

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA – CT
DEPARTAMENTO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO - TCC

**ADSORÇÃO DE TENSOATIVO CATIÔNICO PARA ORGANOFILIZAÇÃO
DE ARGILA ATAPULGITA**

ALISSON GABRIEL BRITO GOIS

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

Natal/RN, novembro 2018.

ALISSON GABRIEL BRITO GOIS

**ADSORÇÃO DE TENSOATIVO CATIÔNICO PARA ORGANOFILIZAÇÃO
DE ARGILA ATAPULGITA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de Engenheiro Químico, sob a orientação da Profa. Dra. Vanessa Cristina Santanna.

Natal/RN, novembro 2018.

ALISSON GABRIEL BRITO GOIS

**ADSORÇÃO DE TENSOATIVO CATIONICO PARA ORGANOFILIZAÇÃO
DE ARGILA ATAPULGITA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de Engenheiro Químico, sob a orientação da Profa. Dra. Vanessa Cristina Santanna.

Aprovado em 30 de novembro de 2018.

Vanessa C. Santanna

Prof^a. Dr^a. Vanessa Cristina Santanna

Orientadora – UFRN

Laís Sibaldo Ribeiro

Ma. Laís Sibaldo Ribeiro

Membro examinador – UFRN

Rhauil Phillypi da Silva

Me. Rhauil Phillypi da Silva.

Membro examinador – UFRN

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me guiar em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, José de Medeiros Gois e Elisabeth Paula Brito Gois, por todo o apoio e compreensão, sempre com palavras de incentivo.

À professora Doutora Vanessa Cristina Santanna, pela orientação, dedicação e competência durante todo esse período de trabalho.

À colega Michele Ramme pela ajuda na execução dos experimentos.

À Raquel Duarte Medeiros de Oliveira por todo o apoio.

Aos amigos de graduação Arthur César e Kaio Sueldo que comigo estiveram durante esta longa caminhada.

Ao Mestre Rhaul Phillypi da Silva, pela ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Ao Laboratório de Fluidos de Perfuração, Completação e Estimulação de Poços/CTEC, NUPEG, NUPPRAR e LTT pela disponibilização de estrutura e equipamentos.

RESUMO

Com os grandes desafios advindos da perfuração de poços, surgiu a necessidade do desenvolvimento ou modificação de fluidos cujas propriedades sejam capazes de atender as exigências de perfuração. Devido a isso, o estudo com argilas vem sendo desenvolvido cada vez mais, uma vez que estas apresentam propriedades como a capacidade de inchamento, alta capacidade de troca iônica, além de forte capacidade de adsorção. Para a obtenção de resultados favoráveis, faz-se necessário modificar a argila para que esta tenha papel fundamental na preparação do fluido de perfuração. Os fluidos de perfuração possuem importância fundamental nas atividades relacionadas ao petróleo, uma vez que garantem o resfriamento e a lubricidade da broca de perfuração, a manutenção da estabilidade do poço perfurado, entre outras funções. Os fluidos de perfuração à base de óleo foram desenvolvidos para perfurações com condições de alta temperatura e elevada pressão, aspectos comuns em perfurações direcionais, o que gera limitação para os fluidos à base de água. A análise do comportamento reológico dos fluidos de perfuração é de fundamental importância para se determinar a melhor composição e o melhor tratamento a ser aplicado nesses fluidos para a realização de tarefas no poço perfurado. Esse trabalho teve por objetivo modificar a argila atapulgita, com o intuito de aumentar sua afinidade pela fase orgânica de fluidos de perfuração à base de óleo, aplicando um tensoativo do tipo catiônico em uma concentração pré-estabelecida. No estudo das isotermas de adsorção, o comportamento observado teve grande tendência pelo modelo de Freundlich. O tempo de equilíbrio não alterou o grau de adsorção da argila. As medidas de ângulo de contato apontaram um aumento da característica hidrofóbica da atapulgita modificada. No contexto da análise reológica, a atapulgita organofilizada apresentou propriedades reológicas semelhantes a uma argila organofilizada comercial.

Palavras Chave: argila organofílica, fluido de perfuração, tensoativo, adsorção, atapulgita.

ABSTRACT

The great challenges coming from well drilling, there was a need to develop or modify fluids whose properties were able to follow drilling requirement. Due this, the study with clays has been developed increasingly since they have properties such as swelling capacity, high ion exchange capacity and also strong adsorption capacity. In order to obtain favorable results, it is necessary to modify the clay so that it plays a fundamental role in the preparation of drilling fluid. Drilling fluids are so important in oil-related activities, since they ensure the cooling and lubricity of the drill bit, the well's drilled maintaining stability, among other functions. Oil-based drilling fluids have been developed for drilling with high temperature and high-pressure conditions, common aspects in directional drilling, which creates limitation for water-based fluids. The analysis of the rheological behavior of the drilling fluids is too important to determine the best composition and the best treatment to be applied in these fluids to perform tasks in the drilled well. The aim of this work was to modify the attapulgite clay, in order to increase its affinity for the organic phase of oil-based drilling fluids, applying a cationic type surfactant with a pre-established concentration. By the study of the adsorption isotherms, the observed behavior had a great tendency by the Freundlich model. The equilibrium time did not change the degree of clay's adsorption. The contact angle measurements indicated an increase in the hydrophobic characteristic of the modified attapulgite. In the context of rheological analysis, organophilized attapulgite was very similar to a commercial organophilic clay.

Keywords: organoclays, drilling fluid, surfactant, adsorption, attapulgite.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1. Objetivo	3
2. Aspectos teóricos	5
2.1. Argilas do tipo Atapulgita	5
2.2. Argilas Organofílicas	5
2.3. Tensoativos	6
2.3.1 Definição e Generalidades	6
2.3.2. Classificação dos Tensoativos	6
2.3.2.1. Tensoativos Catiônicos	7
2.3.2.2. Tensoativos aniônicos	7
2.3.2.3. Tensoativos anfóteros	7
2.3.2.4. Tensoativos não-iônicos	8
2.3.3. Adsorção de tensoativos	8
2.3.4. Isotermas de Adsorção	9
2.3.4.1. Modelo de Langmuir	10
2.3.4.2. Modelo de Freundlich	12
2.4. Propriedades reológicas	13
2.4.1. Viscosidade	13
2.4.2 Força gel	15
2.5. Fluidos de perfuração	15
2.5.1. Funções do Fluido de Perfuração	15
2.5.2. Classificação dos Fluidos de Perfuração	16
2.5.2.1. Fluidos à Base de Água	16
2.5.2.2. Fluidos à Base de Óleo	16
2.5.2.3. Fluidos à Base de Ar	17

2.5.2.4. Fluidos Sintéticos.....	17
2.6. Modificação Superficial.....	18
3. Materiais e métodos.....	20
3.1. Materiais	20
3.1.1. Atapulgita	20
3.1.2. Solução de tensoativo	20
3.1.2.1. Brometo de hexadeciltrimetilamônio	20
3.1.3. Óleo para preparação do fluido de perfuração.....	20
3.1.3.1. n-parafina.....	20
3.2. Métodos	20
3.2.1. Curva de calibração	20
3.2.2. Preparo das amostras de atapulgita.....	21
3.2.3. Preparo das soluções de tensoativo e ensaios de adsorção	21
3.2.3.1. Ensaios em banho finito.....	21
3.2.4. Retirada do sobrenadante.....	22
3.2.5. Análises de adsorção.....	22
3.2.6. Organofilização da atapulgita	22
3.2.7. Análise de Fluorescência de raios X – FRX.....	22
3.2.8. Confeção das pastilhas de atapulgita	23
3.2.9. Medidas de ângulo de contato	23
3.2.10. Preparação do fluido de perfuração à base de óleo.....	24
3.2.11. Determinação da reologia do fluido	25
4. Resultados e Discussão.....	29
4.1. Ensaios de adsorção em banho finito.....	29
4.1.1. Isotermas de adsorção	29
4.1.2. Tempo de equilíbrio.....	33
4.1.3. Medidas de Ângulo de contato	33

