

Modificação Superficial de uma Bentonita com um Sal Quaternário de Amônia

Glenda Aparecida Rodrigues de Oliveira
Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia de Minas, UFPE

João Alves Sampaio
Orientador, Engenheiro de Minas, D. Sc, CETEM

Carlos Adolpho Magalhães Baltar
Co-orientador, Engenheiro de Minas, D. Sc, UFPE.

Resumo

Este trabalho tem por finalidade o estudo da modificação superficial da bentonita para aplicação em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo. Em meio orgânico as bentonitas naturais floculam, perdendo as propriedades tixotrópicas, tornando-se necessário uma modificação superficial para uma melhor interação com a fase líquida. O trabalho foi desenvolvido com a bentonita denominada *Verde Lodo*, procedente do estado da Paraíba. Como agente modificador usou-se o sal quaternário brometo dodeciltrimetil de amônia (BDTA). Verificou-se a influência da temperatura de secagem e do pH da suspensão durante o contato da bentonita com o sal quaternário. Os resultados foram avaliados em termos de flotabilidade, da viscosidade da suspensão em meio orgânico e da modificação da carga elétrica superficial da bentonita. Os resultados mostraram que é possível se obter a oleofilização da bentonita com o BDTA. A temperatura de secagem a partir de 40°C não influencia a oleofilização.

1. Introdução

Bentonita é a denominação que recebem as argilas constituídas principalmente de montmorilonita, um argilomineral do grupo das esmectitas. Algumas características peculiares, tais como elevado grau de inchamento quando em meio aquoso, elevada carga superficial e superfície específica, excelente capacidade de troca catiônica e propriedades tixotrópicas, justificam as diversas aplicações industriais dessas argilas. As bentonitas são utilizadas:

- (a) na clarificação de bebidas;
- (b) no tratamento de água;
- (c) como impermeabilizante de solos;
- (d) na estabilização de emulsões;
- (a) como carga mineral, em produtos farmacêuticos, rações animais, cosméticos;
- (b) como aglomerante de areias de fundição; (b) na pelletização do minério de ferro; (c) no descoramento de óleos;
- (c) em produtos cerâmicos para aumentar a plasticidade e (j) como importante insumo na formulação de fluidos utilizados para perfuração de poços de petróleo (Elzea e Murray, 1994).

As esmectitas são filossilicatos que se caracterizam por uma estrutura do tipo 2:1, ou seja, duas camadas de tetraedros de sílica envolvendo uma camada de octaedros de alumínio. Nessa unidade estrutural (lamela)

podem ocorrer substituições de íons de maior valência por outros de menor valência, por exemplo, nos tetraedros, o íon Al^{3+} pode substituir o Si^{4+} , enquanto que nos octaedros os íons Mg^{2+} e Fe^{2+} podem substituir o Al^{3+} (Gungor, 2000; Murray, 2000). As substituições provocam um desbalanceamento de carga que é compensado por cátions como Na^+ e Ca^{2+} que se posicionam entre as lamelas, dando origem aos tipos de bentonitas sódicas e cálcicas, respectivamente. Algumas bentonitas, menos comuns, podem apresentar íons H^+ , K^+ e Mg^{2+} como cátions de troca.

As características físico-químicas desse tipo de argila conferem às suspensões formadas por bentonitas excelentes propriedades reológicas (viscosidade e tixotropia). Essas propriedades são responsáveis pelo uso da bentonita nos fluidos de perfuração de poços como agente controlador de viscosidade (para uma maior eficiência no transporte dos detritos para a superfície) e agente tixotrópico, (a suspensão assume uma estrutura gelatinosa quando em repouso, impedindo o retorno dos fragmentos de rochas ao fundo do poço em casos de paralisação do bombeamento). Além dessas funções, a bentonita também participa com uma ação lubrificante, sobre as tubulações e a broca, incluindo sua ação como agente redutor de permeabilidade nas paredes do poço (Baltar et. ai., 2003).

