

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Isabelle Albuquerque da Silva**

**INFLUÊNCIA DOS CARBONATOS DE LÍTIO, SÓDIO E POTÁSSIO ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) NA REOLOGIA DE ARGILAS ESMECTÍICAS DO ESTADO DA  
PARAÍBA PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE ÁGUA E BASE ORGÂNICA**

Campina Grande - PB  
2016

**Isabelle Albuquerque da Silva**

**INFLUÊNCIA DOS CARBONATOS DE LÍTIO, SÓDIO E POTÁSSIO ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) NA REOLOGIA DE ARGILAS ESMECTÍDICAS DO ESTADO DA  
PARAÍBA PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE ÁGUA E BASE ORGÂNICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

**Orientador:** Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

**Orientador:** Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande - PB  
2016

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG**

S586i Silva, Isabelle Albuquerque da.  
Influência dos carbonatos de lítio, sódio e potássio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) na reologia de argilas esmectíticas do estado da Paraíba para fluidos de perfuração base água e base orgânica / Isabelle Albuquerque da Silva. – Campina Grande, 2016.  
96 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –Universidade Federal de Campina Grande, Centro Ciências e Tecnologia, 2016.

"Orientação: Prof. Dr. Gelmires de Araujo Neves, Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira".

Referências.

1. Argilas Esmectíticas. 2. Carbonatos Alcalinos. 3. Organofilização. 4. Fluidos de Perfuração. I. Neves, Gelmires de Araujo. II. Ferreira, Heber Carlos. III. Título.

CDU 666.32(043)

## VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG (2011).
- Engenheira de Segurança do Trabalho pela Faculdade Anglo Americano (2013).
- Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG (2013).

ISABELLE ALBUQUERQUE DA SILVA

INFLUÊNCIA DOS CARBONATOS DE LÍCIO, SÓDIO E POTÁSSIO  
( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) NA REOLOGIA DE ARGILAS ESMECTÍDICAS DO  
ESTADO DA PARAÍBA PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE ÁGUA E BASE  
ORGÂNICA.

Tese apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de **Doutor em Ciência  
e Engenharia de Materiais**.

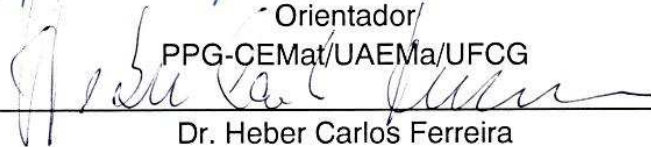
Aprovado em: 05/12/2016



Dr. Gelmires de Araújo Neves

Orientador

PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Heber Carlos Ferreira

Orientador

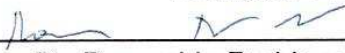
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Heber Sivini Ferreira

Examinador Externo

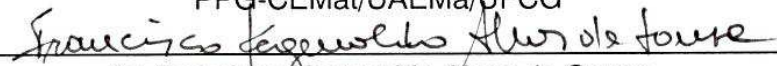
DEMat/UFPB



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Examinador Interno

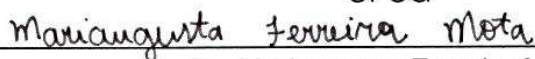
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Francisco Reginaldo Alves de Sousa

Examinador Externo

UFCG



Dr. Mariaugusta Ferreira Mota

Examinadora Externa

PNPD/UFCG

*“Não a nós, Senhor, não a nós, nenhuma glória para nós,  
mas sim ao Teu nome, por Teu amor e por Tua fidelidade!”  
Salmos 115:1*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, toda honra e glória pela conclusão deste trabalho e por tudo que tem feito, me conduzindo com Sua forte mão e sendo sempre o meu refúgio eterno.

Ao meu esposo Gustavo por fazer parte diretamente de cada etapa desse estudo, me apoiando, ajudando, incentivando, compreendendo, sempre com muito amor e paciência.

Aos meus pais, Isabel e Esdras, que nunca mediram esforços para que eu realizasse meus sonhos. Agradecimentos nunca serão suficientes para demonstrar a gratidão e o amor que sinto.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Gelmires e Prof. Dr. Heber pela oportunidade em realizar este trabalho, orientação, dedicação, valiosas contribuições e, principalmente pela compreensão que sempre demonstraram por todos esses anos de parceria.

Ao Prof. Dr. Kegenaldo pela imensurável contribuição durante todo estudo, sem as quais não seriam possíveis o alcançado sucesso deste trabalho. Qualquer palavra de agradecimento será insignificante diante de tamanha gratidão.

Ao Prof. Dr. Heber Sivini pelo apoio e proveitosas sugestões dadas que contribuíram imensamente para este trabalho.

Aos membros da Banca que contribuíram significativamente para o aprimoramento dos resultados do trabalho.

Ao aluno de IC Paulo Mendel por significativa ajuda experimental.

Aos amigos da Igreja Evangélica do Mirante, bem como, Dayanne e Aluska que além dos incentivos, oraram por mim.

Aos amigos do LTM, em especial, Ivna, Paula, Julliana Marques, Sileide, Ester, Wherlisson e Valmir, pela amizade e companheirismo.

As amigas Flávia, Danielle, Wilma e Mirtys que me estimularam a vencer os desafios.

Ao LTM e Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade da realização desse doutorado, em especial a Márcia, Lílian, Sr. Aloísio e André por toda a prestatividade.

Aos laboratórios envolvidos na caracterização das amostras pela disponibilidade de sua infraestrutura.

A CAPES pelo apoio financeiro.



## RESUMO

Os cátions sódio ( $\text{Na}^+$ ), lítio ( $\text{Li}^+$ ) e potássio ( $\text{K}^+$ ) encontram-se em primeiro lugar no plano de seletividade para a obtenção de argilas esmectíticas monocatiônicas a partir das policatiônicas, influenciando de forma específica o comportamento reológico dos fluidos de perfuração. Pretendemos com o desenvolvimento deste trabalho verificar a influência dos carbonatos alcalinos de lítio, sódio e potássio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) na reologia de argilas esmectíticas do estado da Paraíba visando o uso em fluidos de perfuração base água e base orgânica. Primeiramente as amostras policatiônicas foram caracterizadas física, química e mineralogicamente através da difração de raios X, composição química através do método clássico (volumetria, gravimetria e titulometria), análise granulométrica por difração a laser, análise térmica diferencial e termogravimétrica, determinação da capacidade de troca de cátions e área específica. As amostras policatiônicas foram então transformadas em monocatiônicas através da aditivação com os  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , sendo novamente caracterizadas. Após isso, o estudo foi dividido em 2 (duas) partes, na Parte I foi realizado um estudo reológico das amostras policatiônicas e monocatiônicas para fluidos de perfuração base água, com base nas normas Petrobras EP-1EP-00011-A, 2011 e API 13A, 1993, avaliando-se, também, o inchamento das dispersões e curvas de fluxo. As amostras policatiônicas e monocatiônicas foram organofilizadas e caracterizadas através das análises citadas anteriormente, com exceção da análise granulométrica, capacidade de troca de cátions e área específica. Na Parte II, foi estudada a compatibilidade das amostras organofílicas com o meio orgânico diesel a fim de verificar a adequabilidade em formar dispersões estáveis para fluidos de perfuração base orgânica com base na norma da Petrobras EP-1EP-00023-A, 2011; foram avaliados também o inchamento das dispersões e curvas de fluxo. Resultados mostram que houve melhora nas propriedades reológicas (com presença de tixotropia) de dispersões de argilas aditivadas com  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , nessa ordem, e organofílicas de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , nessa ordem, para uso em fluidos de perfuração base água e base orgânica, respectivamente.

**Palavras-chave:** Argilas esmectíticas. Carbonatos alcalinos. Organofilização. Fluidos de perfuração.

## ABSTRACT

The sodium ( $\text{Na}^+$ ), lithium ( $\text{Li}^+$ ) and potassium ( $\text{K}^+$ ) cations are first in the plane of selectivity for obtaining monoctonic smectic clays from the polycationics, specifically influencing the rheological behavior of the drilling fluids. This work intends to verify the influence of lithium, sodium and potassium alkali carbonates ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) on the rheology of smectic clays in the state of Paraíba for use in water based and organic base drilling fluids. First, the polycationic samples were characterized physically, chemically and mineralogically through X-ray diffraction, chemical composition through the classical method (volumetry, gravimetry and titulometry), granulometric analysis by laser diffraction, differential thermal and thermogravimetric analysis, determination of the exchange capacity Of cations and specific area. The polycationic samples were then transformed into monoctonic by additivition with the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , again being characterized. After that, the study was divided in 2 (two) parts, in Part I a rheological study of the polycation and monoctonic samples for water based drilling fluids was performed, based on Petrobras EP-1EP-00011-A, 2011 and API 13A, 1993, also evaluating the swelling of the dispersions and flow curves. The polycationic and monoctonic samples were organophilized and characterized by the analyzes mentioned above, with the exception of particle size analysis, cation exchange capacity and specific area. In part II, the compatibility of organophilic samples with the organic diesel medium was studied to verify the suitability to form stable dispersions for organic base drilling fluids based on the Petrobras standard EP-1EP-00023-A, 2011; Swelling of the dispersions and flow curves was also evaluated. Results show that there was an improvement in the rheological properties (with the presence of thixotropy) of clay dispersions added with  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , in that order, and organophylls of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , in that order, for use in water based and organic base drilling fluids respectively .

Keywords: Smectic clays. Alkaline carbonates. Organophilization. Drilling fluids.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma da metodologia do estudo.....	35
Figura 2 - DRX das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas.....	45
Figura 3 – Distribuição do tamanho de partículas das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas .....	50
Figura 4 – ATD e TG das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas .....	53
Figura 5 – VA, VP, VF e LE/VP das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ e $\text{K}_2\text{CO}_3$ .....	59
Figura 6 - Curvas de fluxo obtidas através do viscosímetro Brookfield.....	62
Figura 7 – Difração de raios X das amostras organofílicas.....	66
Figura 8 - ATD e TG do tensoativo iônico Praepagem WB.....	69
Figura 9 – Curvas de ATD e TG das amostras organofílicas .....	72
Figura 10 – Viscosidade aparente (VA) das amostras organofílicas com base na norma da Petrobras EP-1EP-00023-A, 2011 .....	79
Figura 11 – Curvas de fluxo obtidas através do viscosímetro Fann 35 das dispersões de amostras organofílicas .....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Norma EP-1EP-00011-A, Petrobrás e API 13A. ....	40
Tabela 2 - Norma EP-1EP-00023-A, Petrobrás, 2011.....	43
Tabela 3 – Distância interplanar basal do pico característico da esmectita nas amostras policatiônicas e aditivadas .....	46
Tabela 4 – Composição química através do método clássico.....	47
Tabela 5 – Distribuição granulométrica por difração a laser das amostras em estudo .....	50
Tabela 6 – CTC e AE por azul de metileno das amostras policatiônicas.....	55
Tabela 7 – Inchamento das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ e $\text{K}_2\text{CO}_3$ . ....	56
Tabela 8 - Valores de tixotropia e viscosidade aparente (VA) das dispersões de argilas policatiônicas e monocatiônicas aditivadas.....	62
Tabela 9 – Distância interplanar basal do pico característico da esmectita nas amostras organofílicas .....	66
Tabela 10 – Composição química das amostras organofílicas .....	68
Tabela 11 – Teores (%) de tensoativos incorporados nas amostras organofílicas ...	74
Tabela 12 – Inchamento das amostras organofílicas .....	75
Tabela 13 – Valores de tixotropia e viscosidade aparente (VA) das dispersões de argilas organofílicas .....	84

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1	Bentonita e esmectita.....	17
2.2	Capacidade de troca de íons de argilas esmectíticas.....	19
2.3	Processo de aditivação em argilas esmectíticas.....	21
2.4	Processo de organofilização.....	22
2.5	Reologia e Fluidos de perfuração.....	24
2.6	Estado da arte.....	27
2.7	Análise crítica.....	31
3	MATERIAIS E METODOLOGIA.....	32
3.1	Materiais.....	32
3.2	Metodologia.....	33
3.2.1	Caracterização das amostras de argilas esmectíticas policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com o $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , e $\text{K}_2\text{CO}_3$ .....	36
3.2.1.1	Difração de raios X (DRX).....	36
3.2.1.2	Análises químicas através do método clássico (volumetria, gravimetria e titulometria).....	36
3.2.1.3	Análise granulométrica por difração a laser (AG).....	37
3.2.1.4	Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e TG).....	37
3.2.1.5	Capacidade de troca de cátions (CTC) e área específica (AE).....	37
3.2.2	Processo de aditivação.....	38
3.2.3	PARTE I - Estudo do comportamento reológico das dispersões das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , e $\text{K}_2\text{CO}_3$ em base água.....	39
3.2.3.1	Inchamento das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas em base água (ASTMD 5890-11).....	39
3.2.3.2	Ensaio de viscosificante para fluidos base água na exploração e produção de petróleo (EP-1EP-00011-A, Petrobrás, 2011).....	39
3.2.3.2.1	<b>Preparação dos fluidos base água</b> .....	39
3.2.3.2.2	<b>Normalização dos fluidos base água</b> .....	40
3.2.3.3	Curvas de fluxo no viscosímetro Brookfield (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento).....	40
3.2.4	Processo de organofilização.....	41
3.2.5	Caracterização das amostras de argilas esmectíticas policatiônicas e monocatiônicas organofílicas.....	41