4.1.4. Fluorescência de raios X – FRX.....	35
4.1.5. Análise Reológica.....	35
5. Conclusões e recomendações	38
5.1. Conclusões.....	38
5.2. Recomendações	38
Referências Bibliográficas.....	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração de uma molécula de tensoativo	6
Figura 2. Representação ilustrativa dos tipos de tensoativo	7
Figura 3. Classificação das isotermas pela IUPAC	9
Figura 4. Classificação reológica dos fluidos.....	13
Figura 5. Representação gráfica do comportamento newtoniano e não-newtoniano de uma substância.....	14
Figura 6. Estrutura molecular do CTAB.	20
Figura 7. Massas de atapulgita identificadas para banho termostaticado.....	21
Figura 8. Goniômetro Krüss, Modelo DSA100.....	23
Figura 9. Goniômetro já com a pastilha posicionada e seringa para gotejamento do fluido sobre sua superfície.....	24
Figura 10. Agitador mecânico Hamilton Beach.	25
Figura 11. Viscosímetro OfiteI, modelo 800	26
Figura 12. Chave seletora do Viscosímetro.....	26
Figura 13. Curva de calibração para o tensoativo catiônico CTAB.	29
Figura 14. Adsorção (g tensoativo/g rocha) versus massa do adsorvente (g).	31
Figura 15. Isotermas de Adsorção	32
Figura 16. Adsorção (g tensoativo/g rocha) versus tempo de contato (minuto).....	33
Figura 17. Software de análise de imagem mostrando a formação do ângulo de contato para a atapulgita in natura.....	34
Figura 18. Software de análise de imagem mostrando a formação do ângulo de contato para a atapulgita organofilizada.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos poros de acordo com os diâmetros.....	9
Tabela 2. Valores obtidos para geração de isothermas de adsorção.....	30
Tabela 3. Parâmetros obtidos para o Modelo de Langmuir.....	31
Tabela 4. Parâmetros obtidos para o Modelo de Freundlich.	32
Tabela 5. Ângulos de contato para as pastilhas feitas com atapulgita organofilizada....	34
Tabela 6. FRX das argilas ativada e in natura.	35
Tabela 7. Resultados reológicos para os fluidos preparados com argila organofílica comercial e atapulgita organofilizada antes do processo de envelhecimento.	36
Tabela 8. Resultados reológicos para os fluidos preparados com argila organofílica comercial e atapulgita organofilizada após o processo de envelhecimento.	36

Capítulo I

Introdução

1. Introdução

A operação de perfuração faz parte do processo global implantado na extração de petróleo e gás que estão localizados nos reservatórios presentes no subsolo. Os fluidos de perfuração são um dos componentes com fundamental importância para tal processo, uma vez que exercem várias funções, tais como remover os cascalhos gerados pelo furo da broca, lubrificação e refrigeração das ferramentas de perfuração e controle da pressão dentro do poço. Tais fluidos podem ser classificados em duas categorias, são os fluidos à base de água (caracterizados pelo baixo custo) e os fluidos à base de óleo. Os fluidos à base de óleo, apesar do elevado custo, apresentam excelente capacidade de lubrificação, elevada taxa de penetração e estabilidade térmica. Porém, no passado, a utilização deste tipo de fluido de perfuração sofreu críticas devido ao impacto ambiental causado por conter hidrocarbonetos aromáticos em suas estruturas (ZHUANG et al., 2017).

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

Nas perfurações sensíveis ao contato com a água e “*offshore*”, normalmente torna-se necessária a utilização de fluidos de perfuração base óleo (MELTON et al., 2004). Nestes casos, as argilas (atapulgitas) perdem suas propriedades tixotrópicas e não podem ser usadas sem um prévio tratamento orgânico para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas, uma vez que naturalmente seu estado é hidrofílico (SILVA; FERREIRA, 2008). Após o tratamento, quando hidrofóbicas, as argilas passam a ser organofílicas, passando a ter a capacidade de gelificação do fluido de perfuração, em virtude da recuperação de suas propriedades.

O Brasil se destaca em exploração de petróleo em águas profundas, onde são utilizados fluidos de perfuração à base de óleo. O sucesso das operações de perfuração e seu custo dependem, fundamentalmente, da qualidade dos fluidos de perfuração, o qual venha a tornar o processo de produção de petróleo mais prático, rápido e eficiente. Assim, proporciona melhores propriedades reológicas e, conseqüentemente, maiores eficiências nas atividades realizadas durante o processo de perfuração.

Ultimamente, as empresas de petróleo no Brasil utilizam argilas organofílicas importadas na preparação de fluidos de perfuração à base de óleo. Assim, a importância deste trabalho se dá pela necessidade de estudos para a obtenção de argilas organofílicas nacionais.

No presente trabalho foi estudado como um tipo de tensoativo (catiônico) se adsorve na argila (atapulgita), por meio da utilização de banho finito como método de adsorção. Posteriormente, verificou-se o desempenho do tensoativo na organofilização da atapulgita por meio da medida de ângulo de contato e análise reológica.

Este trabalho encontra-se dividido em 5 capítulos. Esta introdução referente ao capítulo I; o capítulo II contém os principais aspectos teóricos relacionados com objetivo do estudo; o capítulo III mostra os materiais e toda a metodologia executada no trabalho; por fim, têm-se os resultados e discussão no capítulo IV, seguido do capítulo V com as conclusões e recomendações.

1.1 Objetivo

O presente trabalho tem por objetivo a modificação da argila do tipo atapulgita afim de aumentar sua afinidade pela fase orgânica de fluidos de perfuração à base de óleo. Para tanto, foi utilizado o tensoativo catiônico CTAB em uma concentração previamente estabelecida, estudando a adsorção do mesmo na atapulgita através do método do banho-finito e verificando a organofilização através de medidas de ângulo de contato, FRX e análise reológica.

Capítulo II

Aspectos teóricos

2. Aspectos teóricos

Neste capítulo serão discutidos os principais aspectos teóricos que fundamentam a compreensão do trabalho.

2.1. Argilas do tipo Atapulgita

Argilas são materiais utilizados pelo homem desde os tempos onde se faziam objetos do tipo “barro cozido” como tijolos, estatuetas, vasos, etc. Atualmente apresentam uso crescente em diversas aplicações como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes descorantes e clarificadores de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, etc. Isso ocorre devido à variedade de argilas existentes e também às interessantes propriedades que esses materiais apresentam, como inchamento, adsorção, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade, etc. No entanto, várias dessas aplicações só são possíveis após a modificação superficial das argilas. A modificação superficial de argilas é uma área que tem recebido bastante atenção, uma vez que permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e novos propósitos.

Paligorsquita e atapulgita são termos sinônimos para o mesmo mineral de silicato de alumínio e magnésio hidratado. A sepiolita é quase idêntica à paligorsquita no que diz respeito à sua estrutura, o que difere é a presença de uma célula unitária ligeiramente menor (MURRAY, 2000).

As principais características da atapulgita estão relacionadas à alta superfície específica (entre 125 m²/g e 210 m²/g), alta capacidade de sorção, poder descorante, inércia química e capacidade de se tornar tixotrópico na presença de eletrólitos (BALTAR et al., 2009).

2.2. Argilas Organofílicas

Argilas organofílicas são argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. As argilas do tipo atapulgita, em sua forma natural, não são organofílicas.

As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 1920, após a introdução da técnica de difração de raios X em 1913. As argilas

mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as do grupo da esmectita, devido às pequenas dimensões dos cristais e a elevada capacidade de troca de cátions, o que faz com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e, teoricamente, completa (FERREIRA, 2009).

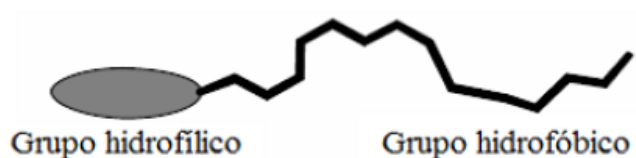
2.3. Tensoativos

2.3.1 Definição e Generalidades

Os tensoativos são substâncias naturais ou sintéticas que possuem, em sua estrutura, uma parte hidrofóbica e uma parte hidrofílica. Pela sua estrutura química e propriedades, os tensoativos podem se adsorver nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial (MITTAL, 1979).

Essas substâncias também apresentam a propriedade de formar micelas, que são agregados moleculares formados espontaneamente pela associação das regiões hidrofílica e hidrofóbica. Essa é a natureza atrativa dupla dos tensoativos que os capacita a solubilizar o óleo e a água (ROSA et al., 2006). Na Figura 1 tem-se a representação de uma molécula de tensoativo.

Figura 1. Ilustração de uma molécula de tensoativo

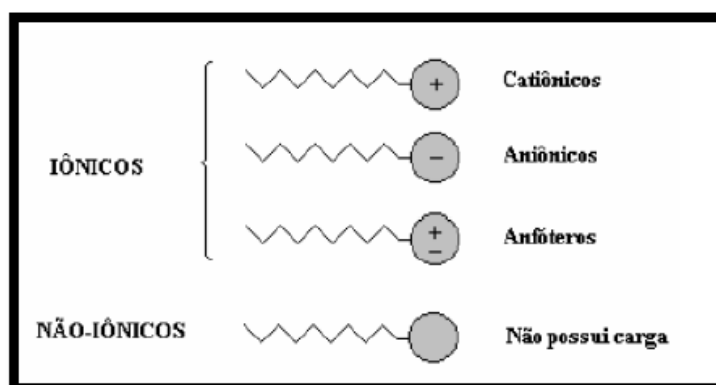


Fonte: GOMES, 2009 a.

2.3.2. Classificação dos Tensoativos

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a região polar ou hidrofílica em: tensoativos iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros) e tensoativos não-iônicos (DALTIM, 2011). A Figura 2 expressa de forma ilustrativa esta classificação.

Figura 2. Representação ilustrativa dos tipos de tensoativo



Fonte: (SANTANNA, 2003).

