila chocolate natural e purificada. Analisando as curvas de ATD, a argila chocolate apresenta comportamento térmico semelhante antes e após purificação. Para a argila natural, há uma banda endotérmica com máximo em ~ 165 °C, associada à perda de água adsorvida, e uma banda endotérmica com máximo em ~ 580 °C, relacionada à perda de hidroxilas da estrutura do argilomineral. Acima de 800 °C há um pico duplo endo-exotérmico cujos máximos estão a cerca de 885 e 915 °C, respectivamente; o primeiro, relacionado à destruição do reticulado cristalino e o segundo à formação de quartzo β [4].

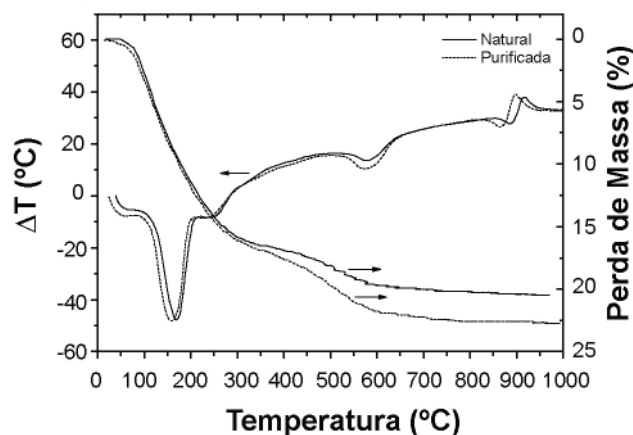


Figura 2: Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica da argila chocolate.

[Figure 2: Differential thermal analysis and thermogravimetric analysis of the chocolate clay.]

A argila purificada apresenta as mesmas transformações térmicas que a natural, com uma pequena diferença nas temperaturas máximas das bandas endotérmicas e do pico duplo endo-exotérmico, o que pode estar associado às diferenças na granulometria das amostras. A argila natural apresenta uma perda de massa de $\sim 20,5\%$, enquanto a argila purificada em $\sim 22,7\%$, o que concorda com as observações obtidas com o ensaio de difração de raios X, evidenciando que a argila purificada deve possuir uma menor quantidade de quartzo e, por conseguinte, uma maior fração argila que a amostra natural.

As curvas de distribuição granulométrica da argila chocolate natural e purificada após processo de troca por Na^+ estão na Fig. 3. A argila natural apresenta um diâmetro médio 3,2 μm e D_{10} , D_{50} e D_{90} de, aproximadamente, 0,4, 2,5 e 8,0 μm , respectivamente. A argila submetida ao

processo de purificação apresenta um diâmetro médio 2,6 μm e D_{10} , D_{50} e D_{90} de, aproximadamente, 0,4, 2,0 e 6,0 μm , respectivamente. A fração de partículas com diâmetro médio equivalente $< 2 \mu\text{m}$ foi de 44% na amostra natural e de $\sim 48\%$ na purificada. Os resultados evidenciam que o tratamento de purificação conduziu a um leve estreitamento da distribuição granulométrica e a um pequeno aumento na fração de finos.