3.2.6 PARTE II – Estudo do comportamento reológico das dispersões das amostras policatiônicas e monocatiônicas organofílicas em base orgânica.....	42
3.2.6.1 Inchamento das amostras organofílicas em base orgânica (ASTMD 5890-11) .....	42
3.2.6.2 Estudo das argilas organofílicas para fluidos de perfuração à base de óleo (EP-1EP-00023-A, Petrobras, 2011) .....	42
<b>3.2.6.2.1 Preparação dos fluidos base orgânica</b> .....	42
<b>3.2.6.2.2 Normatização dos fluidos base orgânica</b> .....	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
4.1 Caracterização das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com os carbonatos Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . .....	44
4.1.1 Difração de raios X (DRX).....	44
4.1.2 Composição química através do método clássico.....	47
4.1.3 Análise granulométrica por difração a laser (AG) das amostras.....	48
4.1.4 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e TG).....	52
4.1.5 Capacidade de troca de cátions (CTC) e Área específica (AE).....	55
4.2 PARTE I - Estudo do comportamento reológico das dispersões das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , e K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> em base água.....	56
4.2.1 Inchamento em água .....	56
4.2.2 Ensaio de viscosificante para fluidos base água na exploração e produção de petróleo (EP-1EP-00011-A, Petrobrás, 2011) .....	57
4.3 Caracterização das amostras organofílicas .....	64
4.3.1 Difração de raios X (DRX).....	64
4.3.2 Composição química através do método clássico.....	68
4.3.3 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e TG).....	69
4.4 PARTE II - Estudo das argilas organofílicas para uso em fluidos base orgânica .....	75
4.4.1 Inchamento em meio orgânico .....	75
4.4.2 Estudo dos requisitos mínimos de viscosidade aparente para fluidos de perfuração base óleo (EP-1EP-00023-A, 2011). .....	77
4.4.3 Curvas de fluxo no viscosímetro Fann 35 (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) nas amostras organofílicas .....	80
5 CONCLUSÕES.....	87
6 REFERÊNCIAS .....	89

## 1 INTRODUÇÃO

A modificação da superfície dos argilominerais recebeu atenção significativa durante os últimos anos por causa das oportunidades de criar novos materiais e novas aplicações, além de serem abundantes e de baixo custo (Ezquerro et al., 2015; Ding et al., 2015). Vários caminhos podem ser empregados na modificação de argilas, tais como: adsorção, troca iônica com cátions orgânicos e inorgânicos, ligação de ânions inorgânicos e orgânicos (principalmente nas bordas), enxerto de compostos orgânicos, reação com ácidos, pilarização, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação de esmectitas, liofilização, ultra-som, dentre outros (Paiva, et al., 2008).

Características particulares das argilas tais como estrutura e composição química resultam em uma excelente capacidade de absorção e adsorção que são fatores que explicam sua extensa aplicação industrial, tecnológica, agrícola e ambiental (Escalera et al., 2014; Vhahangwele e Mugera, 2015). Sendo assim, existe uma à grande diversidade de aplicações que envolvem as argilas e suas possíveis modificações, a exemplo do uso em fluidos de perfuração (Silva et al., 2013; Silva et al., 2014).

Quando se trata de processos de perfuração, os fluidos são considerados como “o sangue” desse processo e a indústria do petróleo vem a cada dia exigindo uma constante busca por fluidos de perfuração adequados para suportar condições extremamente severas de temperatura e pressão. As propriedades reológicas dos fluidos de perfuração estão diretamente relacionadas ao sucesso da conclusão de um poço por perfuração e ao custo do projeto (Williams et al., 2011; Zhuang et al., 2015).

É conhecido que as argilas na forma cálcica e policatiônica com predominância de alcalino terrosos, conduzem a resultados reológicos insatisfatórios, porém, uma melhor condição no estado de defloculação ocorre quando se realiza a substituição dos cátions presentes pelos íons  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$ , comprovando que essas propriedades são diretamente afetadas pelo tipo de cátion interlamelar presente (Elkhalifah et al, 2013; El-Mahllawy et. al., 2013). Para isto, uma das modificações tradicionais nas argilas esmectíticas é a sua transformação de policatiônicas para monocatiônicas através de carbonatos alcalinos, usualmente empregados devido sua alta solubilidade e baixo custo (com exceção do lítio) (Skalle, 2011).

É de domínio público que o carbonato de sódio é usado internacionalmente para transformação das esmectitas policatiônicas em sódicas com baixo custo e boa

eficiência. Academicamente, resolvemos incluir os carbonatos de lítio, sódio e potássio de forma a ter uma visão comparativa dos seus efeitos, muito embora seja do nosso conhecimento que o carbonato de lítio é excessivamente caro e que o carbonato de potássio é ineficiente. Embora o carbonato de lítio apresente um custo superior, quando comparado aos outros carbonatos, suas características são bastante favoráveis e, devido a isso, a sua eficiência na reologia de fluidos precisa ser melhor estudada, uma vez que estudos com esse enfoque específico são raros na literatura (Zhou et al., 2015).

As reações de troca de cátions são seletivas, havendo no contexto atual uma predominância de dados empíricos, sendo relacionadas algumas ordens de preferências, a exemplo de:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , dentre outras, podendo-se facilmente observar que o  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , estão em primeiro plano de seletividade (Sawhney, 1972; Wu et al., 2015).

O comportamento dos cátions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , quando intercalados nas lamelas de argilas esmectíticas, é diferente, especialmente quanto à interação com as folhas de sua microestrutura (Robin et al., 2015). Devido às suas características químicas, o  $\text{Li}^+$  e o  $\text{Na}^+$  hidratam mais facilmente que o  $\text{K}^+$ , pois do  $\text{Li}^+$  para o  $\text{K}^+$  o tamanho dos átomos aumenta, o elétron externo fica mais afastado ainda do núcleo e a energia de ionização diminui, portanto, quanto menor o tamanho do átomo, maior a hidratação. Esse elétron pode ser removido com facilidade de modo que eles podem ser separados a partir do oxigênio do silício tetraédrico da superfície da esmectita, devido a fracas forças iônicas e forças de van der Waals (Wu et al., 2015; Zhu et al., 2015).

Com relação ao  $\text{K}^+$ , acredita-se ainda que em contato com as esmectitas, ele pode ser adsorvido de maneira irreversível causando o colapso do espaço interlamelar. O  $\text{K}^+$  em contraste com o  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$ , fixa-se em uma cavidade da folha tetraédrica quando acompanhado por desidratação, de forma definitiva, com a diminuição do espaço interlamelar e essa adsorção resulta na redução da distância interplanar basal para  $10\text{\AA}$  com uma estrutura próxima a das micas. Este comportamento pode ser explicado por sua baixa energia de hidratação quando comparado com outros cátions e por razões estéricas, onde o diâmetro do  $\text{K}^+$  se encaixa particularmente bem para a dimensão da cavidade da folha tetraédrica (Lagaly, 2003; Kaufhold e Dohrmann, 2010).

As argilas organofílicas como precursoras para formação de fluidos de perfuração bases orgânicas (Paiva et al., 2008) apresentam a propriedade de inchar



em solventes orgânicos específicos. Também apresentam a propriedade de fornecer dispersões tixotrópicas, em baixas concentrações de argila, nesses solventes específicos. Em quais solventes orgânicos uma dada argila organofílica irá inchar vai depender do tipo de argila esmectítica que serviu de matéria-prima, do tipo de sal e do processo de obtenção da argila organofílica (Lu et al., 2014; Robin et al., 2015).

Tradicionalmente, as recomendações da literatura relativas ao processo de organofilização se resumem à necessidade de transformação das esmectitas, usualmente policatiônicas, para forma sódica através da adição de carbonato de sódio, uma vez que se subentende que uma argila no estado natural apresenta pouco poder adsorvente e o processo de ativação irá aumentar consideravelmente suas propriedades adsorptivas (Malinová, 2016). Porém, esta transformação se constitui em uma operação que demanda tempo e custo por ser uma etapa a mais no processo produtivo. Em trabalho de pesquisa realizado (Ferreira, 2009) sugeriram indicações da pouca utilidade desta transformação (Patente PI 0901329-6 A2, 2011).

Este trabalho tem por objetivo verificar a influência dos carbonatos alcalinos de lítio, sódio e potássio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) na reologia de argilas esmectíticas do estado da Paraíba visando o uso em fluidos de perfuração base água e base orgânica. As amostras policatiônicas foram caracterizadas química, física e mineralogicamente, em seguida foram transformadas em monocatiônicas através da aditivação com  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; foram novamente caracterizadas e as propriedades reológicas de suas dispersões foram estudadas para base água. Após isso, as amostras policatiônicas e monocatiônicas foram organofilizadas e as propriedades reológicas de suas dispersões foram estudadas para base orgânica. Há uma escassez de estudos recentes relativos a influência que os diferentes cátions podem exercer nos processos envolvidos e nas propriedades reológicas de dispersões de argilas esmectíticas, provavelmente devido à complexidade que envolve esse tema. Com base nisto, existe então uma elevada probabilidade de desenvolvimento de novos métodos e processos, eventualmente patenteáveis como contribuição ao meio acadêmico e com repercussão no meio social.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Bentonita e esmectita

As argilas esmectíticas sódicas artificiais podem ser chamadas de bentonitas. O grupo das esmectitas corresponde a um grupo de argilas cujo argilomineral predominante é a montmorilonita (Souza Santos, 1992). O termo bentonita foi primeiramente utilizado para designar um material de alta plasticidade encontrado próximo a Fort Benton, estado de Wyoming (EUA). Admite-se que esse material pode se formar por processos de alteração diagenética ou hidrotermal de vidros vulcânicos ou por processos de sedimentação em lagos salinos, normalmente por dissolução de material detrítico rico em esmectita (Christidis e Huff, 2009).

Desta forma, as bentonitas podem ser consideradas como derivações de rochas vulcânicas onde o argilomineral predominante é a montmorillonita, pertencente ao grupo das esmectitas, cujas propriedades coloidais e tixotrópicas são distintas de outras rochas e minerais (Odom, 1894; Eisenhour e Brown, 2009). Os filossilicatos, que são uma classe de agrupamento de minerais, são estruturalmente constituídos por tetraedros e octaedros, nos quais um cátion central é coordenado por quatro ou seis oxigênios. Estes poliedros unem-se para formar planos de oxigênios que, ao se polimerizarem, formam camadas compostas por duas lâminas de tetraedros e uma de octaedros intercalante. Admite-se que a fórmula ideal da montmorillonita pode ser expressa como  $R_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$ , com R sendo o cátion trocável presente na entrecamada (Sartor, 2014; Nasser et al., 2016).

Sendo a montmorillonita o principal constituinte da bentonita, por isso de maior interesse, é justificável denotar suas características. Trata-se de um argilomineral dioctaedral, com cargas permanentes provindas, principalmente, de substituições isomórficas na lâmina octaedral (substituição mais comum de  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$ ). Essas cargas negativas são compensadas por cátions básicos, como  $Na^+$  e  $Ca^{2+}$ , que adentram a entrecamada do argilomineral para neutralizá-las. A expansividade e a reatividade da montmorillonita podem ser explicadas, em especial, por estas substituições isomórficas ocorridas nos octaedros, permitindo a hidratação da entrecamada do mineral seguido de expansão (Paiva, et al., 2008; Sartor, 2014).

Os filossilicatos de alumínio possuem importância acentuada do ponto de vista geoquímico e pedoquímico, tendo em vista suas propriedades coloidais

marcantes, como elevada superfície específica, capacidade de troca de cátions e capacidade adsorptiva. Se por um lado existem filossilicatos com superfícies praticamente neutras, por outro há aqueles com superfícies bastante reativas, apresentando propriedades físico-químicas distintas (Sartor, 2014; Nasser et al., 2016).

As esmectitas são um dos mais importantes grupos de argilas encontrados em solos e sedimentos, e certamente um dos mais difíceis de estudar. Suas características específicas, como elevada área específica, capacidade de troca de cátions e propriedades de hidratação, conferem a esta família de argilominerais diversos interesses industriais e uma grande variedade de aplicações (Hildebrando et al., 2014).

O entendimento das características estruturais das esmectitas, tais como carga na camada, origem das cargas, tipo de cátion intercalante e fórmula química total, é de extrema importância quando se deseja utilizá-las em alguma aplicação, pois as mesmas são responsáveis pelas diferentes propriedades físico-químicas desses minerais, tais como estabilidade térmica, expansividade, viscosidade e reatividade (Kloprogge, Komarneni e Amonette, 1999; Nasser et al., 2016).