Para desempenhar a função de agente tixotrópico em fluidos à base de óleo, as bentonitas necessitam passar por um processo de modificação superficial. A modificação é conseguida com o uso de sais orgânicos de aminas quaternárias, cujo cátion orgânico substitui o inorgânico, existente entre as lamelas, dando origem a uma bentonita organofílica, dessa forma, uma parte da superfície se tornando hidrofóbica devido à presença das cadeias hidrocarbônicas (Elzea e Murray, 1994; Penner e Lagaly, 2000).

2. Materiais e Métodos

Material

Foi utilizada uma amostra de bentonita representativa da variedade conhecida na região como “verde-lodo”, procedente do município de Boa Vista, estado da Paraíba.

Reagentes

Usou-se o brometo dodeciltrimetil de amônia (BDTA), fornecidos pela SIGMA, como agente modificador da superfície da bentonita.

O óleo de pinho foi usado como espumante nos testes de flotação.

A regulagem de pH da suspensão foi obtida com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) da MERCK.

Equipamentos

O condicionamento da suspensão com o BDTA foi feito em um agitador mecânico IKA, modelo Eurostar, com sistema computadorizado para controle de velocidade de agitação e capacidade para 2000 rpm.

Os ensaios de viscosidade foram realizados em um reômetro, modelo DV-lir, da BROOCKFIELD.

Os testes de micro-flotação foram realizados em um Tubo de Hallimond, foi fabricado com 2,5cm de diâmetro e é constituído por duas partes unidas por uma junta esmerilhada. A base contém uma placa porosa, através do qual passa o ar usado na flotação, e sobre a mesma é colocado um bastão magnético que gira controlado por um agitador magnético.

Usou-se um granulômetro a laser MALVERN, modelo Mastersizer 2000, controlado por computador, para a determinação da distribuição de tamanhos da bentonita.

Para determinação do potencial zeta foi utilizada a técnica eletroacústica com o Sistema ESA 9800, da MATEC INSTRUMENTS, inteiramente controlado por computador.

Metodologia

Inicialmente as amostras de bentonita foram submetidas a uma atrição em suspensão com relação sólido/líquido de 1/4, agitando-se durante 1 h em agitador mecânico. Em seguida, o material foi peneirado em 200 malhas (74 µm). A fração fina foi secada em estufa a aproximadamente 90°C e, posteriormente, desagregada em um pulverizador (Pulverisette 14, Fritsch). Em seguida, preparou-se uma suspensão com 10% de sólido, a qual foi deixada em repouso, por 24 h, com a finalidade de promover a completa hidratação da argila. Após o período de hidratação, foi feita a regulagem do pH (com HCl ou NaOH, da MERCK) e, em seguida, o condicionamento com a base orgânica. O contato da argila com o reagente foi feito em béquer apropriado, com agitação da mistura durante 1 h a 800 rpm. Em seguida, foi feita a filtração e secagem em estufa com a temperatura variando entre 40 e 100°C. Após a secagem, a amostra foi desagregada e peneirada em 100 malhas para, em seguida, ser utilizada nos ensaios de flotação e para determinação da viscosidade.

As variáveis estudadas foram a temperatura de secagem e o pH da suspensão (entre 5 e 10) durante a modificação superficial. Os resultados foram avaliados em termos de flotabilidade, da viscosidade da suspensão em meio orgânico e da carga elétrica superficial da bentonita.

Para a leitura de viscosidade, preparou-se uma suspensão com 10 g de bentonita em 50 ml de querosene em um béquer. Após agitação de 5 min a 1200 rpm, foi retirada uma amostra de 8 ml para a leitura da viscosidade.

A flotabilidade foi definida como sendo o percentual, em peso, da fração removida na espuma nos testes de flotação e foi relacionada ao grau de hidrofobicidade obtido com a modificação superficial da bentonita "verde-lodo". Nos testes de flotação, adicionou-se apenas o óleo de pinho, com a função de espumante, a uma concentração de 50 g/t.

3. Resultados e Discussão

Na Tabela 1 resume-se as principais características granulométricas da amostra estudada de acordo com a distribuição de tamanhos obtida em granulômetro a laser (Figura 1). Em termos de composição mineralógica, essa bentonita já havia sido caracterizada anteriormente (Aranha et al., 2002; Baltar et al., 2002).