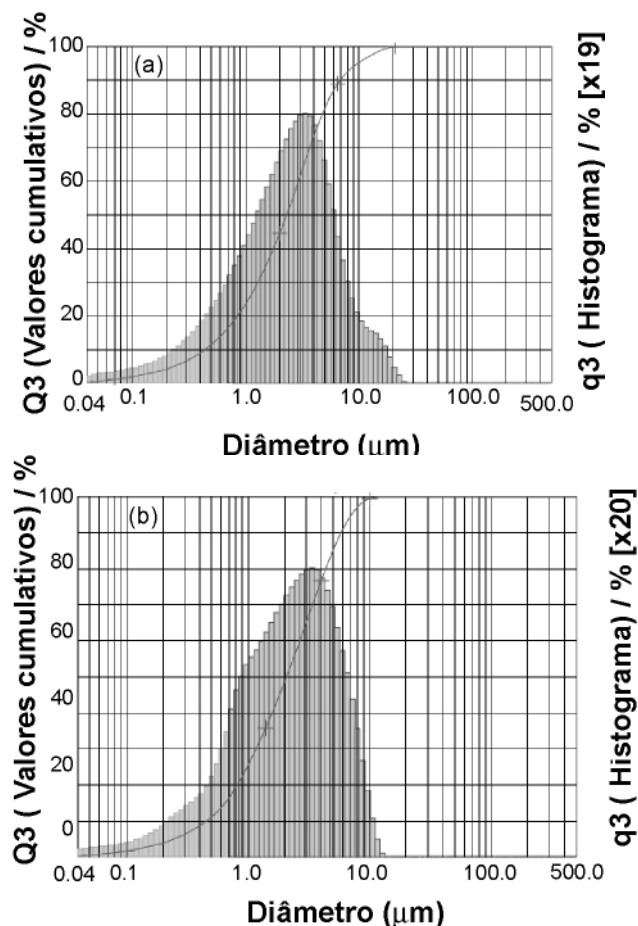


Figura 3: Distribuição do tamanho de partículas da argila chocolate sódica a) natural, b) purificada.

[Figure 3: Particle size distribution of the sodic chocolate clay a) natural, b) purified.]

Os fluidos de perfuração geralmente são muito sensíveis à presença de elementos contaminantes, sendo as viscosidades aparente e plástica e o volume de filtrado as propriedades mais afetadas. Estes elementos, muitas vezes, fazem parte da composição das argilas e podem contaminar os fluidos antes de seu contato com a perfuração. O processo de purificação é normalmente efetuado para eliminar as frações não argilosas, que geralmente são sais e minerais insolúveis e as partículas argilosas não dispersas, de forma a concentrar apenas a fração argilosa que possui propriedades reológicas mais estáveis e controláveis.

A Fig. 4 mostra os resultados de viscosidade aparente

e plástica da argila chocolate natural e purificada em meio aquoso após tratamento com 100 meq/100 g de argila seca de carbonato de sódio. Há uma grande melhora na viscosidade aparente da dispersão ao se utilizar a argila purificada, com seu valor aumentando de 10 cP na argila natural para 16 cP na purificada. Há também uma elevação significativa, superior a 20%, na viscosidade plástica quando da utilização da argila purificada, atingindo o valor de 5,5 cP. A dispersão com argila purificada apresentou valores de viscosidade superiores aos mínimos prescritos pela normalização da Petrobrás [21] para fluidos de perfuração (viscosidade aparente superior a 15,0 cP e viscosidade plástica superior a 4,0 cP), enquanto que a dispersão contendo argila natural não atingiu os valores mínimos de viscosidade aparente, o que evidencia que o processo de purificação utilizado é eficaz para a melhora das características reológicas da argila chocolate em dispersões aquosas.

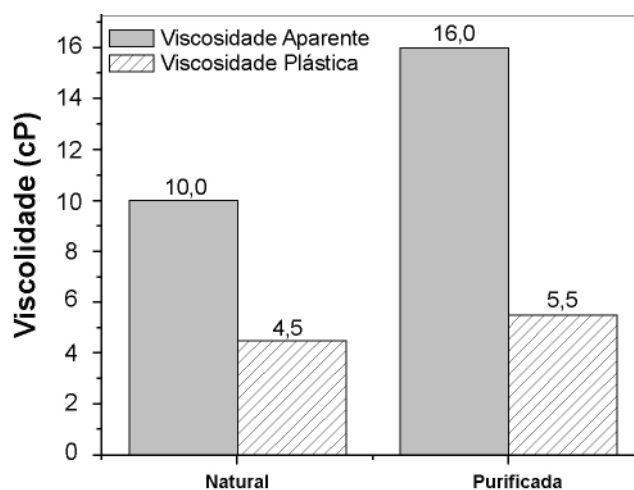


Figura 4: Viscosidade aparente e plástica das argilas chocolate natural e purificada.

[Figure 4: Apparent and plastic viscosity of the natural and purified chocolate clays.]