Pode-se afirmar que a expansividade das esmectitas é o principal fator responsável pelas propriedades diferenciadas desses minerais. Laird (2006) afirma que o comportamento expansivo das esmectitas é de grande complexidade, podendo haver até seis mecanismos envolvidos neste processo, e que alguns deles são diretamente influenciados pelo cátion intercalante, como observado em simulação realizada por Tao et al. (2010), que constataram para uma montmorillonita sódica que o espaço lamelar é maior se comparado à cálcica ou potássica. De forma simplificada, o processo de expansão decorre da entrada de água ou de algumas moléculas orgânicas polares na entrecamada do mineral, por meio de sobreposições das respectivas moléculas em camadas mais ou menos contínuas, levando à expansão (Sartor, 2014).

Apesar deste tipo de argila ser muito comum na natureza, um dos principais motivos para se buscar esmectitas sintéticas, é que as suas ocorrências em depósitos naturais apresentam vários inconvenientes, dentre os quais, a existência de impurezas; o que desencadeia ao argilomineral de interesse uma qualidade duvidosa e uma quantidade insignificante ou muito pequena em sua forma natural, limitando desta maneira, o seu uso em potencial para determinadas aplicações industriais; com

o uso de argilas sintéticas é possível evitar esses problemas. Assim, o conhecimento obtido a partir das tecnologias de síntese pode contribuir para uma melhor compreensão dos mecanismos de formação dos argilominerais, permitindo de tal modo controlar a quantidade de substituições isomórficas nos sólidos sintetizados levando desta forma a modificações na sua composição e propriedades dos mesmos, e conseqüentemente, ao surgimento de novas aplicações (Zhang et al., 2010; Hildebrando et al., 2014).

## 2.2 Capacidade de troca de íons de argilas esmectíticas

O conjunto de cargas negativas nas argilas dá-se o nome de CTC (capacidade de troca de cátions), e das cargas positivas CTA (capacidade de troca de ânions). Em razão do maior número de cargas negativas do que positivas nas argilas, a adsorção é principalmente de cátions. No entanto, há alguns sítios com cargas positivas que podem atrair ânions (principalmente nos óxidos de ferro e alumínio) (Duarte-Neto, 2014).

A composição química e a fórmula da cela unitária da montmorilonita “teórica” ou extremo da série é  $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{1+}_{0,67}$ , onde  $M^{1+}$  é um cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a cela unitária tem carga elétrica negativa devido à substituição isomórfica do  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$ . O cátion  $M^+$  que balanceia a carga negativa é chamado *cátion trocável*, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions. O teor do cátion trocável, expresso em miliequivalentes do cátion por 100g de argila, é chamado CTC – capacidade de troca de cátions. O cátion  $M^+$  ocupa o espaço interplanar das camadas 2:1 e pode estar anidro ou hidratado. Conforme a dimensão do cátion anidro e o número de camadas de moléculas de água coordenadas ao cátion (também intercaladas), pode-se ter valores diferentes da distância interplanar basal (Coelho e Souza Santos, 2007).

Sendo assim, o número total de cátions trocáveis que uma argila pode reter (a quantidade de sua carga negativa) é chamado de sua capacidade de troca (adsorção) de cátions (CTC). Quanto maior a CTC da argila, maior o número de cátions que esta pode reter. A capacidade de troca catiônica de argilas esmectíticas varia de 80 a 150 meq/100g (Menezes et al., 2008).

Os argilominerais esmectíticos caracterizam-se por apresentarem, dentro de sua estrutura cristalográfica, o alumínio substituído parcial ou totalmente por outros

íons, principalmente  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ . As superfícies dos argilominerais são caracterizados pela presença de sítios ativos, estes pontos podem ser descritos com base na sua localização (aresta vs superfície), arranjo geométrico dos átomos na superfície, composição química e acessibilidade (Souza Santos, 1989).

Os sítios ativos são formados devido a dois fenômenos que ocorrem nas esmectitas: as substituições isomórficas e as interações das arestas. A substituição isomórfica ocorre da seguinte forma: átomos de  $Si^{4+}$  são substituídos por átomos de  $Al^{3+}$  na folha tetraédrica e na folha octaédrica átomos de  $Al^{3+}$  são substituídos por  $Mg^{2+}$  (e ou  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ ), produzindo déficit de cargas positivas na superfície do argilomineral. Uma vez que esses átomos possuem tamanhos similares, essas substituições não causam elevada distorção na estrutura das folhas. Estas cargas superficiais são equilibradas por cátions adsorvidos, que geralmente são alcalinos e alcalinos terrosos que se fixam eletrostaticamente sobre a superfície e entre as camadas das partículas do argilomineral. Já as interações nas arestas são oriundas dos processos de protonação ou desprotonação, fato que faz com que as valências situadas nos átomos estejam parcialmente saturadas ou não, e tenham tendências a adsorver compostos orgânicos ou inorgânicos. Em consequência, boa parte das trocas iônicas e do comportamento coloidal dos argilominerais é decorrência do comportamento das arestas (Souza Santos, 1989; Duarte-Neto, 2014).

Segundo Murray, (1991) as propriedades físicas e químicas de um determinado argilomineral dependente da sua composição e estrutura, por exemplo, a estrutura e composição de caulins, esmectitas, e paligorsquitas-sepiolitas são bastante diferentes, apesar das folhas tetraédricas e octaédricas serem semelhantes. Esmectitas e paligorsquitas-sepiolitas são amplamente utilizados como adsorvente devido as partículas finas, elevada área superficial e capacidade de troca de cátions que dão uma alta capacidade para absorver e adsorver vários líquidos, tornando-as muito úteis em muitas aplicações industriais. Por outro lado, a caulinita exhibe propriedades compatíveis à baixa carga superficial (Hussin *et al.*, 2011).

Várias propriedades físico-químicas dos argilominerais estão intimamente associadas aos fenômenos de superfície e carga superficial. Dentre esses fenômenos tem-se a capacidade de troca de cátions; caráter anfótero e acidez superficial. O desequilíbrio das cargas resultantes das substituições isomórficas, da dissociação de grupos  $OH^-$  e das ligações partidas nas arestas dos argilominerais atraem, especialmente, “cátions trocáveis” de diferentes cargas e tamanhos, que adsorvidos

nos argilominerais, modificam seu comportamento a nível científico, tecnológico e industrial. Outra propriedade muito importante é o caráter anfótero, ou seja, os sítios ativos situados nas arestas mudam sua carga em função da variação do pH. Com o aumento ou a diminuição do pH haverá uma adsorção ou uma dessorção, respectivamente, alterando as cargas das arestas, tanto em magnitude quanto em sinal (Duarte-Neto, 2014; Menezes et al., 2010).

### **2.3 Processo de aditivação em argilas esmectíticas**

Argilas esmectíticas são as de maior utilização industrial, sendo consideradas as mais interessantes argilas industriais. Todavia em diversos casos faz-se necessário submetê-las a tratamentos químicos para desenvolver e melhorar suas potencialidades (Barry et al., 2015; Hussin et al., 2011).

O conceito de “aditivação de montmorilonita”, inicialmente restrito à aditivação com o uso de ácidos, foi ampliado, onde se tem a ativação ácida, a ativação alcalina, ativação “orgânica” ou “neutra” por compostos orgânicos e montmorilonitas naturalmente ativas (terras fuler); tratamentos térmicos e pilarização (Babaki et al., 2008; Gunawan et al., 2010; Hussin et al., 2011).

A maior parte das aplicações industriais e acadêmicas de argilas é feita usando-se bentonitas sódicas. As bentonitas brasileiras policatiônicas podem passar por um processo de ativação usando carbonato de sódio (barrilha) para a troca dos cátions interlamelares de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Na}^+$ . Esse processo de troca iônica foi desenvolvido e patenteado na Alemanha, em 1933, pela empresa Erbsloh & Co e é atualmente utilizado pelos países que não dispõem de bentonita sódica natural. O íon  $\text{Na}^+$  hidrata-se mais que o  $\text{Ca}^{2+}$ . Além disso, a distância interlamelar nas bentonitas é maior quando as lamelas têm suas cargas compensadas pelo íon sódio, de menor valência, permitindo a penetração de uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas. Isso explica porque a capacidade de expansão da bentonita sódica é muito maior do que a do tipo cálcica (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009).

O processo de ativação das bentonitas cálcicas brutas inclui as seguintes etapas: desintegração/moagem, adição de 2,5 a 3,0% em peso de barrilha, homogeneização, laminação ou extrusão (essa etapa é feita com a umidade da mistura em torno de 34% e tem a finalidade de promover maior contato da barrilha com a montmorilonita), cura e secagem em temperatura ambiente por um período

entre 48 e 180 h (até a mistura atingir um nível de umidade em torno de 12%), moagem, classificação e ensacamento (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009).

Géis constituem um sistema baseado em partículas coloidais que podem manter um equilíbrio metaestável durante um longo período de tempo. As distâncias entre as partículas são grandes se comparados de dimensões atômicas. Eles são o resultado de um mínimo de energia potencial produzido pela interação de atração e repulsão forças (Volzone e Garrido, 1991).

A maior hidratação que ocorre nas argilas sódicas é amplamente utilizada para melhorar as propriedades tixotrópicas de suspensões aquosas com bentonitas, onde a expansão depende do grau de substituição isomorfica do  $Al^{3+}$  por  $Fe^{3+}$   $Mg^{2+}$  (Foster, 1953). Brandenburg e Lagaly (1988) descobriram que o tamanho e forma de partículas e estrutura borda são mais significativos do que a carga camada. Além disso, afirmam que essas propriedades são difíceis de medir e que a interpretação de dados reológicos sempre é válida (Volzone e Garrido, 1991).

Um dos grupos das chamadas Argilas Especiais compreende esmectitas quimicamente modificadas: as esmectitas (principalmente montmorilonitas) aditivadas por ácidos e as “organoclays” (Hussin et al., 2011).

Estudos afirmam que a transformação da bentonita em argila organofílica consiste em um procedimento laboratorial simples que pode ser realizada através de reação de troca dos cátions ( $Na^{+}$ ,  $Ca^{2+}$  ou outros) presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions ou partes orgânicas de diferentes sais (Barbosa et al., 2010).

## **2.4 Processo de organofilização**

Os estudos sobre a interação entre argilominerais e compostos orgânicos foram conduzidos a partir do início do século XX e vem aumentando consideravelmente. Essas pesquisas começaram no ano de 1920, após a introdução da difração de raios X em 1913. Um dos primeiros trabalhos foi o de Smith em 1934 sobre as interações com nicotina. No entanto, as diversas propriedades dos argilominerais com compostos orgânicos sobre eles adsorvidos foram conhecidas desde o primeiro uso da argila pelo homem, cerca de 7000 a.C. (Paiva et al., 2008).

As argilas organofílicas são matérias-primas de elevado valor agregado para uma série de aplicações industriais. A maior parte da argila organofílica adquirida no

mercado nacional é importada. Sua produção industrial é pequena no Brasil, contando com a atuação de poucas empresas que atualmente fornecem argilas organofílicas para diversos tipos de mercados, assim, o desenvolvimento tecnológico da fabricação de argilas organofílicas em escala industrial é economicamente interessante para o Brasil (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009; Ferreira et al., 2013).

Existem aditivos químicos orgânicos e inorgânicos capazes de minimizar as interações existentes entre a argila e a água, sendo eficaz na redução da hidratação dos argilominerais. Os principais aditivos orgânicos usados são moléculas catiônicas contendo grupos quaternários de amônio nas suas estruturas (Qu et al., 2009; Anderson et al., 2010). Esses compostos orgânicos formam uma monocamada, de diferentes comprimentos, entre as camadas de siloxano, diminuindo quase que por completo a interação entre argila e água (Hu et al., 2014; Balaban, 2015).

Sendo assim, as argilas organofílicas são obtidas pela troca iônica dos cátions interlamelares de argilas catiônicas por cátions orgânicos, principalmente sais quaternários de amônio, tornando hidrofóbica a superfície das lamelas individuais de argila. A hidrofobização das lamelas também pode ser obtida pela adsorção de tensoativos não-iônicos etoxilados sobre suas superfícies, via interação eletrostática com os cátions interlamelares (Sousa et al., 2011; Silva et al., 2014).

Geralmente, os documentos descrevem a preparação das organofílicas em escala de laboratório, com diferentes condições experimentais, argilas de várias regiões e fornecedores, e vários tipos de compostos orgânicos (Paiva et al., 2008).

Os protocolos de organofilização descritos na literatura científica geralmente envolvem a preparação de suspensões aquosas de argila, com concentrações entre 3 e 10% em massa, e a posterior adição de soluções de tensoativos quaternários de amônio à suspensão, na grande maioria das vezes ressaltando que as argilas precisam ser sódicas para receber o sal quaternário de amônio e o processo de organofilização ser efetivado. Desta forma, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions sódio da bentonita sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica. A parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions sódio e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral. A efetiva intercalação dos sais quaternários de amônio entre as camadas dos argilominerais pode ser acompanhada por difração de raios X dos materiais organofílicos, observando-se o aumento da distância interplanar  $d_{001}$ , que passa de valores geralmente situados entre 1,2 e 1,6nm para valores situados



geralmente entre 2,0 e 4,0nm. O valor da distância  $d_{001}$  vai variar com o comprimento da molécula e com o grau de inclinação que a mesma apresenta em relação ao plano do argilomineral (Menezes, et al 2008).