2.3.2.1. Tensoativos catiônicos

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

2.3.2.2. Tensoativos aniônicos

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

2.3.2.3. Tensoativos anfóteros

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

2.3.2.4. Tensoativos não-iônicos

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

2.3.3. Adsorção de tensoativos

Nos tensoativos a adsorção acontece devido à sua natureza anfifílica. Eles tendem a se adsorver em superfícies ou interfaces, de forma convenientemente orientadas, produzindo uma diminuição da energia livre interfacial (DALTIM, 2011).

Um dos métodos para determinar a adsorção de tensoativos em superfícies sólidas é o de banho finito. Nessa técnica, uma massa de adsorvente conhecida (m) é adicionada a uma solução de volume (V) e concentração (C_0) conhecida, sob agitação, durante um tempo de contato e temperatura definidos. Diz-se que o equilíbrio é estabelecido quando a quantidade de adsorvato retida sobre o adsorvente está em equilíbrio com o restante livre na solução, ou seja, quando não ocorre mais a transferência de massa (COONEY, 1999).

A concentração final de soluto na solução é C_e e a massa de soluto adsorvida sobre a superfície do adsorvente por unidade de massa de adsorvente é q (Equação 1).

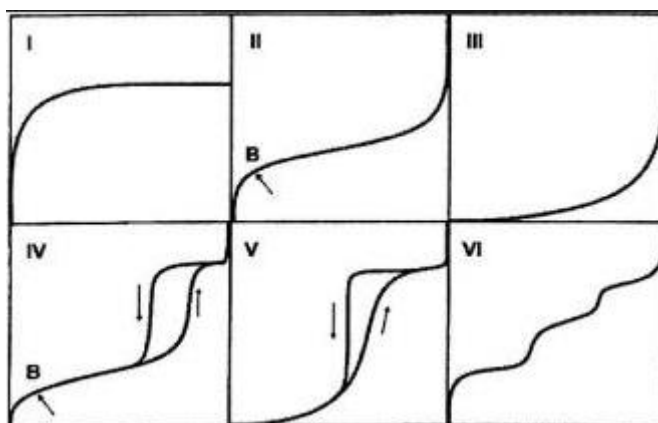
$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

Com base nos dados experimentais, variando a massa de adsorvente e mantendo a temperatura constante, torna-se possível gerar curvas que relacionam a quantidade de soluto adsorvida (q) *versus* a concentração final na solução (C_e). Tais curvas recebem a denominação de Isotermas de Adsorção.

2.3.4. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são curvas que estudam a forma como o soluto é adsorvido pelo adsorvente. Elas procuram estimar a quantidade máxima de soluto que o adsorvente poderá adsorver e a viabilidade econômica do processo. A partir de vários experimentos de fisissorção com adsorção de nitrogênio sobre os variados tipos de isotermas, Brunauer *et al.* (1940) classificaram as isotermas de equilíbrio de adsorção em cinco diferentes tipos. Baseado nisso, a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) estendeu esta classificação com adição de um sexto tipo (SCHEER, 2002). A classificação segundo a IUPAC está representada na Figura 3.

Figura 3. Classificação das isotermas pela IUPAC



Fonte: Adaptado, SING *et al.*, 1985

As curvas de adsorção podem ter relação com o tipo de porosidade da superfície ou com a ausência dela (FULVIO, 2009), onde a classificação dos tamanhos dos poros pode ser definida como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Classificação dos poros de acordo com os diâmetros.

Classificação	Diâmetro do poro (Å)
Microporo	$\phi < 20$
Mesoporo	$20 < \phi < 500$
Macroporo	$\phi > 500$

Fonte: Adaptado de Coutinho, Teixeira & Gomes, 2001.

As isotermas do tipo I são características de adsorventes microporosos, onde o tamanho do poro não é muito maior que o diâmetro molecular do adsorvato. Nesses casos, pode ocorrer a formação de uma monocamada completa, devido ao limite de saturação definido pelo total preenchimento dos microporos (CURBELO, 2006).

Isotermas tipo II e III podem ocorrer em sólidos não porosos ou, então, nos macroporosos. Enquanto que as isotermas tipo II exibem um ponto de inflexão correspondente à completa formação da monocamada e o começo da multicamada, as isotermas tipo III não apresentam isso devido às fracas interações entre adsorvente e adsorvato (FULVIO, 2009).

As isotermas do tipo IV, assim como as do tipo V, estão associadas a adsorventes mesoporosos e são caracterizadas pelo fenômeno da histerese, que ocorre quando a curva de dessorção apresenta um valor de quantidade adsorvida menor do que a curva de adsorção para um mesmo valor de pressão relativa em equilíbrio, numa situação de inversibilidade termodinâmica (CURBELO, 2006).

As isotermas do tipo VI são as menos comuns, sugerem a formação de monocamadas em degraus, onde cada degrau representa uma camada. Elas são características em sólidos homogêneos não porosos (Sing *et al*, 1985; Azevedo, 2003).

Somente os sistemas gás-sólido podem proporcionar exemplos de todas as formas de isotermas, mas nem todas ocorrem frequentemente (Shaw, 1975). Algumas equações foram desenvolvidas pela interpretação dessas isotermas, sendo as mais utilizadas: *Langmuir e Freundlich* (SCHONS, 2015).

2.3.4.1. Modelo de Langmuir

A teoria de *Langmuir* foi proposta com a finalidade de explicar como ocorre o processo de adsorção sobre uma superfície uniforme, firme, simples e não porosa (SCHONS, 2015). O modelo é baseado nas seguintes suposições características (Atkins, 1994; Cooney, 1999): ocorre apenas adsorção em monocamadas, ou seja, cada sítio pode apenas abrigar uma molécula; a adsorção é localizada, as moléculas têm localização bem definida e são adsorvidas em um número fixo de sítios; a força de ligação gerada entre a superfície e as moléculas de adsorvato (energia de adsorção) é igual para todos os sítios; não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (Atkins, 1994; Cooney, 1999).

Esse modelo se baseia no movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas vão sendo adsorvidas, ocorre uma distribuição uniforme, onde se forma uma monocamada que recobre toda a superfície sólida (SCHONS, 2015). Nessas configurações, o número total de sítios representa o máximo de moléculas que podem atuar diretamente na superfície sólida, e todos esses sítios possuem áreas iguais que fornecem informações sobre o formato do arranjo, sob o qual as moléculas foram adsorvidas na superfície (ROSEN, 1989 *apud* LIMA, 2015).

Esse tipo de isoterma deriva de considerações cinéticas, definidas no equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção aos sítios superficiais. A taxa de adsorção, conhecida por K_{ads} , é proporcional à concentração final de tensoativos na solução (C_e) e à fração de sítios superficiais não ocupados por tensoativos. A taxa de dessorção de tensoativo, K_{des} , é proporcional à fração de sítios superficiais ocupados por tensoativos, conhecido por θ (q/q_m), que, no equilíbrio, é dado pela Equação 2 (ROBERTO, 2010; LIMA, 2015):

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_{des}}{k_{ads}} C_e \quad (2)$$

A capacidade de adsorção, neste caso, é dada por q_m , e a constante de equilíbrio é dada pela Equação 3:

$$k_l = \frac{k_{des}}{k_{ads}} \quad (3)$$

Então a isoterma de Langmuir se arranja por meio da Equação 4:

$$q = \frac{Q_m \cdot k_l \cdot C_e}{1 + Q_m \cdot k_l \cdot C_e} \quad (4)$$

Em que k_l é a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada; Q_m é uma constante relacionada a energia de adsorção; C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio e q é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente (SCHONS, 2015).

A equação, após linearizada, pode ser escrita por meio da Equação 5:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{Q_m \cdot k_l} + \frac{1}{k_l} C_e \quad (5)$$

Para que Q_m e k_l sejam determinados, faz-se um diagrama C_e/q versus C_e . Nesse diagrama, a partir do coeficiente angular ($1/k_l$) e da interseção da reta com o eixo das coordenadas, ($1/k_l \cdot Q_m$), Q_m e k_l são definidos (LIMA, 2015).

2.3.4.2. Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução, havendo uma distribuição logarítmica de sítios ativos. O modelo admite adsorção em multicamadas. É, frequentemente, a melhor representação teórica para os dados obtidos experimentalmente para adsorção em fase líquida, dada pela Equação 6 (Treybal, 1980):

$$q = K C_e^{1/n} \quad (6)$$

Em que q é a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente, C_e é a concentração final do soluto na solução (concentração de equilíbrio), K e n são constantes, n é, geralmente, maior que 1. Na forma linear, a equação pode ser descrita na forma da Equação 7:

$$\ln(q) = \ln(K) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (7)$$

Com o diagrama de $\ln(q)$ versus $\ln(C_e)$, pode-se determinar os valores de n e K a partir do coeficiente angular ($1/n$) e da interseção da reta com o eixo das coordenadas $\ln(K)$.