Após tratamento com carbonato de sódio, as argilas natural e purificada foram submetidas ao processo de organofilização. A Tabela I apresenta um resumo da distribuição granulométrica das argilas organofilizadas. Comparativamente às argilas não organofilizadas (Fig. 1), há um aumento no tamanho de partículas, provavelmente associado a uma maior dificuldade de dispersão das argilas organofilizadas e a uma maior quantidade de aglomerados na dispersão. Praticamente não há alterações na distribuição do tamanho de partículas das argilas organofilizadas natural e purificada.

As argilas organofilizadas foram submetidas a difração de raios X a fim de analisar o comportamento de expansão da distância interplanar d_{001} . A Fig. 5 apresenta os padrões de difração obtidos e as distâncias interplanares d_{001} . As argilas naturais tratadas com Dodigem e Cetremide apresentam valores de distância interplanar 1,8 nm, enquanto a argila tratada com Genamim apresenta uma expansão um pouco

Tabela I - Distribuição do tamanho de partículas das argilas chocolate organofílicas natural e purificada.
 [Table I - Particle size distribution of the organophilic natural and purified chocolate clays.]

| | Dodigem | | | | Genamim | | | |
|------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | D_M^a (μm) | D_{10} (μm) | D_{50} (μm) | D_{90} (μm) | D_M^a (μm) | D_{10} (μm) | D_{50} (μm) | D_{90} (μm) |
| Natural | 12,8 | ≈ 3 | ≈ 15 | ≈ 25 | 10,7 | ≈ 3 | ≈ 10 | ≈ 20 |
| Purificada | 13,8 | ≈ 3 | ≈ 15 | ≈ 30 | 10,7 | ≈ 3 | ≈ 10 | ≈ 20 |

| | Praepagen | | | | Cetremide | | | |
|------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | D_M^a (μm) | D_{10} (μm) | D_{50} (μm) | D_{90} (μm) | D_M^a (μm) | D_{10} (μm) | D_{50} (μm) | D_{90} (μm) |
| Natural | 18,3 | ≈ 3 | ≈ 15 | ≈ 40 | 10,0 | ≈ 3 | ≈ 10 | ≈ 20 |
| Purificada | 17,3 | ≈ 3 | ≈ 15 | ≈ 40 | 11,7 | ≈ 3 | ≈ 10 | ≈ 20 |

^aDiâmetro médio equivalente

inferior, 1,6 nm. A argila natural tratada com Praepagen apresenta comportamento de expansão interplanar diferenciado, com múltiplos picos; o primeiro associado a uma distância de 3,8 nm, outro a 2,0 nm e um terceiro relacionado a 1,3 nm. Esses três picos evidenciam que, provavelmente, há duas expansões relacionadas com duas orientações de moléculas e que parte dos espaçamentos interplanares da argila não foram intercalados pelo cátion do sal quaternário.

As argilas purificadas tratadas com sais quaternários apresentam comportamento de expansão da distância interplanar muito semelhante ao das argilas naturais. A diferença mais significativa está relacionada com a expansão da distância interplanar da argila tratada com Praepagen, que apresenta uma expansão máxima de 3,4 nm, contra os 3,8 nm da argila natural. A presença de dois ou mais valores de distância interplanar indica que algumas camadas são mais facilmente intercaladas com o sal e que, algumas, por outro lado, são mais difíceis de serem intercaladas, gerando assim, espaçamentos basais diferentes. A heterogeneidade de cargas em argilominerais 2:1 é prevista não apenas em camadas adjacentes, mas também, dentro das próprias camadas individuais, sendo observado que essa característica provavelmente deve-se à variação na densidade de cargas de camada para camada e na própria camada. Também é conhecido que os surfactantes (sais no presente caso) adsorvidos nas camadas de silicatos são diretamente influenciados pela distribuição heterogênea de cargas nessas camadas [2, 23, 24]. Então, a heterogeneidade de cargas nas camadas pode conduzir à formação de vários espaçamentos basais, com a concentração dos cátions do sal quaternário em regiões com maior densidade de carga. Assim, argilas sódicas que possuem heterogeneidades de cargas terão uma maior tendência a apresentar mais de um espaçamento interplanar após tratamento com o sal quaternário, relacionados a diferentes intercalações dos cátions do sal quaternário. Nesse sentido, a menor expansão interplanar da argila purificada, 3,4 nm, com relação a expansão observada na argila natural, 3,8 nm, pode estar relacionada a uma maior homogeneidade