A argila organofílica assim obtida forma uma torta úmida, que é separada por filtração, seca em estufa e moída. Esse modelo de protocolo, apesar de possibilitar a obtenção de argilas organofílicas de excelente qualidade, não é economicamente viável em escala industrial devido ao custo muito elevado envolvido no processo de secagem da torta úmida. Dessa forma, o desenvolvimento tecnológico de protocolos de organofilização de argilas que simplifiquem o processo é essencial para a diminuição dos custos de produção desse importante insumo industrial (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009).

O número de patentes protegendo diferentes processos e tensoativos alternativos para a fabricação de argilas organofílicas como também protegendo aplicações de argilas quimicamente modificadas para a fabricação de produtos no Brasil é elevado (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009).

Em março de 2011 foi concedida uma patente junto ao INPI (Ferreira, 2009), relativo a um novo processo de organofilização com tensoativos iônicos e não iônicos (Patente PI 0901329-6 A2, 2011). Essa patente merece destaque por comprovar que o processo de organofilização de argilas bentoníticas policatiônicas pode ser conduzido de forma direta, mais simples e mais econômica sem a etapa intermediária de transformação das amostras policatiônicas em sódicas.

As aplicações das argilas organofílicas incluem adsorventes, agentes de controle de reologia, tintas, graxa, cosméticos, produtos de cuidados pessoais, óleo de fluidos de perfuração de poços, etc (Santos, 1989; Beall e Goss, 2004; Xi et al, 2005). Quando o assunto é fluido de perfuração, as argilas organofílicas são utilizadas para as bases orgânicas, uma vez que passam a não possuir mais afinidade com o meio aquoso.

## **2.5 Reologia e Fluidos de perfuração**

As argilas esmectíticas apresentam propriedades reológicas excepcionais e baixo custo, sendo consideradas como a matéria prima base na utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo (Song et al., 2016).

A reologia é o estudo do comportamento mecânico (escoamento da matéria) e da deformação de corpos devido à ação de tensões, sob determinadas condições termodinâmicas ao longo de um intervalo de tempo. A partir da análise da relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento, os fluidos podem ser classificados em fluidos newtonianos e não newtonianos. Segundo a Lei de Newton da viscosidade, a relação entre a tensão de cisalhamento e o gradiente local de velocidade é definida através de uma relação linear, sendo a constante de proporcionalidade, a viscosidade do fluido; todos os fluidos que seguem este comportamento são denominados fluidos newtonianos. No caso de fluidos não newtonianos, a relação entre a tensão de cisalhamento e taxa de deformação não é constante mesmo em escoamento laminar a temperatura e pressão constantes. Fluidos não newtonianos independentes do tempo são aqueles cujas propriedades reológicas independem do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento. São ainda divididos em duas classes, os pseudoplásticos e dilatantes (Shiroma, 2012).

Os fluidos tixotrópicos apresentam uma diminuição da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento, a uma taxa de deformação constante. Como na pseudoplasticidade, a diminuição da viscosidade aparente com o tempo é também devido à quebra de uma estrutura organizada no fluido. Já os fluidos reopéticos apresentam um comportamento inverso ao dos tixotrópicos: a viscosidade aparente destes fluidos aumenta com o tempo de aplicação da tensão, retornando à viscosidade inicial quando a força cessa. Muitas dispersões não apenas apresentam um potencial de orientação das partículas com o repouso, como também uma dependência da interação interpartículas com o tempo. A geração de uma estrutura tridimensional, denominada gel, suportada por ligações iônicas e pontes de hidrogênio, é a responsável pela elevação da viscosidade do fluido tixotrópico, em repouso ou a baixas taxas de cisalhamento. Esta estrutura pode ser facilmente rompida, uma vez que essas ligações atrativas são fracas. Além disso, quando as curvas dos ensaios tixotrópicos não se sobrepõem, este fenômeno é conhecido por histerese. A área entre as duas curvas define a magnitude da tixotropia do fluido. Se as curvas forem coincidentes, a tixotropia é nula e o fluido é dito não-tixotrópico (Shiroma, 2012).

Por sua vez, os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até gases. A classificação de um fluido de perfuração é feita em função de sua composição. Embora ocorram divergências, o

principal critério se baseia no constituinte principal da fase contínua ou dispersante. Neste critério, os fluidos são classificados em fluidos à base de água, fluidos à base de óleo e fluidos à base de ar ou de gás (Barry et al., 2015; Balaban et al., 2015).

A natureza das fases dispersante e dispersa, bem como os componentes básicos e as suas quantidades definem não apenas o tipo de fluido, mas também as suas características e propriedades. Frequentemente líquidos, os fluidos de perfuração são destinados a auxiliar o processo de perfuração de poços de petróleo. Do ponto de vista químico, podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes (Nascimento, Amorim e Santana, 2010; Strachan e Kingston, 2012).

A indústria petrolífera utiliza fluidos à base de água para perfuração de poços sempre que possível, porque eles são relativamente baratos e ambientalmente mais corretos do que as formulações à base de óleo, porém, como a cada dia são maiores as exigências referentes a perfurações cada vez mais profundas, torna-se essencial a utilização dos fluidos base orgânica na indústria (Nunes et al., 2014; Balaban et al., 2015).

Existem, portanto, vantagens e desvantagens dos fluidos base óleo quando comparados aos fluidos base água, as vantagens são: lubricidade, a estabilidade de folhelhos reativos e o controle do volume de filtrado, poços HPHT (alta pressão e alta temperatura); formações de folhelhos argilosos e plásticos; formações salinas de halita, silvita, carnalita, etc.; formações de arenitos produtores danificáveis por fluidos à base de água; poços direcionais ou delgados ou de longo afastamento; formações com baixa pressão de poros ou de fratura. Por outro, os fluidos base óleo também apresentam desvantagens, sendo elas: dificuldade na detecção de gás no poço devido sua solubilidade na fase contínua; menores taxas de penetração; maiores graus de poluição; menor número de perfis que podem ser executados; dificuldade no combate à perda de circulação; maior custo inicial (Davison et al., 2001; Bland et al., 2002; Bybee, 2004; Strachan e Kingston, 2012).

O sucesso da perfuração depende do bom desempenho dos fluidos, que por sua vez é determinado de acordo com as suas funções exercidas. Os fluidos utilizados em cada etapa de perfuração são determinados de acordo com as necessidades do poço. A composição do fluido é selecionada de modo a obter as propriedades ideais, como viscosidades, consistência de gel, controle de filtrado, reboco, inibição de argilas

hidratáveis e coeficiente de lubrificidade (Nascimento, Amorim e Santana, 2010; Strachan e Kingston, 2012).

A falta no desempenho exigido dos fluidos de perfuração pode causar problemas graves, perda da circulação, instabilidade do poço e danos de formação. Estes problemas tornam-se mais grave em águas profundas, resultado do considerável aumento da temperatura e da pressão (Song et al., 2016).

## 2.6 Estado da arte

Existem poucas pesquisas relativas ao presente estudo, podendo-se destacar o trabalho de Sawhney (1972), que realizou uma excelente revisão bibliográfica sobre seletividade e fixação de cátions em argilominerais. Os resultados indicaram que a quantidade de cátions trocados é proporcional a sua concentração relativa na solução, e que pode ser descrita pela lei de ação de massa. Verificou-se também que determinados cátions como potássio e amônio e outros cátions monovalentes de grandes dimensões são frequentemente fixados na estrutura do argilomineral.

Eberl (1980) estudou a seletividade e a fixação de cátions pelos argilominerais do tipo 2:1 e concluiu que esses fatores dependerão da energia livre da troca cátions, que está relacionada com o raio iônico e a quantidade água interlamelar.

Volzone e Garrido (1991), estudaram o efeito de algumas características físico-químicas e mineralógicas de bentonitas argentinas aditivadas com o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e observaram que os fatores que devem ser mais considerados foram a composição mineralógica, a percentagem de partículas e a relação Na / Ca, onde as propriedades reológicas (tensão de cisalhamento inicial, viscosidade aparente, elasticidade e força gel) devem ser verificadas.

Segundo Laird e Shang (1997) um modelo para governar a seletividade na troca de cátions baseia-se no fato de que variações no espaçamento basal das argilas são mudanças estruturais e que para cada espaçamento basal das argilas existem diferentes seletividades para as reações de TC. Estas diferenças na seletividade para o mesmo cátion dependem, como foi visto acima, da variação das forças que interagem entre os cátions e as superfícies do argilomineral.

Coelho e Santos (2007) realizaram uma revisão a respeito de argilas quimicamente modificadas nos últimos 30 anos e observaram que as tendências atuais de aplicação dessas argilas são no emprego de microcristais (“nanoclay”),

materiais de áreas específicas maiores, com maior pureza e com modificação superficial dos microcristais, de forma a permitir maior especialização nas aplicações industriais e resistir à competição de outros minerais naturais e de compostos sintéticos.

Teixeira-Neto e Teixeira-Neto (2009), estudaram as modificações químicas que podem ser realizadas em argilas possibilitando seu uso nas mais diversas áreas. Foi observado que a modificação química da superfície das lamelas individuais das argilas pode ser conseguida em processos de troca catiônica, com a obtenção de materiais hidrofílicos ou hidrofóbicos, que têm características estruturais controladas. Os autores mencionaram ainda que parcerias de pesquisa entre os setores acadêmico e industrial poderiam trazer o desenvolvimento de novas tecnologias de obtenção de produtos formulados com argilas quimicamente modificadas, visando a agregação de valor a esse importante recurso natural.

Karagüzel et al. (2010), estudaram a ativação de bentonitas através do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e também do aditivo mais controverso, o  $\text{MgO}$  e suas misturas para utilização em fluidos de perfuração e observou que as misturas influenciaram nas viscosidades, inchamentos e volumes de filtrado, podendo assim serem aplicadas tanto em fluidos de perfuração como modificador de viscosidade na indústria de tintas.

Kaufhold e Dohrmann (2010), estudaram a estabilidade das bentonitas em soluções salinas, confirmando que as reações de trocas catiônicas entre soluções de  $\text{KCl}$  e esmectitas são diferentes das reações entre  $\text{NaCl}$  e esmectitas, pois o  $\text{K}^+$  desempenhou um papel especial em contato com as esmectitas, podendo ser adsorvido de forma irreversível, causando o colapso do espaço interlamelar e resultando no fechamento de sua camada tetraédica quando desidratada.

Hussin et al. (2011) realizaram uma revisão bibliográfica sobre técnicas de modificação química e física em argilas relacionando com seus efeitos sobre a estrutura, superfície química e capacidade de adsorção e concluiu que a literatura é deficiente nesses estudos, o que de fato é verdade, havendo assim a necessidade de um estudo sistemático mais detalhado sobre a superfície química, concentrando-se principalmente nos processos de adsorção.

Shiroma (2012), estudou o comportamento reológico de suspensões de bentonita para diferentes concentrações de sal ( $\text{NaCl}$ ) e do espessante carboximetilcelulose, relacionando medidas padrões (viscosidades aparente e plástica) no Viscosímetro Fann 35A, que geralmente são consideradas na avaliação

de fluidos de perfuração, com medidas específicas de comportamento reológico através da análise de curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação, obtidas em um reômetro. Os ensaios indicam que a adição de NaCl em soluções de CMC diminui os valores de tensão de cisalhamento para uma mesma taxa de deformação aplicada.

Zhuang et al. (2015) realizaram um estudo comparativo com argilas organofílicas com diferentes tensoativos, objetivando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. Resultados mostraram que fatores como polaridade de superfície, quantidade de matéria orgânica, espaçamento basal, quantidade de tensoativo incorporado, estabilidade térmica, dentre outros, podem afetar tanto as propriedades das argilas organofílicas quanto as propriedades reológicas de suas dispersões.

Zhou et al. (2015) estudaram argilas esmectíticas tratadas com diferentes cátions trocáveis, utilizando também combinações de tensoativos. Resultados mostraram que há uma relação direta entre a mudança que existe na polaridade das superfícies de argilas esmectíticas organofílicas quando tratadas com diferentes cátions trocáveis ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ), melhorando assim, as propriedades reológicas dessas dispersões.

O grupo de fluidos de perfuração da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, vem desenvolvendo estudos visando o desenvolvimento de argilas organofílicas nacionais para uso em fluidos de perfuração.

Ferreira (2009), em sua tese, observou que existe influência na reologia (VA) de fluidos estudados, quanto ao método de preparação das dispersões argilosas, mesmo quando os métodos de caracterização não são capazes de detectar tais diferenças, que existe também influência do tipo de tensoativo, do tipo de argila, e que não existe influência aparente da presença do defloculante sódico, diferentemente do que é disseminado pela literatura que afirma dentre o grande número de composições de argilas organofílicas (argila mais componente orgânico) pesquisadas, as de maior importância industrial são as organofílicas obtidas a partir de argilas bentoníticas sódicas (com alto grau de inchamento em água) e sais quaternários de amônio.

Sousa et al., (2011) ao estudar composições de argilas organofílicas obtidas com tensoativo não iônico para fluidos de perfuração base orgânica, observaram que mesmo utilizando composições de argilas contendo argilas de “má qualidade”, é possível obter fluidos que apresentaram resultados reológicos que atendem a maioria

das recomendações da normatização, onde os fluidos desenvolvidos apresentam comportamento reológico melhor que o observado utilizando a argila padrão organofilizada, o que indica que as composições desenvolvidas apresentam potencial tecnológico para aplicação em perfuração de poços de petróleo.