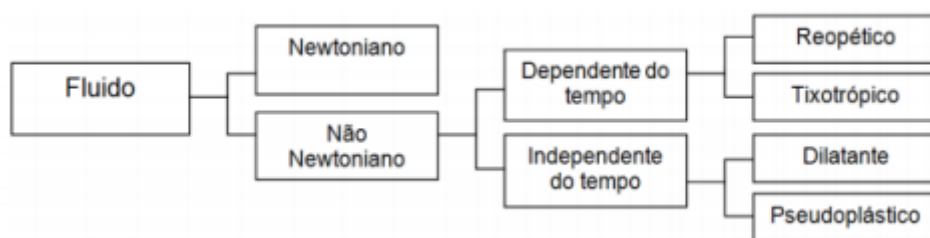
2.4. Propriedades reológicas

2.4.1. Viscosidade

A viscosidade de um líquido mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo de diferentes partes desse líquido, ou seja, mede a resistência de um líquido em escoar e não possui relação direta com sua massa específica (relação entre massa/volume) (MINATTI, 2014).

De acordo com o comportamento reológico de um líquido, os fluidos podem ser caracterizados como fluidos newtonianos ou fluidos não-newtonianos. A Figura 4 ilustra essa classificação.

Figura 4. Classificação reológica dos fluidos.



Fonte: Adamante e Minatti, 2012.

Se o gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento à temperatura e pressão constantes for linear, a viscosidade será constante e igual ao coeficiente angular da reta, sendo denominados líquidos newtonianos (MINATTI, 2014).

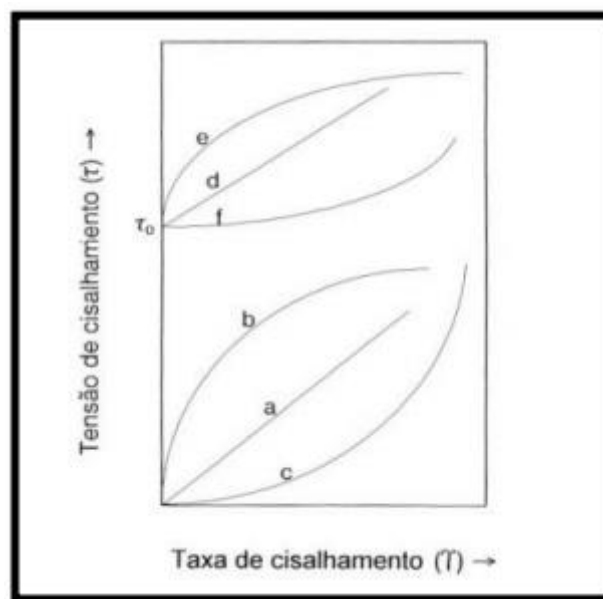
Um fluido newtoniano é um fluido cuja viscosidade é constante para diferentes taxas de cisalhamento, e não variam com o tempo. A constante de proporcionalidade é a viscosidade. Logo, a tensão é diretamente proporcional à taxa de deformação.

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, sendo estas, substâncias que apresentam um aumento de viscosidade aparente com a tensão de cisalhamento (ADAMANTE e MINATTI, 2012), e fluidos pseudoplásticos. Estes últimos são assim classificados quando independentemente do tempo de força aplicada este abaixa sua viscosidade e, quando tal força cessa, causa deformação e o fluido volta a ter o valor de sua viscosidade inicial (BOBBIO, 1992).

Muitas soluções e dispersões apresentam desvio deste comportamento e são denominadas de sistemas não-newtonianos. As principais causas do fluxo não-newtoniano em sistemas coloidais são a formação de uma estrutura organizada através do sistema e a orientação de partículas assimétricas na direção do fluxo provocadas pelo gradiente de velocidade (HOTZA, 1997).

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

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



Fonte: AMORIM, 2007

2.4.2 Força gel

A força gel, como parâmetro de natureza reológica, indica o grau de gelificação devido à interação elétrica entre as partículas dispersas. A força gel inicial mede a resistência inicial para dar fluxo ao fluido. Já a final mede a resistência do fluido para reiniciar seu fluxo após este ficar certo tempo em repouso (CAENN *et al.*, 2014). A diferença entre essas medidas iniciais e finais indica o grau de tixotropia do fluido.

O fluido de perfuração é projetado para gelificar gradativamente quando não há cisalhamento aplicado sobre ele. Tal propriedade recebe o nome de tixotropia, a qual é definida como um decréscimo contínuo da viscosidade com o tempo quando um escoamento é aplicado a uma amostra que tenha estado previamente em repouso e a subsequente recuperação da viscosidade no tempo quando o escoamento é descontinuado.

De forma sucinta, a força gel é a diferença entre a resistência inicial para o fluido escoar e a resistência final para o fluido reiniciar o escoamento, após um período em repouso.

2.5. Fluidos de perfuração

O Instituto Americano de Petróleo (API) considera fluido de perfuração qualquer fluido circulante capaz de dar viabilidade ao processo de perfuração. Segundo Thomas (2001), são considerados fluidos de perfuração misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, gases. Por isso, devido ao estado físico de seus componentes, podem se apresentar nos aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, garantindo que a perfuração do poço ocorra de maneira rápida e segura.

2.5.1. Funções do Fluido de Perfuração

Os fluidos de perfuração podem desempenhar diversas funções, dentre as quais podemos citar:

- Resfriamento e lubrificação da broca;
- Manutenção da estabilidade do poço;
- Remoção dos resíduos formados durante a perfuração e o transporte destes para a superfície;
- Garantia de uma adequada avaliação da formação geológica;

- Controle das pressões de formação;
- Controle da corrosão;
- Diminuição dos danos no reservatório;
- Diminuição dos impactos ambientais.

2.5.2. Classificação dos Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração são comumente classificados de acordo com o componente principal que constitui a fase contínua do fluido, ou seja, aquela de maior relevância que forma a fase dispersante do fluido de perfuração (THOMAS, 2001). Seguindo este critério, os fluidos de perfuração são classificados em fluido à base de água, de óleo e de ar.

2.5.2.1. Fluidos à Base de Água

A definição e classificação de um fluido à base de água consideram, principalmente, a natureza da água e os aditivos químicos empregados no preparo do fluido. A proporção entre os componentes básicos e as interações entre eles provoca sensíveis modificações nas propriedades físicas e químicas do fluido. Por consequência, a composição é o principal fator a considerar no controle das propriedades destes fluidos (MACHADO, 2002).

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. Segundo Thomas (2001), a composição e a interação de cada componente na água são responsáveis pelas propriedades químicas e físicas do fluido. Sendo assim, são considerados a natureza da água e os aditivos a serem empregados para a correta formulação do fluido de perfuração.

2.5.2.2. Fluidos à Base de Óleo

Os fluidos à base de óleo possuem a fase contínua constituída por hidrocarbonetos líquidos. A fase descontínua é formada por gotículas de água. 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 possuem duas subdivisões: os verdadeiros fluidos à base de óleo e as emulsões inversas. Este primeiro contém água em concentração volumétrica a 5%, asfalto oxidado, ácidos orgânicos, álcalis, agentes de estabilização, óleo diesel ou óleo mineral não tóxico. Já as emulsões inversas podem conter até 50% em volume de água, que é dispersa em óleo por meio de um emulsificante especial. Estes agentes emulsificantes são os tensoativos e são adicionados às emulsões para aumentar a sua estabilidade cinética tornando-as razoavelmente estáveis e homogêneas, facilitando a dispersão dos cascalhos.

Devido ao alto custo inicial e grau de poluição, os fluidos à base de óleo são empregados com menor frequência do que os fluidos à base de água. Porém, nos últimos anos, muitos progressos têm sido alcançados com relação à pesquisa de novos sistemas à base de óleo, como óleos minerais e sintéticos, menos poluentes que o óleo diesel (THOMAS, 2001).

2.5.2.3. Fluidos à Base de Ar

O fluido de perfuração é dito à base de ar quando o ar ou o gás é utilizado como fluido circulante. 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 e em regiões com escassez de água ou regiões glaciais com camadas espessas de gelo (SILVA, 2003).

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 produzem elevadas quantidades de água ou contenham hidrocarbonetos.

2.5.2.4. Fluidos Sintéticos

Os fluidos sintéticos podem ser definidos como fluidos cuja fase contínua é um líquido sintético. Estes podem desempenhar as mesmas funções dos fluidos à base de óleo, bem como, serem utilizados em situações nas quais os fluidos à base de água sofrem limitações. Os fluidos sintéticos são menos tóxicos que os fluidos de base oleosa, mas possuem a desvantagem de um alto custo, o que causa sua inviabilidade de uso (BURKE

e VEIL, 1995). Contudo, são biodegradáveis, ou seja, não necessitam de tratamento para descarte (GROWCOCK *et al.*, 1994).

2.6. Modificação Superficial

As argilas hidrofílicas, quando utilizadas em fluidos de perfuração à base de óleo, perdem sua capacidade de inchamento, em outras palavras, a capacidade do fluido de se tornar viscosificante diminui. Os viscosificantes são aditivos usados com o objetivo de elevar a viscosidade do fluido, garantindo o carreamento de detritos gerados pela perfuração, além de conferir uma melhor limpeza do poço. Sendo assim, a modificação superficial faz-se necessária por meio 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 ter propriedades hidrofóbicas (SILVA, 2008).

Capítulo III
Materiais e Métodos

3. Materiais e métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados para os experimentos realizados, bem como a metodologia empregada para obtenção dos resultados, conforme ZHUANG et al., 2017.