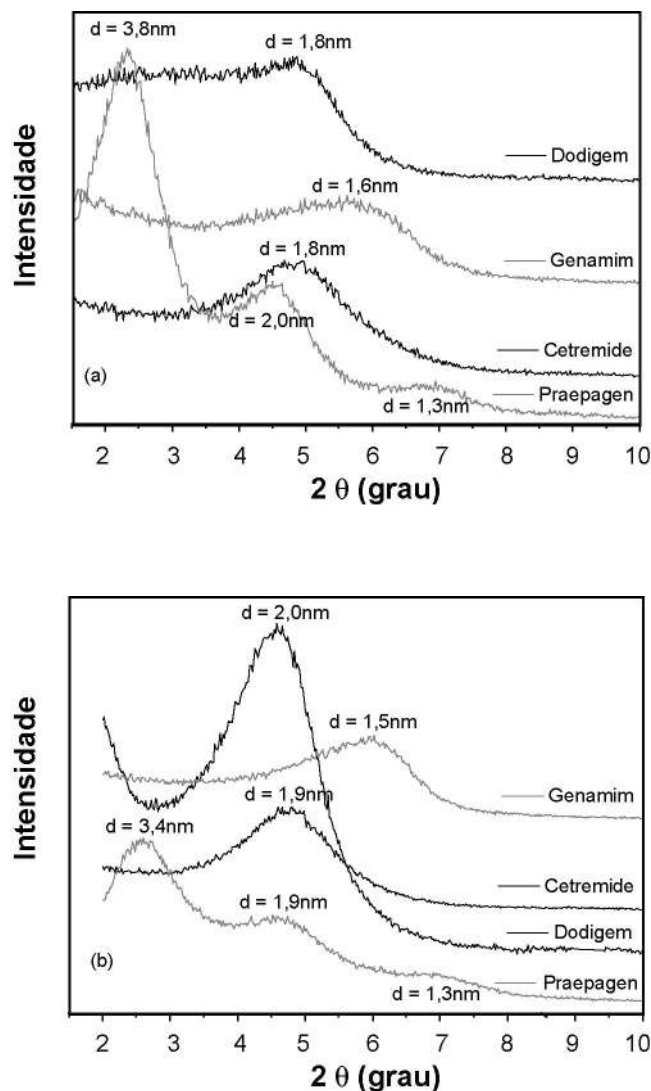


Figure 5: Padrão de difração de raios X da argila chocolate organofílica a) natural, b) purificada.

[Figure 5: X-ray diffraction pattern of the organophilic chocolate clay a) natural, b) purified.]

na distribuição dos íons sódio nas suas camadas. Uma maior heterogeneidade na distribuição dos íons sódio favorece a concentração do surfactante em algumas regiões, fazendo com que o espaçamento nessas regiões seja maior que naquelas com menor concentração de surfactantes. Então, os resultados indicam que há uma maior uniformidade na distribuição do sódio na argila purificada.

A Fig. 6 apresenta os resultados dos ensaios de inchamento de Foster das argilas natural e purificada tratadas com os sais orgânicos e da argila comercial VG-69. As argilas organofílicas naturais apresentam inchamento “alto” em éster (boas interações com o éster), inchamento variando de “baixo” a “alto” em óleo diesel (boa afinidade dependendo do sal utilizado) e inchamento “baixo” em parafina. Verifica-se que a argila tratada com Cetremide é a que apresenta maior inchamento em éster e que a tratada com Praepagen a que apresenta maior inchamento em parafina e óleo diesel. Comparativamente à argila VG-69, todos os valores de inchamento das argilas naturais são inferiores ao da argila comercial.