Costa et al. (2012) estudaram a obtenção de argilas organofílicas purificadas através de tensoativos iônicos e não iônicos visando uso em fluidos de perfuração base óleo, concluindo que como o processo de hidrociclonagem realiza a retirada dos materiais acessórios, amostras obtidas com uma configuração ótima do hidrociclone podem conduzir a resultados adequados frente a normatização da Petrobras.

Silva et al., (2012) e Silva et al., (2014) após estudarem o desenvolvimento de argilas organofílicas com tensoativos não-iônicos visando uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base óleo, concluíram que os tensoativos estudados mostram eficácia no processo de incorporação nas argilas, evidenciando que amostras de argilas organofílicas podem atender as especificações da Petrobras para uso em perfuração de poços de petróleo base óleo.

Silva et al., (2013) estudaram as novas ocorrências de argilas esmectíticas do Estado da Paraíba, principalmente no Município de Pedra Lavrada, para uso em fluidos de perfuração base água e concluiu que as amostras estudadas apresentaram na sua composição mineralógica esmectita, caulinita e quartzo, como também atendiam parcialmente as especificações das normas da Petrobras para uso em fluidos de perfuração base água.

Ferreira et al., (2013) realizaram um relevante estudo para observar se há influência das variáveis de processo na obtenção de argilas organofílicas e concluíram que tanto as variáveis de processo envolvidas na dispersão das argilas quanto na organofilização, do ponto de vista de caracterização, não apresentaram influência na incorporação do tensoativo às argilas bentoníticas, sendo influentes o tipo de argila e tensoativo e a presença de sódio como agente defloculante, o que é muito importante do ponto de vista industrial pela melhor operacionalidade e condições de processamento.

## 2.7 Análise crítica

Observando as seções abordadas e os trabalhos anteriormente citados, é possível observar a escassez de estudos recentes na literatura relativos a influência que diferentes cátions podem exercer no processo de organofilização de argilas esmectíticas e nas propriedades reológicas de suas dispersões, provavelmente devido à complexidade que envolve esse tema, sendo esta a relevância científica do presente estudo.

Nessa perspectiva, o potencial de inovação deste trabalho é muito grande, pois engloba as possibilidades de: redução de uma etapa anterior ao processo de organofilização das argilas (etapa de aditivação); utilização de argilas nacionais para os diversos usos industriais, bem como o desenvolvimento de uma tecnologia nacional na produção de argilas organofílicas, evitando-se a importação desses insumos pela indústria química; transferência da tecnologia desenvolvida ao setor produtivo e demais interessados públicos e privados; promoção do desenvolvimento regional pela ampliação do leque de produtos adequados à industrialização dos diversos setores; domínio de novas tecnologias que serão objeto de publicações em anais e periódicos de forma a dar continuidade às filosofias existentes em nosso grupo de pesquisa, incentivando ao máximo a divulgação de resultados.

Com base nisto, existe então uma elevada probabilidade de desenvolvimento de novos métodos e processos, eventualmente patenteáveis como contribuição ao meio acadêmico e com repercussão no meio social.



### 3 MATERIAIS E METODOLOGIA

#### 3.1 Materiais

Para realização deste estudo foram selecionadas cinco amostras de novos jazimentos do estado da Paraíba, PB, Brasil, os quais vem sendo estudados devido ao fato do maior depósito, que se encontra em Boa Vista – PB, Brasil, estar se exaurindo, evitando-se assim a necessidade de importar esse insumo. Essas amostras diferem-se quanto as suas propriedades químicas e reológicas e foram fornecidas pela Bentonorth Minerais Ltda. Soledade, PB; são elas:

- AM1: Argila Chocolate - Mina UBM, Boa Vista – PB.
- AM2: Argila Verde Iodo - Mina Bravo, Boa Vista – PB.
- AM3: Argila Sortida - Mina Bravo, Boa Vista – PB.
- AM4: Argila Cinza - Mina Fazenda Campos, Olivedos - PB.
- AM5: Argila Cinza - Mina Sossego, Sossego – PB.

Os carbonatos a seguir foram utilizados na transformação das amostras policatiônicas em monocatiônicas afim de observar a eficiência dos cátions alcalinos terrosos nos processos utilizados nesta pesquisa. São eles:

- Carbonato de sódio anidro P.A ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) P.M.: 105,99 – Pureza: 99,5%.
- Carbonato de lítio P.A. ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) P.M.: 73,89 – Pureza: 99,0%.
- Carbonato de potássio anidro P.A. ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) P.M.: 138,21 – Pureza: 99,0%.

Provenientes da LABSYNTH – Produtos para Laboratórios Ltda. Diadema, SP.

O sal quaternário de amônio que foi utilizado no processo de organofilização das amostras é:

- Praepagem WB (cloreto de diestearil dimetil amônio) com 75% de matéria ativa (cuja quantidade de matéria ativa foi confirmada através da estufa a 60°C por 24h), onde o solvente é água. Fabricado pela empresa Clariant e gentilmente cedido pela empresa Oxiteno localizada em São Paulo, SP.

O meio líquido orgânico dispersante que será utilizado nos testes de inchamento e nos estudos reológicos para fluidos base orgânica foi:

- óleo diesel comercial com densidade a 25°C de 0,853kg/L.

### 3.2 Metodologia

As amostras policatiônicas foram beneficiadas industrialmente, peneira ABNT nº200 (0,074mm), chegando acondicionadas em sacos de papel. Em seguida, foram determinados os teores de umidade retirando quantidades pequenas de material de partes aleatórias (para que se obtivesse uma amostra representativa) dos sacos e colocando em outro saco plástico menor para homogeneização. Foram então retiradas 10g da argila (úmida) para estufa a 110°C por 24h, determinando-se assim os teores de umidade (%). Em seguida as amostras policatiônicas foram caracterizadas física, química e mineralógicamente através da difração de raios X (DRX), composição química através de métodos clássicos (volumetria, gravimetria e titulometria), análise granulométrica por difração a laser (AG), análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG), determinação da capacidade de troca de cátions (CTC) e área específica (AE). Após caracterização, as amostras policatiônicas foram transformadas em monocatiônicas através da aditivação com os  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e, em seguida novamente caracterizadas.

Para uma melhor compreensão, o presente estudo foi dividido em 2 (duas) partes, conforme o fluxograma da Figura 1, a seguir, onde:

- Na Parte I foi realizado um estudo reológico das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com os  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  para fluidos de perfuração base água, através do inchamento em base aquosa baseado no Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners (ASTMD 5890-11); da determinação das viscosidades aparente (VA), viscosidade plástica (VP) e volume do filtrado (VF), com base na norma da Petrobras EP-1EP-00011-A, 2011; determinação das VA, VF, relação LE/VP, com base na norma API 13A, 1993 e dos comportamentos tixotrópicos dessas dispersões para fluidos base água através de curvas de fluxo.

As amostras policatiônicas e monocatiônicas foram organofilizadas e caracterizadas através das análises citadas anteriormente, com exceção da AG, CTC e AE. O sal quaternário de amônio praepagem WB foi caracterizado através da TG.

- Na Parte II foram estudados os comportamentos tixotrópicos das dispersões

obtidas com as amostras organofílicas através do inchamento em base orgânica (ASTMD 5890-11), compatibilidade dessas amostras com o meio orgânico diesel, através da determinação da VA com base na norma da Petrobras EP-1EP-00023-A, 2011, além de estudar os comportamentos tixotrópicos dessas dispersões para fluidos base orgânica através de curvas de fluxo.

Os ensaios descritos foram realizados nos Laboratórios de Tecnologia dos Materiais, Caracterização dos Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, e Laboratório de Análises Minerais da Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia, todos situados na Universidade Federal de Campina Grande, PB.

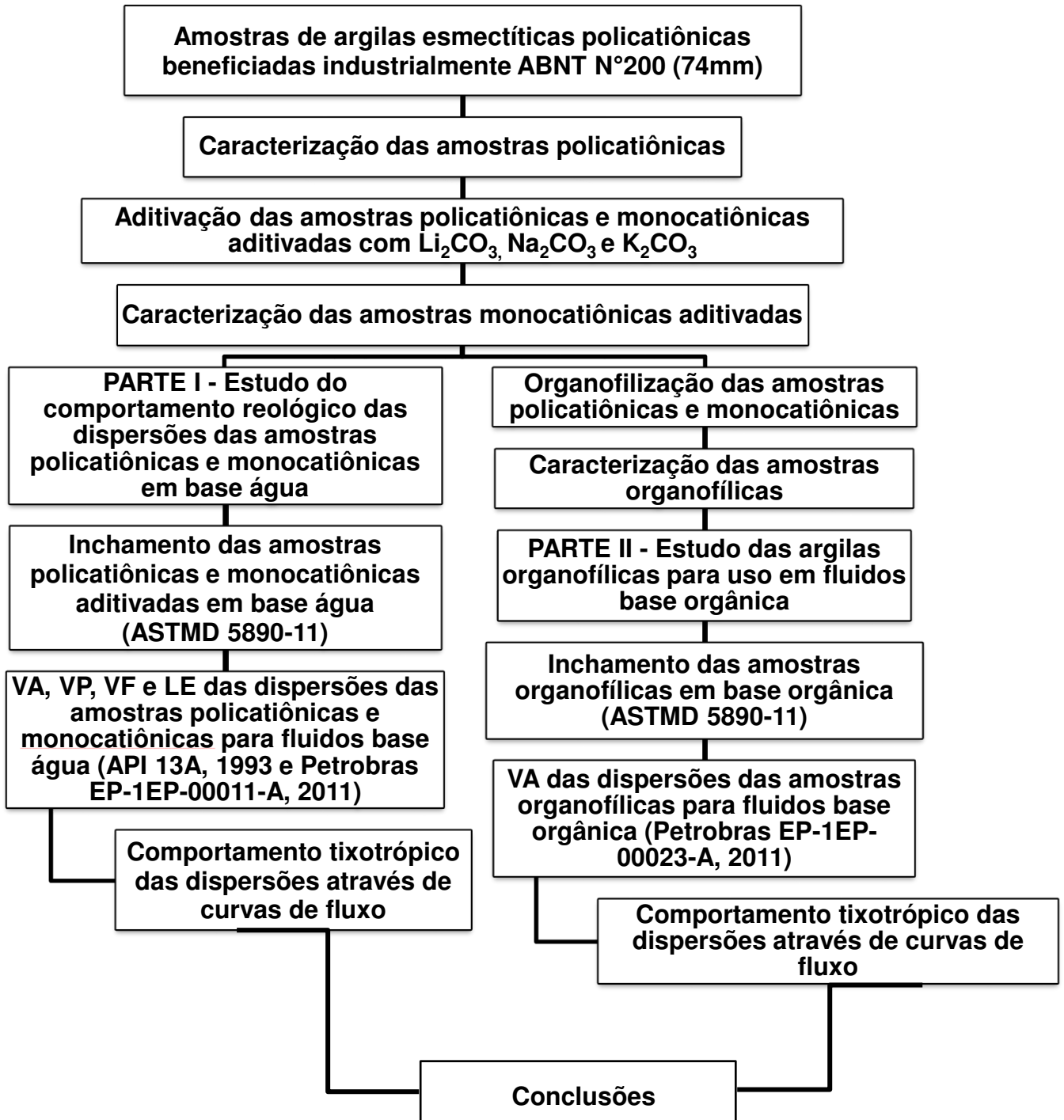


Figura 1- Fluxograma da metodologia do estudo.

### **3.2.1 Caracterização das amostras de argilas esmectíticas policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com o $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , e $\text{K}_2\text{CO}_3$ .**

#### **3.2.1.1 Difração de raios X (DRX)**

As argilas bentoníticas policatiônicas e as argilas organofílicas obtidas foram passadas em peneira ABNT nº200 (0,074mm) e acondicionadas em porta amostra de Al para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi a  $\text{K}\alpha$  do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de 2°/min e passo de 0,02°; na faixa de 2° a 60°. Não se utilizou moléculas polares tais como: etileno glicol e glicerol para confirmação das argilas do grupo da esmectita, pois isto foi direcionado na coleta de amostras.

#### **3.2.1.2 Análises químicas através do método clássico (volumetria, gravimetria e titulometria)**

Essa análise determina a concentração da 'solução problema' através de adições sucessivas de porções de uma solução conhecida, empregando a separação dos componentes de interesse por técnicas como precipitação, extração ou destilação. Os componentes separados foram tratados com reagentes que em contato com a solução problema produzem compostos identificados pela sua cor, solubilidade, pontos de fusão e ebulição, identificando assim as espécies químicas presentes. A quantificação dos elementos de interesse pode assim ser feitas por um conjunto de técnicas simples e muito precisas como a volumetria (titulações) e a gravimetria (medidas de massa), que compõem os métodos clássicos de análise química. Foi utilizada a metodologia existente no Laboratório de Análises Mineraias da Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia da UFCG. As perdas ao rubro (PR) das amostras foram determinadas por calcinação a 1000°C com as amostras secas a 110°C. Após o processo de organofilização foram determinados os teores (%) de sais (decorrentes dos carbonatos e tensoativo iônico utilizados) que foram incorporados nas amostras em estudo, com base na PR das amostras, observando, paralelamente, se os cátions presentes influenciaram no processo de organofilização, de forma a justificar a indicação existente (Patente PI 0901329-6 A2, 2011; Ferreira, 2009) de que os cátions presentes terão pouca influência no processo de organofilização, uma vez que este

processo ocorre por adsorção e não por troca.