3.1. Materiais

3.1.1. Atapulgita

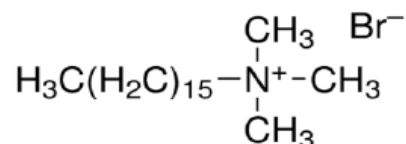
O tipo de argila utilizada no estudo foi a atapulgita proveniente do estado do Piauí.

3.1.2. Solução de tensoativo

3.1.2.1. Brometo de hexadeciltrimetilamônio

Utilizou-se, para tal estudo, o tensoativo CTAB na concentração de 27,5 g/L de fórmula $C_{19}H_{42}NBr$, cuja estrutura molecular está presente na Figura 6.

Figura 6. Estrutura molecular do CTAB.



Fonte: addexbio.com

3.1.3. Óleo para preparação do fluido de perfuração

3.1.3.1. n-parafina

O hidrocarboneto n-parafina foi fornecido pela Petrobras e utilizado no preparo do fluido de perfuração.

3.2. Métodos

3.2.1. Curva de calibração

Para obtenção da curva de calibração do tensoativo em estudo, preparou-se uma solução de concentração 0,1 g/L e posteriormente diluído em concentrações menores de

0,09; 0,08; 0,07; 0,06; 0,05; 0,04; 0,03; 0,02 e 0,01 g/L. Diante dos resultados de absorvância (obtidos por meio do espectrofotômetro), gerou-se um gráfico da concentração (g/L) *versus* absorvância.

3.2.2. Preparo das amostras de atapulgita

A argila atapulgita em estudo passou por um processo de padronização do tamanho de suas partículas, para isto, foi realizado o peneiramento com uma peneira de 200 mesh.

3.2.3. Preparo das soluções de tensoativo e ensaios de adsorção

O tensoativo em uso foi preparado utilizando como fase aquosa água destilada. Os ensaios de adsorção foram realizados em uma mesa agitadora de duas formas (utilizando o volume de tensoativo fixo de 80 mL): primeiramente, variou-se a massa de adsorvente, e posteriormente variou-se o tempo com objetivo de verificar o tempo de equilíbrio. Para todos estes ensaios, foram utilizados erlenmeyers de 250 mL.

3.2.3.1. Ensaios em banho finito

De início os ensaios foram feitos variando a massa do adsorvente. Foram utilizadas as massas de 0,5 g; 1 g; 5 g; 10 g; 15 g e 20 g, em tempo fixo de 1 hora. A Figura 7 mostra os erlenmeyers com as massas de atapulgita identificadas.

Figura 7. Massas de atapulgita identificadas para ensaio em banho-finito.



Pelos resultados apresentados da etapa anterior, fixou-se a massa de atapulgita onde a adsorção passou a ser constante, variando o tempo de contato entre a argila e o tensoativo, também sob agitação constante (200 rpm). Para esta etapa, utilizou-se os tempos de 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos.

3.2.4. Retirada do sobrenadante

Após a agitação na mesa agitadora, as amostras ficaram em repouso por 24 horas. Em seguida, os sobrenadantes foram coletados e submetidos à centrifugação, com o objetivo de sedimentação de partículas da argila ainda presentes em solução.

3.2.5. Análises de adsorção

Por meio do aparelho espectrofotômetro (Marca Analytikjena/ Modelo Supecord 210 plus) foi possível realizar as medidas de absorvância das amostras de sobrenadante. Os dados da curva de calibração referente ao gráfico concentração de tensoativo (g/L) *versus* absorvância geraram uma equação da reta que tornou possível a obtenção das concentrações de tensoativo no sobrenadante, gerando com isso as curvas de adsorção.

3.2.6. Organofilização da atapulgita

Para este processo, foram preparadas amostras de atapulgita com a massa definida do item 3.2.3.1, para um volume fixo de 80 mL de tensoativo catiônico do tipo CTAB. Estas amostras foram colocadas na mesa agitadora sob agitação constante de 200 rpm durante duas horas. Posteriormente, foram filtradas em um filtro de papel comum por 24 h para que a argila ficasse retida. Em seguida, a argila foi colocada em estufa a uma temperatura de 60 °C durante 24 h. Após isto, a argila já organofilizada foi macerada e utilizada no preparo do fluido de perfuração.

3.2.7. Análise de Fluorescência de raios X – FRX

A argila atapulgita in natura e a argila organofílica obtida foram submetidas à análise por espectrômetro de fluorescência de raios X que determinou, semi quantitativamente, os elementos presentes, na forma de óxidos. Isso ocorreu através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos raios X

fluorescentes emitidos por cada um dos elementos químicos presentes na amostra. As análises de fluorescência de raios X foram realizadas no Laboratório NUPPRAR, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

3.2.8. Confeção das pastilhas de atapulgita

Foram preparadas pastilhas com a atapulgita com o objetivo de diminuir as imperfeições da superfície e facilitar as medidas de ângulo de contato. Dois tipos de pastilhas foram confeccionados: o primeiro tipo foi feito com a atapulgita in natura (sem modificação, após o seu processo de peneiramento); o outro tipo foi confeccionado com a argila organofilizada. Ambas foram feitas com o auxílio de uma prensa hidráulica da marca Schulz, submetidas a uma pressão de 6 toneladas. Foi utilizada uma massa de aproximadamente 1,6 gramas para a confecção de cada pastilha.

3.2.9. Medidas de ângulo de contato

O ângulo de contato é a medida entre a interface sólido/líquido e a interface sólido/gás. Estas medidas foram realizadas no equipamento goniômetro (Marca Krüss, modelo DSA100), mostrado na Figura 8.

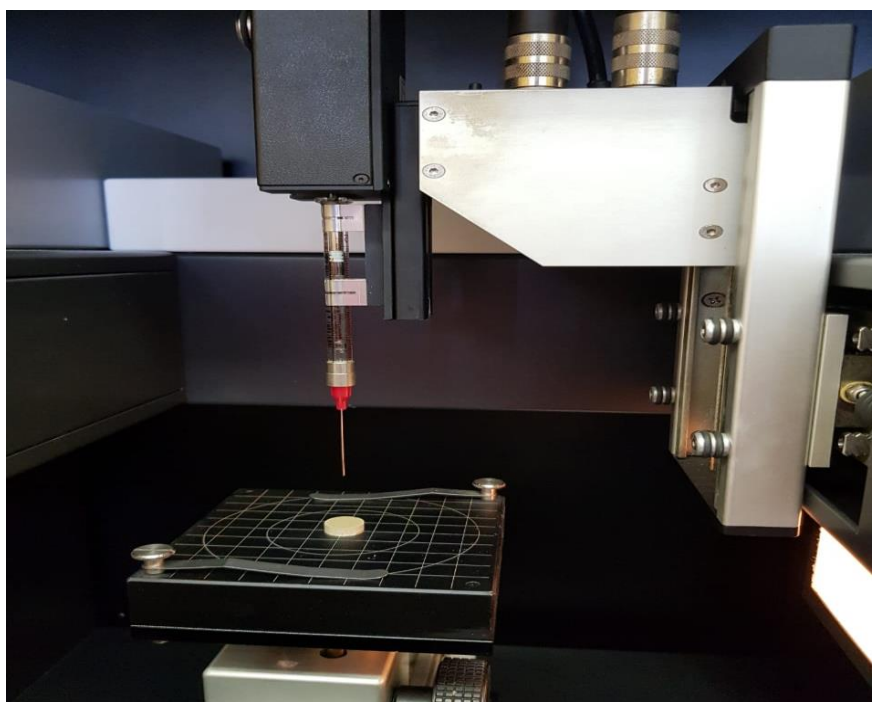
Figura 8. Goniômetro Krüss, Modelo DSA100.



Fonte: Autor, 2018.

Este equipamento efetua as medidas de ângulo de contato por meio de um software de análise de imagem. O procedimento feito foi colocar as pastilhas em posição horizontal e ajustar o equipamento manualmente de forma que o fluido utilizado, no caso água destilada, fosse gotejado sobre a superfície por meio de uma seringa. A Figura 9 mostra o equipamento pronto para realizar a medida de ângulo de contato.

Figura 9. Goniômetro já com a pastilha posicionada e seringa para gotejamento do fluido sobre sua superfície.



Fonte: Autor, 2018.

3.2.10. Preparação do fluido de perfuração à base de óleo

Para a preparação do fluido de perfuração à base de óleo foram utilizados 400 mL do óleo n-parafina e uma massa de 12 gramas da argila atapulgita modificada. Colocou-se o óleo no agitador mecânico *Hamilton Beach* (como mostrado na Figura 10), e, sob agitação constante do óleo, adicionou-se o viscosificante, permanecendo sob agitação por 20 minutos. Nestas mesmas condições, um outro fluido foi preparado, porém desta vez utilizou-se uma argila organofílica comercial, seguindo o mesmo procedimento, apenas para efeito comparativo. Em seguida, os fluidos foram colocados em repouso por 24 horas. Logo após isto, os fluidos foram agitados por 10 minutos e caracterizados

reologicamente. Posteriormente, foram envelhecidos, onde para isto utilizou-se células para armazenamento dos fluidos, colocando-as em uma estufa do tipo *Roller Oven* durante um período de 16 horas a uma temperatura de 160 °F, equivalente a aproximadamente 71 °C. O fluido em estufa, submetido à rotação, simula a circulação do fluido no poço. Os dois fluidos preparados foram submetidos ao mesmo procedimento.