Na Fig. 6b observa-se que as argilas organofílicas purificadas apresentam inchamento “médio” e “alto” em éster (boas interações com o éster), inchamento variando de “baixo” a “alto” em óleo diesel e inchamento também variando de “baixo” a “alto” em parafina (dependendo do sal utilizado). As argilas purificadas tratadas com Genamin e com o Praepagen foram as que apresentaram os melhores comportamentos de inchamento. Com relação às argilas naturais, verifica-se que há aumentos significativos (melhora na interação com o agente dispersante) no inchamento das argilas purificadas tratadas com Genamin e Praepagen, com exceção apenas do inchamento em parafina da argila purificada tratada com Genamin. Por outro lado, as argilas purificadas tratadas com Dodigem e Cetremide não apresentam aumentos significativos de inchamento com relação às argilas naturais, em alguns casos, inclusive, há diminuição no grau de inchamento. Frente a argila comercial VG-69, as argilas purificadas e tratadas com Praepagen apresentam inchamentos semelhantes ou superiores nos três agentes dispersantes analisados. As argilas purificadas tratadas com Genamin apresentam comportamento de inchamento superior ao da argila VG-69 quando se utiliza o éster como meio dispersante. Os resultados evidenciam que a argila purificada apresenta um melhor comportamento de inchamento frente a natural quando tratada com Genamin e Praepagen. Então, a fim de avaliar se um aumento na quantidade utilizada de sal poderia conduzir a argila natural a um inchamento semelhante ao da argila purificada, tratou-se a argila natural com maiores teores de Genamin e Praepagen (superiores a 100 meq/100 g de argila seca).

Como a expansão interplanar é uma boa indicação do grau de intercalação do cátion do sal quaternário nas camadas da argila, as argilas naturais tratadas com Genamin e Praepagen com teores superiores a 100 meq/100 g de argila seca foram submetidas a difração de raios X, a fim de analisar o teor de sal que propiciava a maior expansão interplanar, para, em seguida, essa amostra, ser submetida

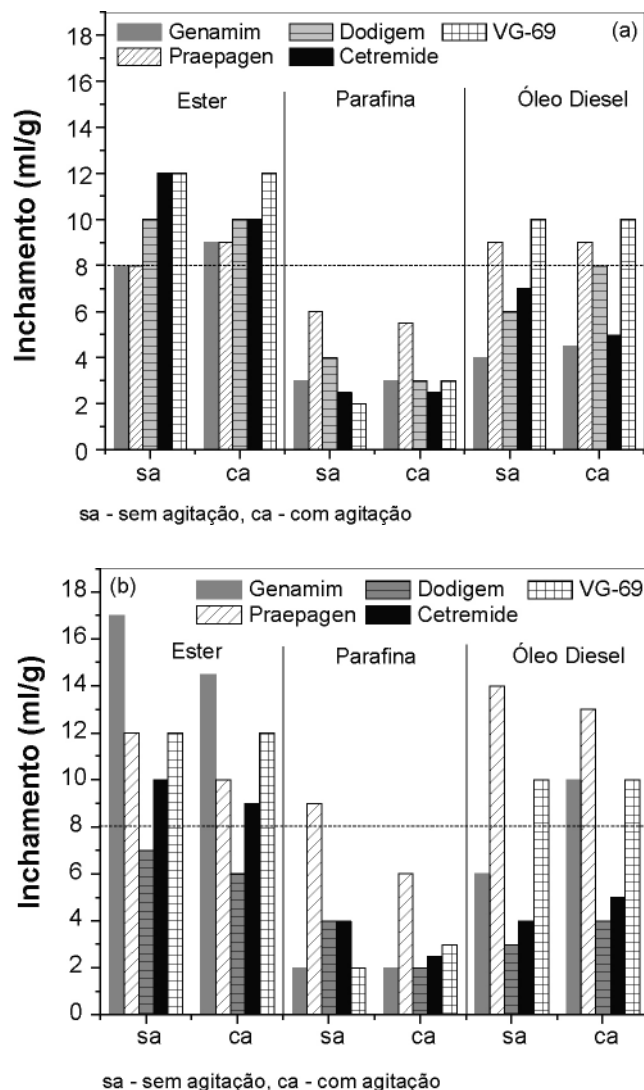


Figura 6: Inchamento de Foster da argila chocolate organofílica a) natural, b) purificada.