### **3.2.1.3 Análise granulométrica por difração a laser (AG)**

A análise granulométrica por difração de laser usa o método de dispersão de partículas em fase líquida em conjunto com um processo de medida óptico através de difração de laser. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas. Para realização desta caracterização, foram utilizadas 5g de argila obtida em peneira ABNT nº200 (0,074mm) para 8,9ml de hexametáfosfato de sódio (somente nas amostras policatiônicas foram utilizados o referido defloculante para análise, uma vez que os carbonatos utilizados posteriormente nas amostras aditivadas já atuam como defloculantes nas dispersões) e dispersas em 250mL de água destilada em um agitador Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000rpm por 10min, em seguida estas dispersões foram colocadas em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingirem a concentração ideal que é de 170 unidades de difração/área de incidência.

### **3.2.1.4 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e TG)**

A análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) são úteis em processos de produção cerâmica para indicar as faixas de temperaturas onde ocorrem as perdas de massas e as temperaturas em que ocorrem transformações endotérmicas e exotérmicas. As curvas térmicas foram obtidas através de um sistema de Análises Térmicas Modelo RB-3000 da BP Engenharia Indústria e Comércio, com razão de aquecimento 12,5°C/min. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000°C e o padrão utilizado na ATD foi o óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) calcinado, em atmosfera de ar.

### **3.2.1.5 Capacidade de troca de cátions (CTC) e área específica (AE)**

As CTC e AE das amostras foram determinadas através do método de adsorção de azul de metileno, descrito por Ferreira et al., (1972). Os resultados de CTC serão apresentados em meq/100g de argila seca e os de AE em m<sup>2</sup>/g. Essa

técnica é bastante utilizada para determinação da CTC e da superfície específica para argilas por ser rápida, simples, de baixo custo e apresentar boa reprodutibilidade. É baseada na rápida adsorção dos cátions de azul de metileno em materiais com superfície negativa quando em solução aquosa. O mecanismo de troca neste caso é irreversível e desacelera à medida que os sítios de troca vão sendo preenchidos pelos novos cátions e o ensaio é realizado de acordo com as seguintes etapas:

1. Preparação da solução de azul de metileno de 0,01N de concentração.
2. Preparação de uma dispersão de 0,5g de argila (peneira ABNT nº 325) com 300mL de água deionizada sob agitação mecânica.
3. Ajuste do pH utilizando uma solução de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a 1N tornando-o alcalino e, logo após, com uma solução de ácido clorídrico (HCl) a 1N, para deixá-lo ácido.
4. Após estabelecido o pH, a suspensão é mantida em agitação e são adicionados 2mL da solução de azul de metileno (0,01N) em intervalos de 5min.
5. Antes de cada adição com azul de metileno, uma pequena alíquota da mistura é retirada e disposta sobre um papel-filtro, onde se encontra o registro do volume de solução de azul de metileno gasto (mL) correspondente.
6. O procedimento é repetido até que se observe a formação de uma auréola azul caracterizando que o ponto final (ponto de viragem) foi atingido.
7. A capacidade de troca de cátions é então calculada com base no volume da solução de azul de metileno utilizada até o ponto final e na massa da argila utilizada.

### **3.2.2 Processo de aditivação**

O processo de aditivação foi realizado da seguinte forma: levando-se em consideração a umidade e a CTC, foram pesadas aproximadamente 1kg (equivalente seca) de cada amostra e foram calculados o equivalente grama e o miliequivalente grama de cada carbonato envolvido ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Através da massa da amostra que foi utilizada, foram calculadas as massas de carbonatos necessárias para aditar cada amostra de argila. Sabendo-se o valor da umidade das amostras, foi colocada água para que junto a ela fosse atingida uma umidade ideal 30-40%. Foram então colocadas em sacos fechados durante 5 dias de cura (Processo Padua). Após

esse período, as amostras foram colocadas em bandejas metálicas e secas ao sol, utilizando a mesma sistemática que é feita em escala industrial. As amostras permaneceram por um período entre 2 a 3h, onde a cada 15min eram reviradas, os torrões maiores eram cominuidos para que o processo de secagem se desse mais rapidamente.

### **3.2.3 PARTE I - Estudo do comportamento reológico das dispersões das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , e $\text{K}_2\text{CO}_3$ em base água.**

#### **3.2.3.1 Inchamento das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas em base água (ASTMD 5890-11)**

Este ensaio é baseado no Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners (ASTMD 5890-11). As classificações consideradas para o inchamento são: valores iguais ou inferiores a 2mL/g foram considerados como “não inchamento”; valores maiores que 2 e menores ou iguais a 5mL/g como “inchamento baixo”; valores maiores que 5 e menores ou iguais a 8mL/g como “inchamento médio” e valores acima de 8mL/g como “inchamento alto” (Ferreira, 2009). Este método foi utilizado mostra a compatibilidade das amostras com o meio a qual foi submetida, seja água ou meios orgânicos.

#### **3.2.3.2 Ensaio de viscosificante para fluidos base água na exploração e produção de petróleo (EP-1EP-00011-A, Petrobrás, 2011)**

##### **3.2.3.2.1 Preparação dos fluidos base água**

Foram colocados 24,3g (equivalente seca) de amostra para 500ml de água destilada (4,86%) no copo do misturador onde a suspensão foi agitada por 20min, após esse tempo a suspensão ficou em repouso por 24h em recipiente fechado e temperatura ambiente. A suspensão foi então agitada por 5min e transferida para o recipiente do viscosímetro Fann modelo 35A para determinação das deflexões em 600rpm e 300rpm. As propriedades reológicas determinadas foram: viscosidade



aparente (VA), limite de escoamento (LE). O volume de filtrado (VF) foi determinado em filtro prensa da marca Fann com papel de filtro tipo Whatman nº 50.

### 3.2.3.2.2 Normatização dos fluidos base água

Os fluidos base água seguiram as normatizações estabelecidas pela Petrobrás (EP-1EP-00011-A, 2011A) e API 13A, 1993, apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Norma EP-1EP-00011-A, Petrobrás e API 13A, 1993.

<b>Argila ativada (Petrobras, EP-1EP-00011-A, 2011)</b>		
Características	Bentonita	
	Mínimo	Máximo
VA (cP) = $L_{600/2}$	15,0	-
VP (cP) = $L_{600} - L_{300}$	4,0	-
LE (cP)	-	-
VF (ml)	-	18,0
<b>API 13A, 1993</b>		
Características	Bentonita	
	Mínimo	Máximo
VA (cP) = $L_{600/2}$	15,0	-
VP (cP) = $L_{600} - L_{300}$	-	-
LE (cP) = $L_{300} - VP$	-	-
LE/VP (cP)	-	3,0
VF (ml)	-	15,0

### 3.2.3.3 Curvas de fluxo no viscosímetro Brookfield (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento)

As medidas das curvas de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) foram obtidas em quilopascal (Pa) e feitas em um reômetro de cilindros coaxiais Brookfield, modelo DV3T (spindle LV4), após o repouso de 24 horas do preparo da solução, visando observar o comportamento tixotrópico das dispersões. A verificação da existência da tixotropia é feita através da avaliação das curvas de escoamento obtidas variando-se a taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ) ou a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) durante um período de tempo, mantendo-se a temperatura constante. Após o ensaio, se o fluido for tixotrópico ou reopético, nota-se a presença da histerese:

quando a curva relativa ao aumento de  $\gamma$  não é coincidente com a curva de decréscimo de  $\gamma$  na curva de escoamento (Shiroma, 2012).

#### **3.2.4 Processo de organofilização**

O processo de organofilização foi realizado da seguinte forma: em 3,615L de água destilada foram adicionados 150g (equivalente seca) da argila a ser organofilizada, em seguida a dispersão foi agitada por 20min e então adicionado o sal quaternário de amônio, em torno de 40% da massa de argila seca a ser organofilizada; após a adição, a agitação foi mantida por mais 20min; realizando-se a filtração com lavagem e em seguida sendo levado a estufa a 60°C, onde permaneceu entre 24h e 96h; por fim a argila organofilizada foi beneficiada e peneirada em peneira ABNT nº 200 (74 $\mu$ m). Quando do uso do sal quaternário de amônio a quantidade adicionada à argila durante o processo de organofilização deverá ser igual à capacidade de troca de cátions apresentada pela argila bentonítica e para uma capacidade de troca de cátions da ordem de 100meq/100g de argila seca a quantidade de sal é da ordem de 25% da massa de argila a ser organofilizada (Valenzuela, 1994). Porém, bons resultados são obtidos quando se excede esse valor. Estudos mostram que na organofilização com tensoativos iônicos o fenômeno de troca de cátions (absorção) governa todo o processo (Patente PI 0901329-6 A2, 2011; Ferreira, 2009).

#### **3.2.5 Caracterização das amostras de argilas esmectíticas policatiônicas e monocatiônicas organofílicas.**

A caracterização das amostras organofílicas foram iguais as realizadas para as amostras policatiônicas e monocatiônicas, com exceção da AG, CTC e AE, devido meio utilizado nessas análises ser a água.

### **3.2.6 PARTE II – Estudo do comportamento reológico das dispersões das amostras policatiônicas e monocatiônicas organofílicas em base orgânica.**

#### **3.2.6.1 Inchamento das amostras organofílicas em base orgânica (ASTMD 5890-11)**

A descrição desse ensaio foi feita na seção 3.2.3.1.

#### **3.2.6.2 Estudo das argilas organofílicas para fluidos de perfuração à base de óleo (EP-1EP-00023-A, Petrobras, 2011)**

##### **3.2.6.2.1 Preparação dos fluidos base orgânica**

Os fluidos de perfuração base orgânica foram preparados da seguinte forma: em um copo do agitador Hamilton Beach N5000 foram adicionados 336mL do meio líquido orgânico que é a base do fluido e sob agitação contínua foram adicionados 84mL de uma solução saturada de NaCl (0,395g/mL) mantendo-se agitação por 5min. Esta solução de NaCl visa simular a contaminação da água do mar, que ocorre em situações reais de perfuração em plataformas marítimas. Esta emulsão é chamada de lama base. Em seguida, foi adicionada a argila organofílica nos teores de 2,4g; 6,0g; 9,6g e 13,2g, sendo mantida a agitação por 15min. Depois de preparado, o fluido foi colocado em um “roller over” (estufa rotativa) aquecida a 66°C, permanecendo no seu interior por 16h para ocorrer o envelhecimento.

Após 16h de envelhecimento o fluido foi retirado e agitado por mais 5min no agitador Hamilton Beach N5000 a 17000rpm. Em seguida, a dispersão foi colocada em um viscosímetro FANN 35A por 2min e então será medida a deflexão do ponteiro, a 600rpm, e após 15s medida a deflexão do ponteiro, a 300rpm, e calculada a viscosidade aparente (VA), sendo expresso em cP.