Figura 10. Agitador mecânico Hamilton Beach.



Fonte: Autor, 2018.

A etapa seguinte foi a medição das propriedades reológicas destes. Para os fluidos que foram submetidos à estufa, esperou-se um tempo aproximado de 2 horas, com as células mergulhadas em água, para que os mesmos ficassem em temperatura ambiente.

3.2.11. Determinação da reologia do fluido

Para a caracterização reológica dos fluidos de perfuração à base de óleo foi utilizado um viscosímetro da marca *Ofite*, modelo 800 como mostrado na Figura 11. Os parâmetros reológicos são obtidos de acordo com a rotação da amostra em diferentes velocidades. Sendo assim, tornou-se possível obter a viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP) e o limite de escoamento (LE) com as leituras em 600 e 300 rpm, além da medida de força gel.

Figura 11. Viscosímetro Ofite, modelo 800.



Fonte: Autor, 2018.

O procedimento foi realizado colocando a amostra do fluido de forma que o copo fique preenchido até a indicação interna. O equipamento foi ligado com a chave indicadora na posição L600 e esperou-se a estabilização do valor para poder fazer sua anotação. O mesmo procedimento foi feito na posição L300. A Figura 12 ilustra a chave seletora do equipamento.

Figura 12. Chave seletora do Viscosímetro.



Fonte: Autor, 2018.

Segundo o API, para o cálculo da viscosidade aparente, viscosidade plástica, limite de escoamento e força gel são utilizadas as Equações 8, 9, 10 e 11:

$$VA \text{ (cP)} = L600/2 \quad (8)$$

$$VP \text{ (cP)} = L600 - L300 \quad (9)$$

$$LE \text{ (lbf/100 ft}^2\text{)} = L300 - VP \quad (10)$$

$$\text{Força gel (lbf/100 ft}^2\text{)} = GF - GI \quad (11)$$

A força gel inicial (GI) é medida com o fluido a 600 rpm durante um minuto, desligando o equipamento durante 10 segundos e, após isso, coloca na chave seletora na posição “gel”, lendo a maior deflexão do indicador. Para medida da força gel final (GF), o fluido também é submetido a uma rotação de 600 rpm durante um minuto, deixando-o em repouso por 5 minutos. Após isso, coloca a chave seletora na posição “gel”, lendo também a maior deflexão do indicador.

Capítulo IV
Resultados e Discussão

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo estão presentes os principais resultados obtidos após o processo de modificação superficial da atapulgita.

4.1. Ensaios de adsorção em banho finito

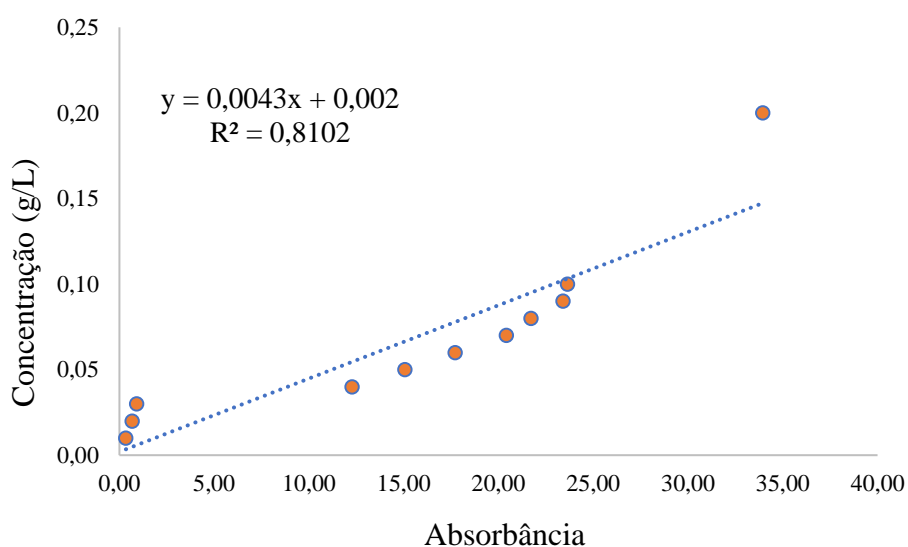
Para o estudo de modificação da argila atapulgita foram analisados os gráficos das isotermas, obtendo-se o modelo de adsorção pelo método de banho finito. Também foram analisados os tempos de equilíbrio, o ângulo de contato das pastilhas, análise de FRX e a análise reológica dos fluidos de perfuração.

4.1.1. Isotermas de adsorção

O contato entre uma quantidade de adsorvente (argila atapulgita) e uma solução contendo adsorvato (tensoativo catiônico) provoca adsorção até que o equilíbrio seja atingido. Os dados obtidos com o experimento estão expressos na forma de isotermas de adsorção.

A Figura 13 mostra o gráfico da absorbância em função da concentração (g/L) da solução de tensoativo para a obtenção da curva de calibração.

Figura 13. Curva de calibração para o tensoativo catiônico CTAB.



Diante das medidas de absorvância geradas pelas amostras coletadas dos sobrenadantes e de posse da equação da reta gerada pela curva de calibração, foi possível calcular a capacidade de adsorção (q) e construir as isotermas. C_e indica a concentração de tensoativo na solução. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

O volume de solução utilizado foi de 80 mL e a concentração inicial de tensoativo (C_0) de 0,0275 g/mL.

Tabela 2. Valores obtidos para geração de isotermas de adsorção.

Massa adsorvente (g)	Absorvância	C_e (g/l)	C_e (g/ml)	q (g tensoativo/ g rocha)	q (mg tensoativo/ g rocha)
0,5	28,1600	0,12308800	0,0001231	4,3803	4380,31
1	28,9210	0,12636030	0,0001264	2,1899	2189,89
5	27,7460	0,12130780	0,0001213	0,4381	438,06
10	26,5380	0,11611340	0,0001161	0,2191	219,07
15	27,1805	0,11887615	0,0001189	0,1460	146,03
20	28,7415	0,12558845	0,0001256	0,1095	109,50

Fonte: Autor, 2018.

O cálculo do valor de C_e (g/L) foi obtido de acordo com a Equação 12 da curva de calibração:

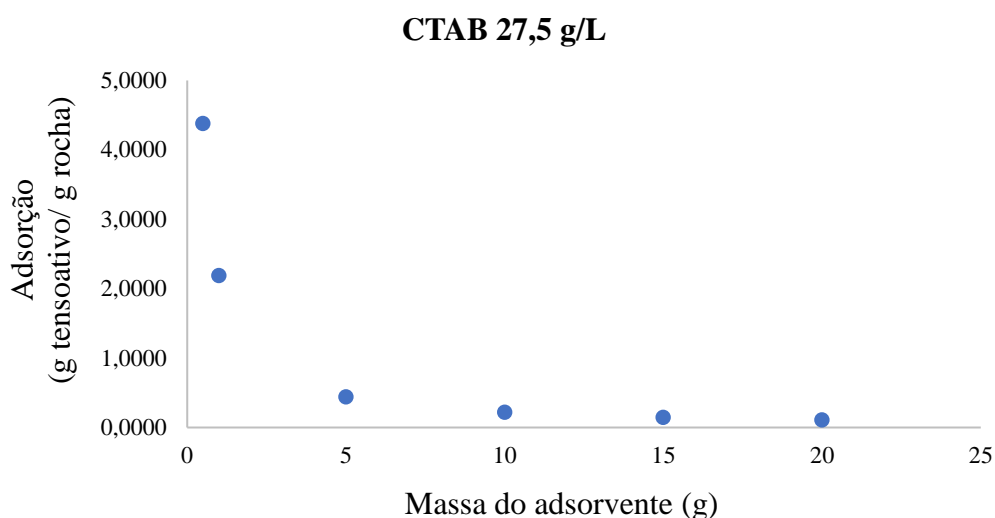
$$C_e = 0,0043 * (Absorvância) + 0,002 \quad (12)$$

O cálculo do valor de q (g tensoativo/g rocha) foi obtido de acordo com a Equação 13:

$$q = \frac{80 \text{ ml} * \left(0,0275 \frac{\text{g}}{\text{ml}} - C_e \frac{\text{g}}{\text{ml}}\right)}{m \text{ (g)}} \quad (13)$$

Com estes dados obtidos, gerou-se uma curva de adsorção para o tensoativo utilizado (CTAB 27,5 g/L). A Figura 14 expressa a adsorção em função da massa do adsorvente.

Figura 14. Adsorção (g tensoativo/g rocha) versus massa do adsorvente (g).



Fonte: Autor, 2018.

Diante dos resultados observados na Figura 11, o processo de adsorção em que se variou a massa do adsorvente apresentou mudança significativa até o valor de 10 gramas. A partir deste, tornou-se praticamente constante.