[Figure 6: Foster swelling of the organophilic chocolate clay a) natural, b) purified.]

ao ensaio de inchamento de Foster. A Fig. 7 apresenta os padrões de difração da argila natural tratada com Genamin e Praepagen.

Há um aumento da distância interplanar com a elevação do teor de Genamin utilizado no tratamento de organofilização, atingindo um máximo com a utilização de 165 meq/100 g de argila seca do Genamin, Fig. 7. Comportamento semelhante de expansão da distância interplanar frente a quantidade de sal utilizada foi observado na argila tratada com Praepagen. Entretanto, há um máximo na distância interplanar com a utilização de 195 meq/100 g de argila seca de sal. O ensaio de distribuição granulométrica das argilas naturais tratadas com 165 meq/100 g de argila seca de Genamin mostrou que a argila possui um diâmetro médio de 11,6 μm e um D_{10} , D_{50} e D_{90} de, aproximadamente, 3 μm , 10 μm e 22 μm , respectivamente. Enquanto que a argila tratada com 195 meq/100 g de argila seca de Praepagen apresenta

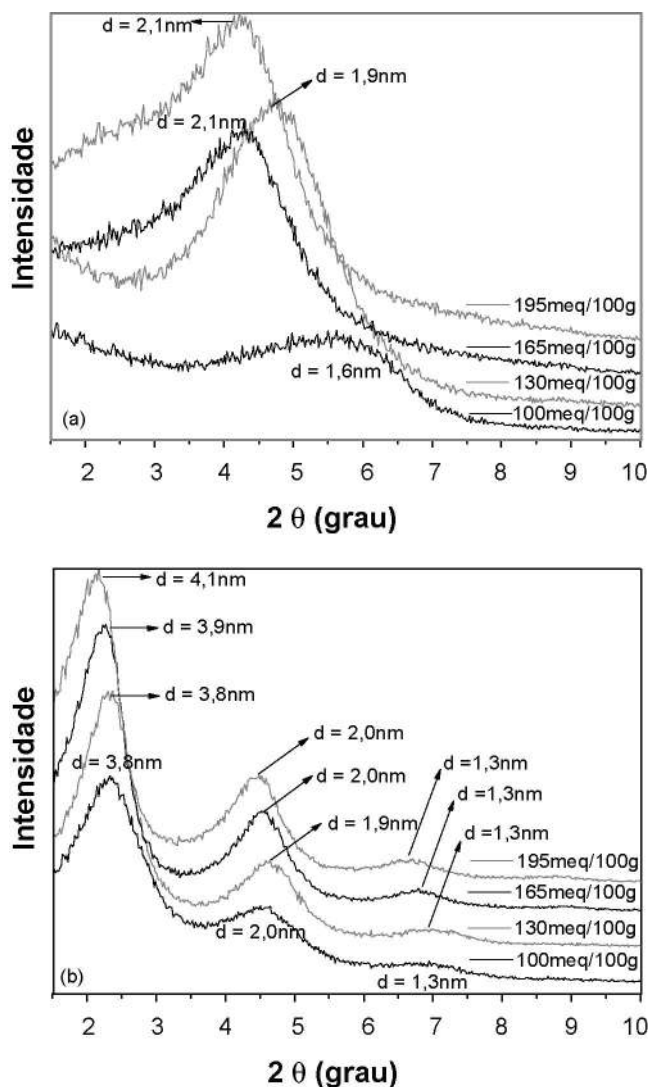


Figure 7: Padrões de difração de raios X da argila chocolate natural tratada com a) Genamin, b) Praepagen.
 [Figure 7: X-ray diffraction patterns of the natural chocolate clay treated with a) Genamin, b) Praepagen.]