##### **3.2.6.2.2 Normatização dos fluidos base orgânica**

Os fluidos base orgânica seguiram as normatizações estabelecidas pela Petrobrás de Requisitos mínimos de viscosidade aparente para fluidos de perfuração base óleo (EP-1EP-00023-A, 2011A), apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Norma EP-1EP-00023-A, Petrobrás, 2011

<b>Fluidos base orgânica (Norma EP-1EP-00023-A, 2011)</b>	
Massa do produto (g/420mL de lama-base)	Viscosidade Aparente (cP) mínima
2,4	6,0
6,0	8,0
9,6	11,0
13,2	16,0

### **3.2.6.3 Curvas de fluxo no viscosímetro Fann (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento)**

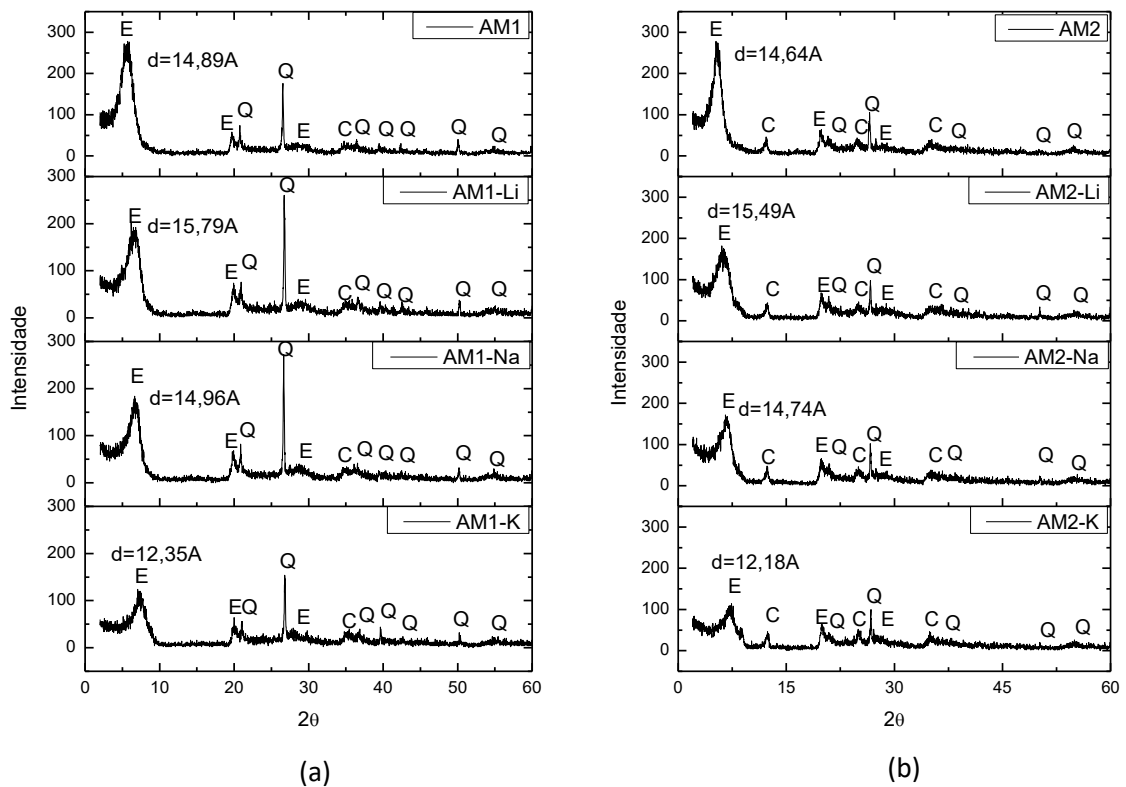
As medidas das curvas de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) foram obtidas em quilopascal (kPa) e realizadas através do viscosímetro Fann modelo 35A, uma vez que a norma da Petrobras EP-1EP-00023-A, 2011A para fluidos base orgânica leva em consideração esse viscosímetro, diferentemente do viscosímetro utilizado na seção 3.2.3.3 deste trabalho. Após o envelhecimento, a lama base foi então agitada por 5min e transferida para o recipiente do viscosímetro para determinação das deflexões em 3, 6, 100, 200, 300 e 600rpm para a obtenção das curvas de fluxo.

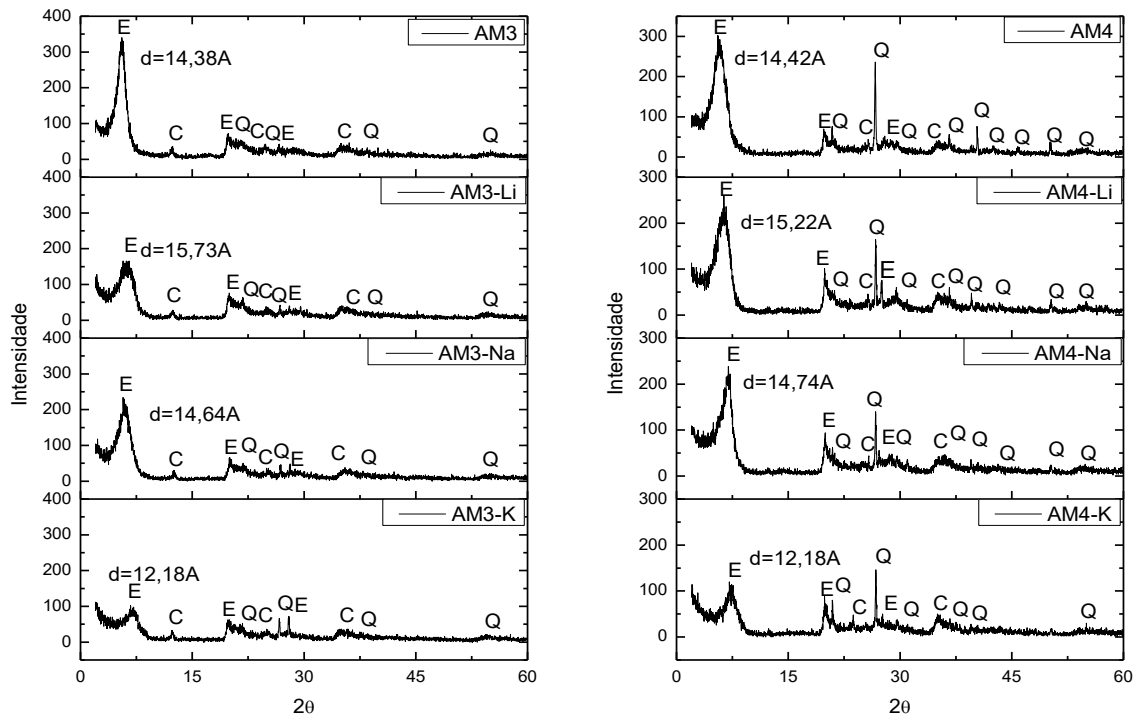
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com os carbonatos $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{Li}_2\text{CO}_3$ e $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

#### 4.1.1 Difração de raios X (DRX)

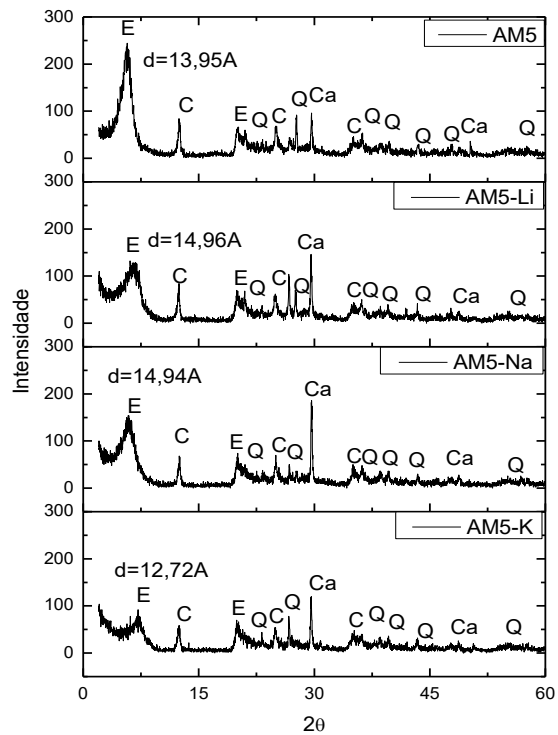
Na Figura 2 (a) (b) (c) (d) e (e) e Tabela 3 estão contidos os resultados de difração de raios X e distâncias interplanares basais do pico característico da esmectita, respectivamente, das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com os carbonatos  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .





(c)

(d)



(e)

Figura 2 (a) (b) (c) (d) e (e): DRX das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas. (E= Esmeclita, Q= Quartzo, C= Caulinita, Ca=Calcita)

Tabela 3: Distância interplanar basal do pico característico da esmectita nas amostras policatiônicas e aditivadas.

AMOSTRAS	$2\theta$ (°)	d (Å)
AM1	5,93	14,89
AM1-Li	5,59	15,79
AM1-Na	5,90	14,96
AM1-K	7,15	12,35
AM2	6,03	14,64
AM2-Li	5,70	15,49
AM2-Na	5,99	14,74
AM2-K	7,25	12,18
AM3	6,14	14,38
AM3-Li	5,61	15,73
AM3-Na	6,03	14,64
AM3-K	7,25	12,18
AM4	6,12	14,42
AM4-Li	5,80	15,22
AM4-Na	5,99	14,74
AM4-K	7,25	12,18
AM5-NAT	6,33	13,95
AM5-Li	5,90	14,96
AM5-Na	5,70	14,94
AM5-K	6,94	12,72

Analisando a Figura 2 (a) (b) (c) (d) e (e) podemos observar as seguintes fases mineralógicas: esmectita (JCPDS:10-0357), caracterizadas por 15,20Å, 4,48Å e 3,05Å; caulinita (JCPDS:78-2110), caracterizada pelas distâncias interplanares de 7,14Å, 3,365Å e 2,55Å; quartzo (JCPDS:46-1045), caracterizado por 4,26Å, 3,34Å, 2,16Å, 1,81Å e 1,67Å e na amostra AM5 e suas correspondentes aditivadas, observa-se a presença de calcita (JCPDS:05-0586), caracterizada por 3,01Å e 1,92Å compatíveis com os elevados teores de CaO das análises químicas (Tabela 4). Analisando os valores contidos na Figura 2 e Tabela 3 podemos observar que houve, antes do processo de organofilização, um aumento nas distâncias interplanares das amostras aditivadas com o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , nessa ordem, quando comparadas com suas correspondentes policatiônicas, no entanto, as amostras aditivadas com o  $\text{K}_2\text{CO}_3$  apresentaram distâncias interplanares inferiores as suas correspondentes policatiônicas. Também é possível observar uma pequena redução na intensidade do pico característico da esmectita d(001) nas amostras aditivadas quando comparadas com suas respectivas policatiônicas, isso se deve ao fato das argilas aditivadas terem seguido a sistemática feita em escala industrial, onde foram secas ao sol por um

período entre 2 a 3h. Pode-se observar também que as distâncias interplanares do pico característico da esmectita  $d(001)$  foram semelhantes para cada amostra de acordo com o cátion predominante; para as amostras de argilas esmectíticas policatiônicas esse valor variou de 13,95Å para as amostras AM5 a 14,89Å para a amostra AM1; para as amostras aditivadas com o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  esse valor variou de 14,96Å para a amostra AM5-Li a 15,79Å para a amostra AM1-Li; para as amostras aditivadas com o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  esse valor variou de 14,64Å para a amostra AM4-Na a 14,96Å para a amostra AM1-Na e para as amostras aditivadas com o  $\text{K}_2\text{CO}_3$  esse valor variou de 12,18Å para as amostras AM2-K, AM3-K e AM4-K a 12,72Å para as amostras AM5-K.

É possível ainda observar uma relação entre os resultados de DRX com a granulometria das amostras em estudo (Figura 3), onde maiores valores de distâncias interplanares nos picos característicos das esmectitas também representaram maiores teores de fração  $x < 2\mu\text{m}$  nas amostras.

Zhou et al. (2015) e Zhuang et al., (2015) ao estudar as argilas da China e da Ucrânia, respectivamente, encontraram resultados de DRX semelhantes aos resultados do presente estudo.

#### 4.1.2 Composição química através do método clássico

Na Tabela 4 estão contidos os resultados da composição química através do método clássico (volumetria, gravimetria e titulometria) das amostras policatiônicas e monicatiônicas aditivadas com os carbonatos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Tabela 4: Composição química das amostras em estudo.

Amostras	Determinações (%)										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ti <sub>2</sub> O	Outros	PR
AM1	56,37	18,40	8,46	3,16	1,87	-	-	0,64	0,90	1,70	8,50
AM2	50,35	23,14	9,64	2,71	0,89	-	-	1,33	1,22	0,58	10,14
AM3	54,49	20,38	9,96	2,40	1,00	-	-	0,51	1,09	0,28	9,89
AM4	53,51	22,07	4,16	3,36	2,92	-	-	0,63	0,68	0,30	12,37
AM5	46,43	23,55	4,79	2,64	6,69	-	-	0,98	0,72	0,32	13,88
AM1-Li	53,85	17,58	8,08	3,02	1,78	-	3,50	0,61	0,86	2,13	8,59
AM2-Li	47,65	21,89	9,12	2,57	0,84	-	3,54	1,26	1,16	1,17	10,80
AM3-Li	51,98	19,45	9,50	2,29	0,96	-	3,49	0,48	1,03	0,84	9,98
AM4-Li	50,41	20,79	3,92	3,16	2,75	-	3,89	0,59	0,64	1,12	12,73
AM5-Li	43,88	22,26	4,53	2,50	6,32	-	3,35	0,93	0,68	1,06	14,49
AM1-Na	52,69	17,20	7,91	2,95	1,74	4,90	-	0,60	0,84	2,42	8,75



<b>AM2-Na</b>	47,82	21,97	9,16	2,58	0,84	4,71	-	1,26	1,16	1,36	9,14
<b>AM3-Na</b>	51,38	19,22	9,39	2,26	0,94	4,48	-	0,48	1,03	1,05	9,77
<b>AM4-Na</b>	51,58	21,28	4,01	3,24	2,82	4,83	-	0,61	0,64	1,18	9,81
<b>AM5-Na</b>	44,33	22,49	4,58	2,52	6,39	4,24	-	0,94	0,68	1,22	12,61
<b>AM1-K</b>	53,79	17,56	8,08	3,01	1,78	-	-	4,32	0,86	2,86	7,74
<b>AM2-K</b>	48,50	22,28	9,28	2,61	0,85	-	-	4,05	1,18	2,48	8,77
<b>AM3-K</b>	53,02	19,84	9,69	2,34	0,98	-	-	4,16	1,06	1,34	7,57
<b>AM4-K</b>	53,44	22,04	4,15	3,35	2,92	-	-	4,27	0,68	1,55	7,60
<b>AM5-K</b>	44,43	22,54	4,59	2,53	6,40	-	-	3,90	0,69	2,07	12,85