Com todos esses dados, as isotermas de adsorção puderam ser geradas, de acordo com os modelos de Freundlich e Langmuir. As Tabelas 3 e 4 apresentam os parâmetros obtidos para o Modelo de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

Tabela 3. Parâmetros obtidos para o Modelo de Langmuir

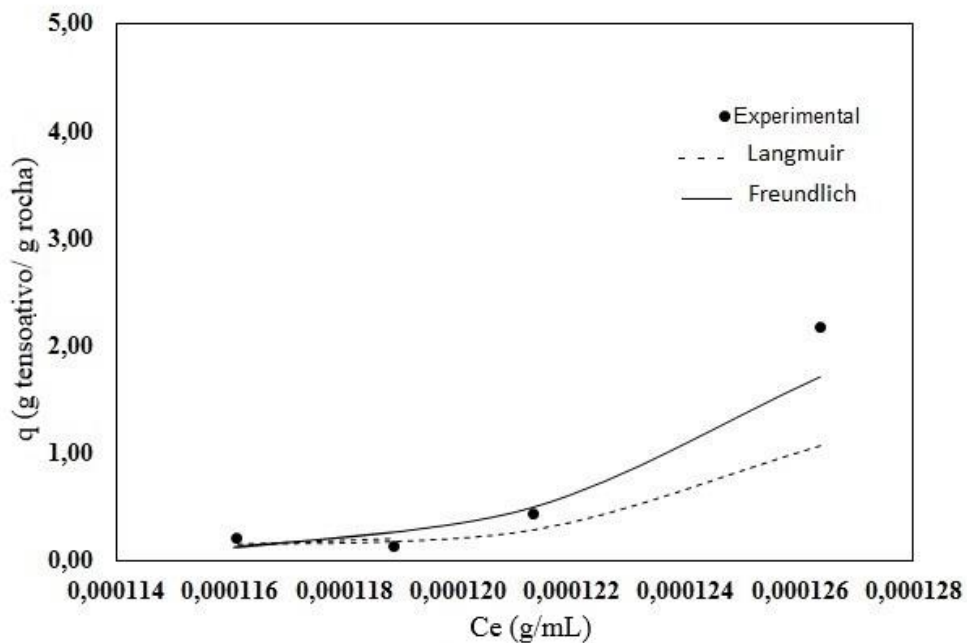
LANGMUIR	
Ce/q	q Langmuir
0,0000281	0,3942529
0,0000577	1,06669749
0,0002769	0,29048262
0,0005300	0,16012156
0,0008140	0,21168125
0,0011470	0,76504127
Coef angular:	-59,208
Coef linear:	0,0076
qm:	-0,0168896
KL:	-7790,5263
R²	0,8586

Tabela 4. Parâmetros obtidos para o Modelo de Freundlich.

FREUNDLICH	
ln Ce	q Freundlich
-9,002611011	0,772323911
-8,976373208	1,714363440
-9,017179441	0,496039171
-9,060943258	0,131187647
-9,037428363	0,268075832
-8,982500267	1,423095449
Coef angular:	30,391
Coef linear:	273,34
Kf:	5,1292E+118
n:	0,032904478
R²	0,9998

A Figura 15 apresenta as isotermas obtidas.

Figura 15. Isotermas de Adsorção



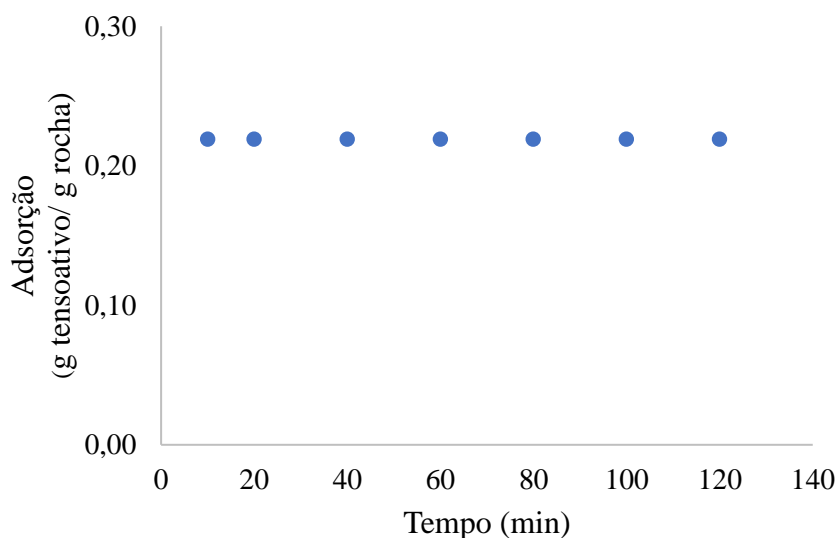
Fonte: Autor, 2018.

De acordo com o coeficiente de correlação (R^2) de ambos os modelos, o que mais se aproxima do valor unitário é o Modelo de Freundlich. Esta isoterma busca estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Este é o modelo que admite adsorção em multicamadas.

4.1.2. Tempo de equilíbrio

Através do processo de adsorção realizado com a massa fixada (10 gramas) variando-se o tempo de contato entre o adsorvente (argila) e o adsorvato (tensoativo) tornou possível observar que o tempo de contato não influenciou no processo de adsorção. Os resultados obtidos estão expressos na Figura 16.

Figura 16. Adsorção (g tensoativo/g rocha) versus tempo de contato (minuto).



Fonte: Autor, 2018.

4.1.3. Medidas de Ângulo de contato

Para analisar a molhabilidade da argila foram realizadas medidas de ângulo de contato em pastilhas feitas com a atapulgita *in natura* e com a atapulgita organofilizada, após todo o processo para assim obtê-la. O fluido utilizado para os testes foi água destilada. Para as pastilhas preparadas com a atapulgita *in natura*, não foi possível medir o ângulo de contato, visto que as mesmas apresentaram alta molhabilidade à água, não dando tempo para o goniômetro fazer as medidas.

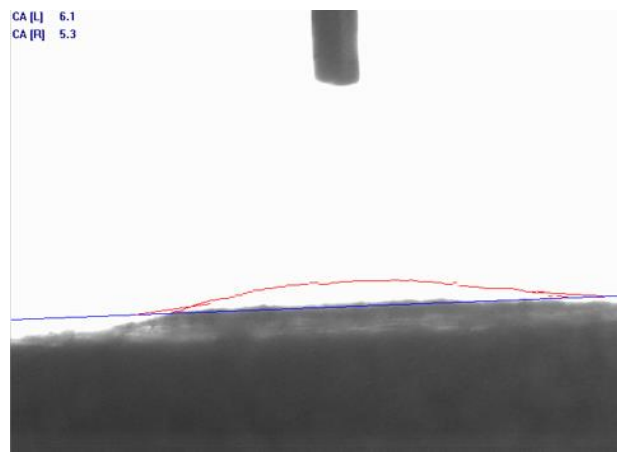
Para a atapulgita organofilizada, os resultados obtidos foram satisfatórios, mostrando que o fluido não se adsorveu completamente à superfície da pastilha, garantindo sua característica mais hidrofóbica. A Tabela 5 apresenta os resultados para as pastilhas de atapulgita organofilizada.

Tabela 5. Ângulos de contato para as pastilhas feitas com atapulgita organofilizada

Pastilhas	Ângulo de contato (θ)
1	53,6
2	52,8
3	52,9

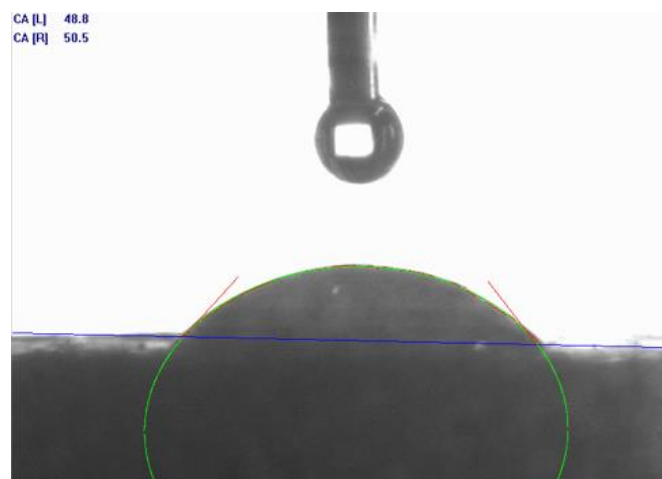
As Figuras 17 e 18 ilustram a diferença de imagem projetada dos ângulos formados na atapulgita *in natura* e na atapulgita organofilizada, respectivamente.

Figura 17. Software de análise de imagem mostrando a formação do ângulo de contato para a atapulgita *in natura*.



Fonte: Autor, 2018.

Figura 18. Software de análise de imagem mostrando a formação do ângulo de contato para a atapulgita organofilizada.



Fonte: Autor, 2018.

4.1.4. Fluorescência de raios X – FRX

A Tabela 6 apresenta as composições químicas da argila in natura e da atapulgita organofilizada.

Tabela 6. FRX das argilas ativada e in natura.