um tamanho médio de $28,4\ \mu\text{m}$ e um D_{10} , D_{50} e D_{90} de, aproximadamente, $4\ \mu\text{m}$, $23\ \mu\text{m}$ e $60\ \mu\text{m}$, respectivamente. Comparativamente as argilas tratadas com 100 meq/100 g de argila seca (Tabela I), o aumento na quantidade de Genamin não conduz a aumentos no tamanho de partícula, enquanto que a elevação na quantidade de Praepagen aumenta o tamanho de partícula medido, o que pode está associado a uma maior aglomeração das partículas ou a uma maior dificuldade de dispersão da argila após tratamento com maior quantidade de sal.

A argila natural tratada com 165 meq/100 g de argila seca de Genamin e a tratada com 195 meq/100 g de argila seca de Praepagen foram submetidas ao ensaio de inchamento de Foster. A Fig. 8 apresenta os resultados do ensaio de inchamento de Foster para essas argilas.

Ocorreu um aumento no inchamento das argilas organofilizadas dispersas em éster e óleo diesel com relação

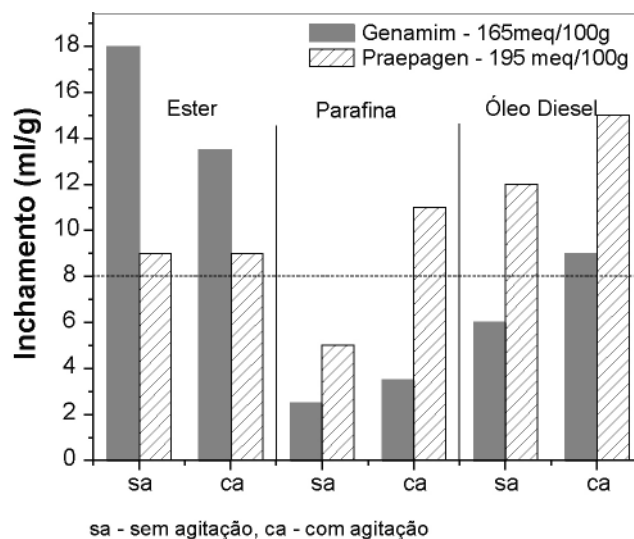


Figure 8: Inchamento de Foster da argila chocolate natural tratada Genamin e Praepagen.

[Figure 8: Foster swelling of the chocolate clay treated with Genamin and Praepagen.]

as argilas naturais tratadas com 100 meq/100 g de argila seca de sal. O que indica uma melhor interação entre esses dispersantes e a argila tratada com maiores quantidades de sal. Não se observou, entretanto, melhoras no inchamento em parafina. Apenas a argila tratada com Praepagen e na medida após agitação (Fig. 8) observou-se aumento no inchamento. Verifica-se que os inchamentos obtidos com a argila natural após o aumento na quantidade de Genamin são equivalentes aos observados para a argila purificada tratada com 100 meq/100 g de argila seca de sal (Fig. 6b) em todos os dispersantes (éster, parafina e óleo diesel). Já os inchamentos da argila natural tratada com maiores quantidades de Praepagen apresentaram inchamentos (interação com o dispersante) semelhantes ou inferiores aos obtidos com a argila purificada (Fig. 6b). Os resultados evidenciam que o processo de purificação possibilita obter argilas organofílicas, após tratamento com Praepagen ou Genamin, com uma interação com o éster e com o óleo diesel maior que a observada nas argilas organofílicas obtidas utilizando argila natural. Verifica-se também, que para se atingir os valores de inchamento da argila organofílica purificada utilizando-se a argila natural é necessário utilizar quantidades significativamente superiores de sal quaternário durante o tratamento de organofilização. O que ressalta a importância do processo de purificação na otimização das propriedades das argilas organofílicas para fluidos de perfuração não aquosos, bem como na redução dos custos de processo, com a minimização da quantidade necessária de sal para se atingir o grau de interação argila-dispersante requerido.