Tabela 1 – Características granulométricas da amostra *verde-lodo*.

AMOSTRA	PASSANTE (200 MALHAS)	$D_{(0,5)}$, μm	SUPERFÍCIE ESPECÍFICA, M^2/g
Verde Lodo	97,8	3,3	0,89

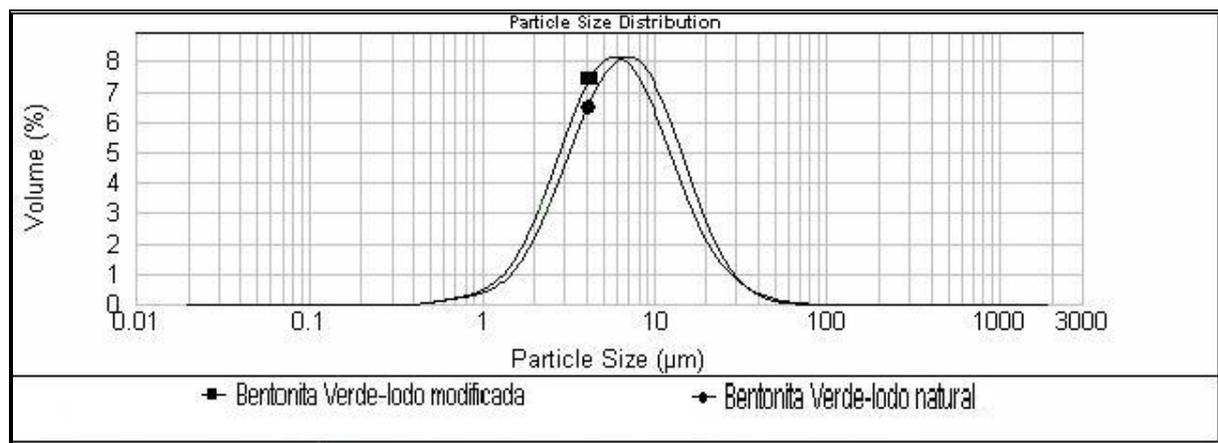


Figura 1. Distribuição granulométrica da amostra de bentonita natural e modificada com o BDTA.

Na Figura 2 consta a variação da viscosidade da suspensão (em querosene) com a temperatura de secagem da amostra. Os valores de viscosidade referem-se à rotação de 250 rpm. Observa-se uma maior viscosidade da suspensão formada com a bentonita tratada com o BDTA comparada à suspensão obtida com a amostra *in natura*. Ao considerar que a viscosidade aumenta com a dispersão das partículas e que as leituras foram realizadas em meio orgânico, os resultados indicam que houve maior dispersão das partículas tratadas com o sal quaternário e, conseqüentemente, que o BDTA promoveu a oleofilização superficial da bentonita. Por sua vez, a análise dos os resultados indicou que a temperatura de aquecimento não afeta significativamente a oleofilização da bentonita.

Na Figura 3 relaciona-se influência do pH da suspensão aquosa, durante o condicionamento com o BDTA, e da temperatura de secagem da amostra na viscosidade da suspensão em querosene. A análise dos resultados sugere uma maior adsorção do sal quaternário em pH 9, quando comparado com o pH 5, o que era esperado devido à maior disponibilidade de sítios negativos em meio alcalino.

Na Figura 4 consta a variação do potencial zeta em função do pH da suspensão para a bentonita natural e modificada. Observa-se que, a partir de pH 6, a amostra tratada com o sal quaternário tem menos carga negativa, quando comparada com a amostra natural, sugerindo uma adsorção do surfatante catiônico. A densidade de adsorção aumenta com a alcalinidade o que se explica pela maior disponibilidade de sítios

negativos na bentonita. Em pH 5 as superfícies têm praticamente o mesmo valor de potencial zeta, indicando pouca quantidade da BDTA sobre a superfície da bentonita. Ainda que, em pequena quantidade, a oleofilização foi possível em pH 5 de acordo com os resultados da viscosidade da suspensão (Figura 3).