Elementos	Atapulgita <i>In natura</i>	Atapulgita Organofilizada
% SiO ₂	63,3711	60,5263
% Al ₂ O ₃	13,4537	12,7272
% Fe ₂ O ₃	11,3183	11,2342
% MgO	7,3785	5,2017
% K ₂ O	2,2931	4,2065
% Br	-	4,0941
% TiO ₂	1,2637	1,3487
% MnO	0,3363	0,3251
% CaO	0,2787	0,0634
% SO ₃	0,1089	0,0281
% BaO	0,0873	0,0674
% Na ₂ O	0,0558	0,1025
% P ₂ O ₅	0,0546	0,0554

Analisando os resultados da Tabela 6, observa-se a presença de bromo na atapulgita organofilizada. Isso ocorreu, possivelmente, devido à adsorção do bromo presente no tensoativo CTAB. Onde o bromo, mesmo dissociado da molécula do tensoativo em solução, se adsorveu em algum sítio positivo na superfície da argila.

4.1.5 Análise Reológica

A análise reológica foi feita mediante o uso do viscosímetro anteriormente citado. A Tabela 7 apresenta os valores de viscosidade plástica (VP), viscosidade aparente (VA), limite de escoamento (LE) e força gel para os fluidos antes do processo de envelhecimento.

Tabela 7. Resultados reológicos para os fluidos preparados com argila organofílica comercial e atapulgita organofilizada antes do processo de envelhecimento.

	Argila organofílica comercial	Atapulgita organofilizada
VA (cP)	3,5	5
VP (cP)	3,5	3
LE (lbf/100 ft²)	0	4
FG (lbf/100 ft²)	1	0

Fonte: Autor, 2018.

Analisando a Tabela 7, observa-se que o fluido preparado com a atapulgita organofilizada apresenta quase todas as propriedades reológicas próximas as do fluido preparado com a argila organofílica comercial. No entanto, não é tixotrópico.

A Tabela 8 apresenta os valores de viscosidade plástica (VP), viscosidade aparente (VA), limite de escoamento (LE) e força gel para os fluidos após o processo de envelhecimento.

Tabela 8. Resultados reológicos para os fluidos preparados com argila organofílica comercial e atapulgita organofilizada após o processo de envelhecimento.

	Argila organofílica comercial	Atapulgita organofilizada
VA (cP)	3,5	5
VP (cP)	3,5	3
LE (lbf/100 ft²)	0	4
FG (lbf/100 ft²)	0	0

Fonte: Autor, 2018.

Com o envelhecimento dos fluidos (Tabela 8), observa-se que não houve alteração na reologia dos fluidos, com exceção para a força gel do fluido com a argila organofilizada comercial que também se apresentou nula. Esses resultados mostram a eficiência na organofilização da atapulgita, visto que essa apresentou propriedades reológicas semelhantes às da argila organofilizada comercial.

·

Capítulo V
Conclusões e Recomendações

5. Conclusões e recomendações

5.1. Conclusões

- ✓ As isotermas de adsorção apontaram como característica o modelo de adsorção de Freundlich, admitindo que a adsorção do CTAB na atapulgita ocorre em multicamadas.
- ✓ O tempo de equilíbrio mostrou um grau de adsorção constante durante todo o tempo em que foi submetido ao processo de agitação, de forma que a adsorção em estudo admitiu não ter dependência com o tempo de contato estudado.
- ✓ Com relação ao ângulo de contato, os resultados obtidos foram satisfatórios, mostrando que a água não se espalhou completamente sobre a superfície da atapulgita, reiterando sua característica hidrofóbica pós-tratamento.
- ✓ Embora o grau de gelificação não atenda às normas especificadas, o processo de modificação superficial da atapulgita apresenta-se como uma alternativa aceitável em sua utilização como fluido de perfuração à base de óleo, após todo o processo de organofilização.

5.2. Recomendações

Com o objetivo de aprimoramento dos resultados obtidos neste projeto, a adoção das medidas a seguir são sugestões para um aprofundamento no estudo das propriedades reológicas dos fluidos de perfuração.

- Estudo com diferentes misturas de argilas e diferentes tipos de tensoativos;
- Estudo por outro método de adsorção existente para a organofilização da argila;
- Possível mistura de tensoativos para atender à necessidade do fluido de perfuração.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

ADAMANTE, D; MINOSSO N. **Avaliação da Viscosidade de carragenas comerciais**, Paraná, 2012.

ADDEXBIO.COM – Innovative Tools that Drive Biological and Pharmaceutical Research.

ATKINS, P. W. Physical chemistry, 5ª Edição, Oxford University Press, cap. 28, p. 961 – 1006, 1994.

AZEVEDO, D. C. S. Estudo cinético e termodinâmico da adsorção para o sistema etanol-água sobre zeólita, Dissertação de mestrado, PPGEQ, UFSCar, São Carlos, SP, 1993.

BALTAR, C.; BENVINDO A.; BALTAR L.; OLIVEIRA C.; BEZERRA F. Influence of morphology and surface charge on the suitability of palygorskite as drilling fluid. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3-4, p. 597-600, 2009. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131708000938>

BOBBIO, P. A., & Bobbio, F. Q. **Introdução à Química de Alimentos (2th ed.)**. São Paulo: Varela, 1992.

Brunauer S, Deming LS, Teller E. On a theory of Van der Waals adsorption of gases. J Am Chem Soc. 1940.

BURKE, C. J.; VEIL, J. A. Synthentic – Based Drilling Fluids Have Many Environmental Pluses, Oil & Gás Journal, 1995.

CAENN, R.; DARLEY, H.C.H; GRAY, G.R. Fluidos de Perfuração e completação: composição e propriedades. Tradução da 6ª edição. 1.ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

CURBELO, F. D. S. *Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos*. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN, 2006.

COONEY, D. O. Adsorption design for wastewater treatment. USA: Lewis Publishers, 1999.

DALTIN, D., *Tensoativos: Química, Propriedades e aplicações*, 2011.

DÚMET-MONTOYA, Habib S. Tese de Doutorado. **Learning**, p. 14-15, 2009.

FERREIRA, Heber Sivini. Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos, 2009.

FULVIO, P. F. Synthesis and characterization of ordered mesoporous inorganic nanocomposite materials. Ohio, p. 210. 2009. Doctoral Thesis.

GOMES, D. A. A. *Aplicação de Microemulsões na Solubilização de Frações Pesadas de Petróleo*. 80 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2009 a.

GROWCOCK, F. B.; ANDREWS, S. L.; FREDERICK, T. P. Physicochemical Properties of Synthetic Drilling Fluids Society of Petroleum Engineers and International Association of Drilling Contractors, paper IADC/SPE 27450, IADC/SPE Drilling Conference, Dallas, 1994.

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

LIMA, J. R. D. **Estudo da adsorção de tensoativo em rocha calcária para análise de molhabilidade**, 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Laboratório de Tecnologia de Tensoativos. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2015.

LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. *Drilling fluids optimization a practical field approach*. Penn Well Publishing Company. Tulsa, Oklahoma, 1986.

MACHADO, J. C. V., *Reologia e escoamento de fluidos*, Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MELTON, H. R. et al. Environmental aspects of the use and disposal of non aqueous drilling fluids associated with offshore oil & gas operations. **SPE International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production**, n. 342, 2004.

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: 30/10/2018

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

MURRAY, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. Elsevier -Applied Clay Science 17, 2000.

ROBERTO, E. C. Caracterização e aplicação de sistemas micerales e microemulsionados como inibidores de corrosão. 2010. 150 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN. 2010.

ROSA, A. J.; Carvalho, R. S.; Xavier, J. A. D. Engenharia de Reservatórios de Petróleo. Editora Interciência. Rio de Janeiro, RJ, 2006.

ROSEN, M. J. “Surfactants and superficial phenomena.” 2.ed. John Wiley & Sons, New York, 1989.

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

SCHEER, A. P. Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização do Processo de Adsorção para Avaliação da Separação de Misturas Líquidas. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2002.

SCHONS, E. **Fenômenos Interfaciais**. Disponível em <http://cetm_engminas.catalao.ufg.br/up/596/o/fen_int_5.pdf> Acesso em 28/10/2018.

SHAW, D. J. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies. Ed. Edgard Blucher Ltd. 1975.

SILVA, A. R. V; FERREIRA, H. C. Industriais, Reservas, Produção E Produtores / Fornecedores Nacionais E Internacionais. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 26-35, 2008.

SILVA, C. T. Desenvolvimento de fluido de perfuração à base de óleo vegetal. (Monografia) Departamento de Engenharia Química. Programa de Recursos Humanos ANP-14. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2003.

SING, K. S. W. E. A. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. With special reference to the determination of surface área and porosity. **Pure and Applied Chem. - IUPAC, Great Britain**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Editora Interciência, Rio de Janeiro, RJ, 2001.

Treybal, Robert E. Mass transfer operations. McGrall Hill, 3º Edition, 1980.

ZHUANG, Guanzheng et al. Comparative study on the structures and properties of organo-montmorillonite and organo-palygorskite in oil-based drilling fluids. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. 1.], v. 56, p. 248-257, 2017. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.017>>