CONCLUSÕES

O processo de purificação utilizado permite reduzir a quantidade de caulinita e quartzo presente na bentonita.

A argila purificada apresenta maiores valores de viscosidades aparente e plástica que a argila natural. A argila purificada tratada com Praepagen e Genamim apresenta valores de inchamento de Foster em éster, óleo diesel e parafina superiores aos obtidos com a argila natural.

É possível atingir valores de inchamento de Foster com as argilas organofílicas purificadas semelhantes e superiores ao da argila comercial utilizada como referência.

A argila natural só apresenta valores de inchamento de Foster semelhantes aos da argila purificada quando se utiliza quantidades significativamente elevadas de sais quaternários de amônio no seu tratamento.

REFERÊNCIAS

- [1] R. W. Grimshaw, *The Chemistry and Physics of Clays*, 4th Ed., TechBooks, New York, EUA (1971).
- [2] G. Lagaly, *Clay Miner.* **40** (1981) 145.
- [3] A. R. Zandonadi, *Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas brasileiras*, Tese Dout., Instituto de Química da USP, S. Paulo, SP (1982).
- [4] P. Souza Santos, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol. 1, 2^a ed., Edgar Blücher, S. Paulo, SP (1992).
- [5] R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, 2nd Ed., McGraw-Hill Book, New York, EUA (1968) 565.
- [6] R. F. Valenzuela Díaz, P. Souza Santos, H. Souza Santos, *Quím. Ind.* **42** (1992) 33.
- [7] C. F. Gomes, *Argilas: o que são e para que servem*, 1^a Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1988) 160.
- [8] R. Caenn, G. V. Chillingar, *J. Petroleum Sci. Eng.* **14** (1996) 221.
- [9] K. V. Farias, L. V. Amorim, H. C. Ferreira, E. Pereira, *Cerâmica* **52** (2006) 307.
- [10] H. C. H. Darley, G. R. Gray, *Composition and properties of drilling and completion fluids*, 5th Ed., Gulf Publishing Co., Houston, Texas, EUA (1988) 553.
- [11] V. Mahto, V. P. Sharma, V. P. J. *Petroleum Sci. Eng.* **45** (2004) 123.
- [12] R. Bernier, E. Garland, A. Glickman, F. Jones, H. Mairs, R. Melton, J. Ray, J. Smith, D. Thomas, J. Campbell, *Int. Assoc. Oil and Gas Prod., Report N° 342*, London, UK (2003).
- [13] S. A. Boyde, M. M. Mortland, C. T. Chiou, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52** (1988) 652.
- [14] H. V. Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, Krieger Publ., 2nd Ed., Malabar, Florida, EUA (1991) 304.
- [15] Z. Z., Zhang, D. L. Sparks, N. C. Scrivner, *Environmental Sci. and Technol.* **27**, 8 (1993) 14.
- [16] F. R. Valenzuela Díaz, *Anais do 43° Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Florianópolis, SC (1999) cd rom.
- [17] L. V. Amorim, *Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo*, Tese Dout., UFCG, Campina Grande, RN (2003).
- [18] H. S. Ferreira, K. E. A. Leal, L. N. Santana, A. C. F. M. Costa, G. A. Neves, W. A. Freire, *Anais do 15° CBECIMAT*, Natal, RN (2002) cd rom.
- [19] M. D. Foster, *Am. Miner.* **38** (1953) 994.
- [20] P. K. Singh, A. Pandey, V. P. Charma, *Res. and Ind.* **37** (1992) 154.
- [21] F. R. Valenzuela Díaz, *Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas*, Tese Dout., Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo, SP (1994).
- [22] Petrobrás, *Ensaio de viscosificante para fluido de perfuração à base de água na exploração e produção de petróleo*, N-2605 (1998).
- [23] I. Dékány, F. Szántá, L.G. Nagy, *J. Colloid and Interface Sci.* **266** (1988) 82.
- [24] S. Y. Lee, S. J. Kim, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **211** (2002) 19.
(*Rec. 02/07/2007, Ac. 14/09/2007*)