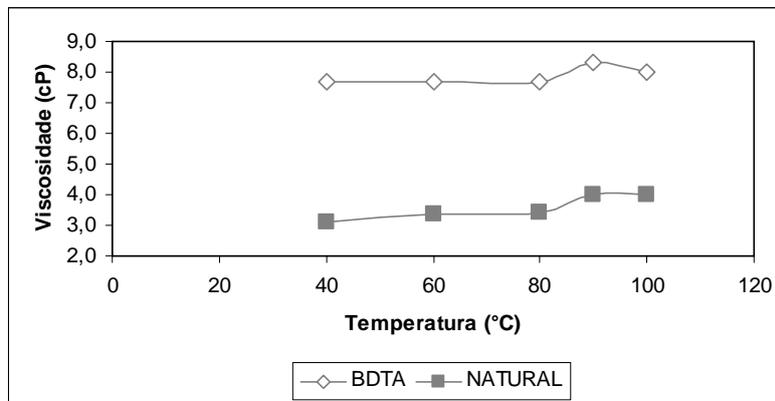


Figura 2. Influência da variação da temperatura de aquecimento da amostra na viscosidade da suspensão em querosene para a bentonita nas formas natural e modificada.

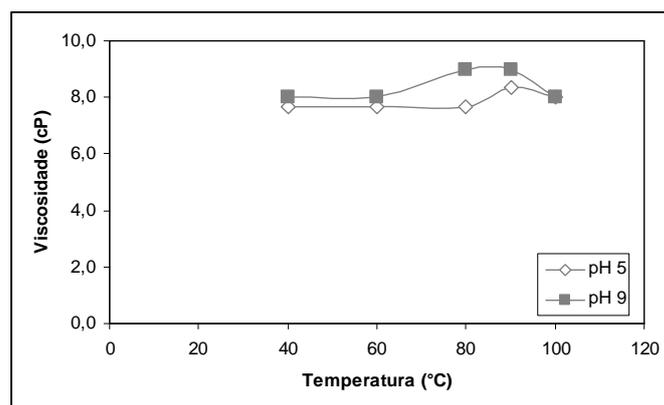


Figura 3. Influência da variação da temperatura de aquecimento da amostra na viscosidade da suspensão em querosene, em função do pH durante o condicionamento com o BDTA.

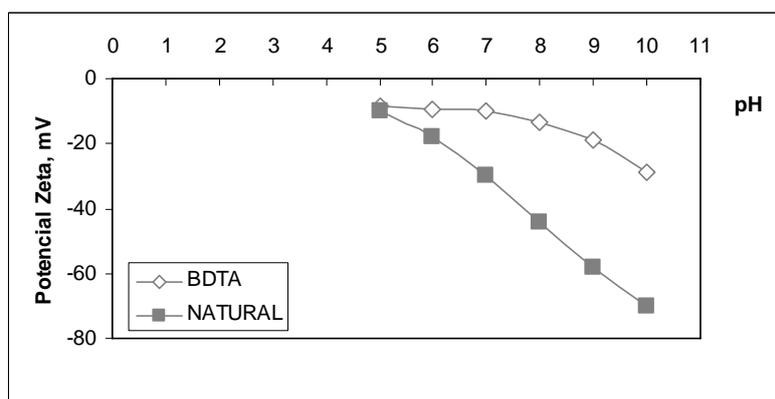


Figura 4. Influência da modificação superficial da bentonita no potencial zeta em função do pH.

A análise dos resultados ilustrados na Figura 5 revela que foi possível flotar a bentonita, apenas com o uso de espumante, o que significa que a bentonita foi previamente hidrofobizada (oleofilizada) na etapa de tratamento com o BDTA. Como era esperado a flotabilidade independe do pH, usado na flotação, em decorrência da hidrofobização prévia da amostra.

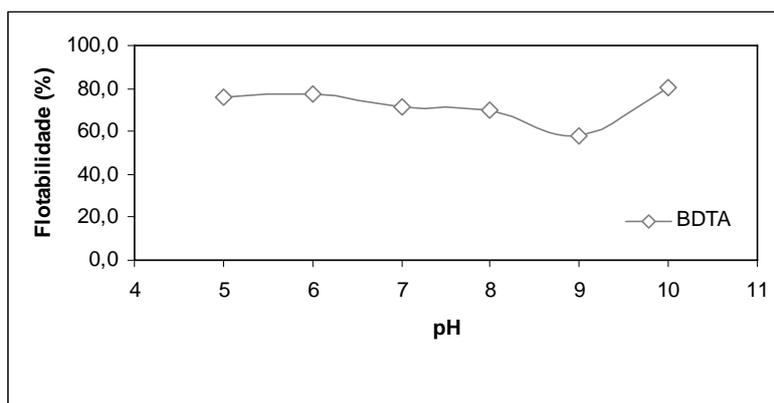


Figura 5. Flotabilidade da bentonita modificada em pH 9 em função do pH do sistema durante a modificação superficial referente à bentonita verde-lodo.

4. Conclusão

Estudou-se a possibilidade de modificação superficial de uma amostra de bentonita com diâmetro médio de 3 μm , com vista ao uso em fluidos de perfuração de petróleo à base de óleo, usando-se um sal quaternário brometo dodeciltrimetil de amônia.

Foi comprovada a oleofilização da bentonita, pelo BDTA, segundo da determinação da viscosidade da suspensão em meio orgânico, da alteração da carga superficial e da flotabilidade adquirida pela amostra. A temperatura de secagem da amostra não tem influência na intensidade da modificação superficial obtida. A alcalinidade da suspensão durante o tratamento da amostra favorece a ação do BDTA.

5. Agradecimentos

Ao CNPq pela concessão da bolsa do Programa de Iniciação Científica (PIBIC), ao CETEM pela oportunidade, e ao técnico Marcelo Francisco Gomes do GTM- UFPE pelo apoio constante nas atividades de laboratório.

6. Referências Bibliográficas

- ARANHA, I. B., OLIVEIRA, C. H., NEUMANN, R., ALCOVER NETO, A., LUZ, A. B., "Caracterização mineralógica de bentonitas brasileiras". In: XIX Encontro nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais, volume 1 (2002).
- BALTAR, C.A.M.; CUNHA, A.S.F. da; MAIA, A.B.LM. - Caracterização de Bentonitas Brasileiras com vistas à possibilidade de modificação superficial. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 19, Anais, Volume 1. Baltar, C.A.M.; Oliveira, J.C.S.; Barbosa, J.P. (Editores), p. 584-590, Recife (2002).
- BALTAR, C. A. M., CUNHA, A. S. F., QUENET, A., "Modificação superficial de bentonitas para uso em fluidos de perfuração de poços à base de óleo". In: XX Encontro nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 20, Anais, Volume 1, p. 777-784, Florianópolis (2004).
- BALTAR, C.A.M.; LUZ, A.B.; OLIVEIRA, C.H.; ARANHA, I.B. - Caracterização, Ativação e Modificação Superficial de Bentonitas Brasileiras. In.: INSUMOS MINERAIS PARA A PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO, Capítulo 2. Baltar, C.A.M.; Luz, A.B. (Editores). UFPE/CETEM, 2003, 21-46.
- DARIEY, H.C.H.; GRAY, G.R. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. Fifth Edition, Gulf Publishing Company, 1988, 643 p.
- ELZEA, J.; MURRAY, H.H. Bentonite. In.: Industrial Minerals e Rocks, 6* Edition, D. D. Carr (Editor), Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 1994, 125-134.
- GÜNGÖR, N. Effect of the adsorption of surfactants on the rheology of Na-bentonite slurries. Journal of Applied Polymer Science, 75, 2000, 107-110.
- MURRAY, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. Applied Clay Science, 17, 2000, 207-221.
- PENNER, D.; LAGALY, G. Influence of organic and inorganic salts on the coagulation of montmorillonite dispersions. Clays and Clay Minerals, 48, 2, 2000, 246-255.