PR: Perda ao rubro

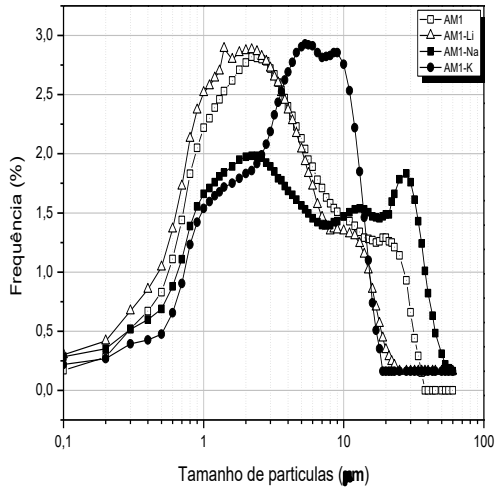
- Ausente

Analisando os resultados da Tabela 4, podemos observar que não houve mudanças significativas na composição química das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas. As amostras em estudo apresentaram teores  $\text{SiO}_2$  na faixa de (43%-56%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (17%-23%), provenientes das folhas tetraédricas e octaédrica, sílica livre e outros minerais,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3%-9%),  $\text{MgO}$  (2%-3%),  $\text{CaO}$  (0%-6%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (4,24%-4,90%),  $\text{Li}_2\text{O}$  (3,35%-3,39%) e  $\text{K}_2\text{O}$  (0,48%-4,32%). A presença do Fe, Mg e outros são decorrentes de substituições isomórficas que ocorrem na folha octaédrica (Bertagnolli e Silva, 2012), permanecendo após o processo de aditivação, o que indica que estão continuamente presentes ao longo da rede cristalina, mesmo com a aditivação (Bennour et al., 2015). A amostra AM5 apresentou teor de  $\text{CaO}$  considerável em relação as demais amostras, provavelmente devido ao fato dessa amostra ser proveniente de uma região derivada da decomposição de calcário. O teor de  $\text{CaO}$  também pôde ser observado nos resultados de DRX (Figura 2). As amostras aditivadas com os carbonatos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  apresentaram os respectivos cátions em suas composições químicas, evidenciando o processo de aditivação.

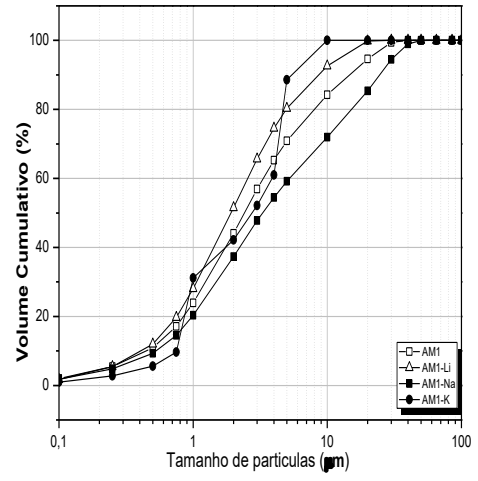
Os resultados apresentados são típicos das argilas do estado da Paraíba, Brasil (Silva et al., 2012; Ferreira, et al., 2013), porém, composições químicas semelhantes também são encontradas quando comparadas com argilas importadas, a exemplo de argilas da China (Zhou et al., 2015), Ucrânia (Zanelli et al., 2015), Tunísia (Bennour et al., 2015) e Alemanha, Espanha e Estados Unidos (Delavernhe et al., 2015).

#### 4.1.3 Análise granulométrica por difração a laser (AG) das amostras

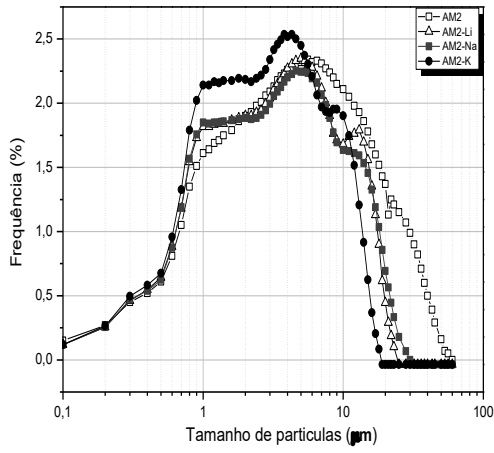
Na Figura 3 e Tabela 5 estão contidos os resultados da distribuição de tamanho de partícula por difração a laser das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com os carbonatos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .



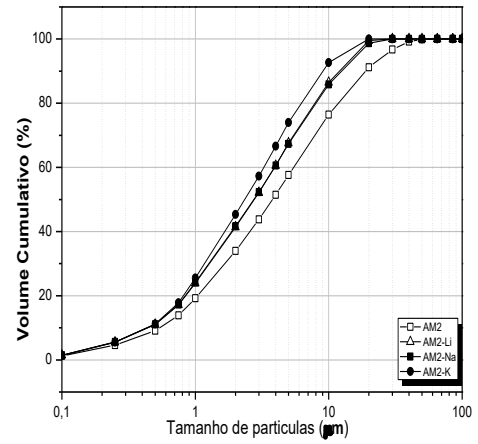
(a)



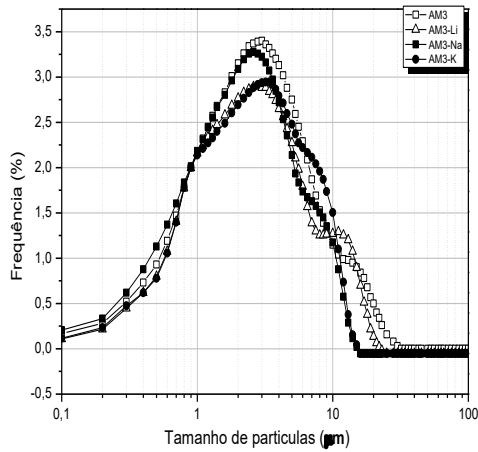
(b)



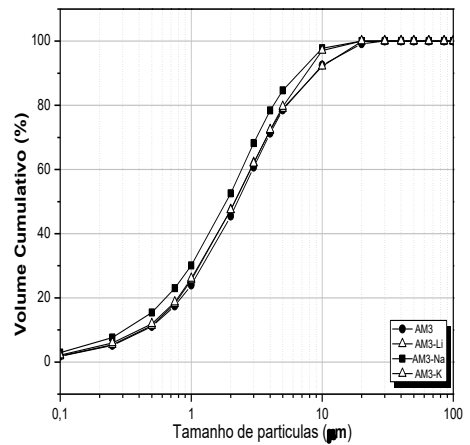
(c)



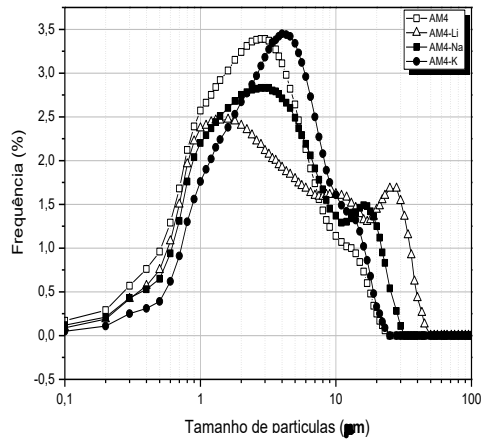
(d)



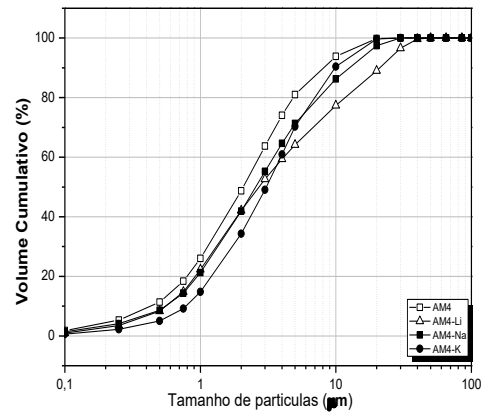
(e)



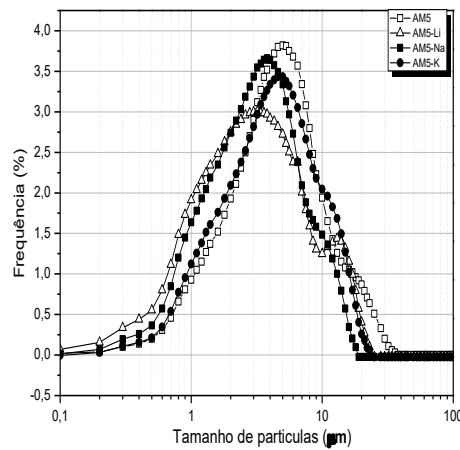
(f)



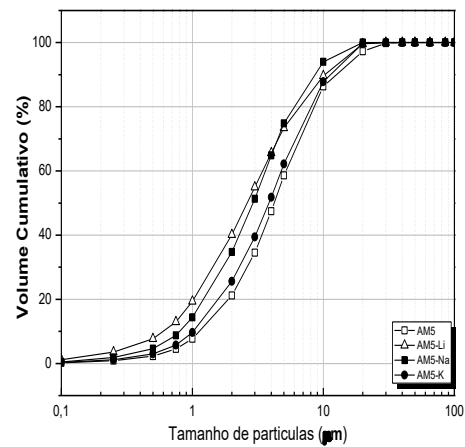
(g)



(h)



(i)



(j)

Figura 3: Distribuição do tamanho de partículas das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas: volume acumulado (a) (c) (e) (g) (i), histograma (b) (d) (f) (h) (j).

Tabela 5 – Distribuição granulométrica por difração a laser das amostras em estudo.

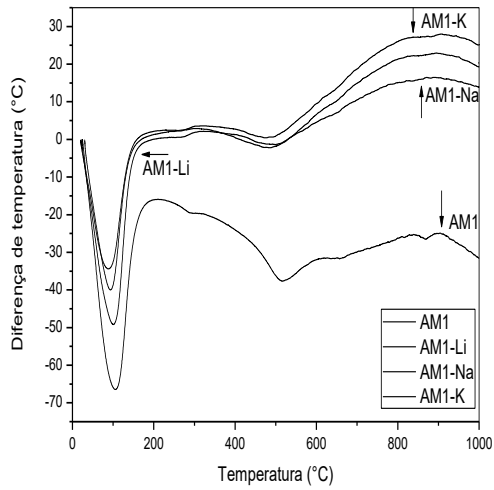
Argilas	$x < 2\mu\text{m}$ (%)	$2\mu\text{m} < x < 20\mu\text{m}$ (%)	$x > 20\mu\text{m}$ (%)	Diâmetro Médio ( $\mu\text{m}$ )
AM1	44,07	50,54	5,39	5,06
AM1-Li	51,53	48,31	0,16	3,26
AM1-Na	37,32	48,02	14,66	8,15
AM1-K	31,14	68,86	0,00	4,73
AM2	33,98	68,19	8,83	7,08
AM2-Li	41,38	58,19	0,43	4,45
AM2-Na	41,68	56,99	1,33	4,62
AM2-K	45,36	54,64	0,00	3,61
AM3	45,44	53,76	0,80	3,58
AM3-Li	47,46	52,41	0,13	3,43
AM3-Na	52,58	47,42	0,00	2,67

AM3-K	47,34	52,66	0,00	3,06
AM4	31,94	64,67	3,39	4,99
AM4-Li	42,08	46,94	10,98	6,78
AM4-Na	41,88	55,54	2,58	4,62
AM4-K	34,32	65,39	0,29	4,28
AM5	21,18	76,09	2,73	5,62
AM5-Li	40,12	59,52	0,36	4,06
AM5-Na	21,18	76,09	0,00	3,78
AM5-K	25,62	74,12	0,26	4,95

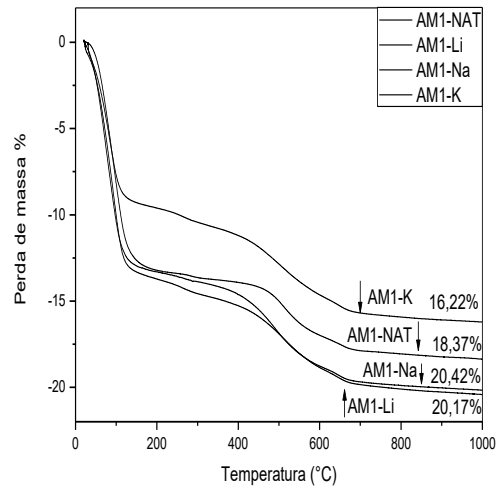
Analisando a Figura 3 e os resultados contidos na Tabela 5 podemos observar que as amostras policatiônicas apresentaram curvas monomodais e bimodais com diâmetros médios na faixa de 3,58 $\mu$ m a 7,08 $\mu$ m para as amostras AM4 e AM2, respectivamente, e de 2,67 $\mu$ m a 8,15 $\mu$ m para as amostras aditivadas AM3-Na e AM1-Na, respectivamente; também é possível observar que o diâmetro médio (Dm) diminui na maioria das amostras aditivadas quando comparadas com suas respectivas policatiônicas, com exceção da AM1-Na e AM4-Li, onde seus Dm foram maiores que quando policatiônicas. A fração  $x < 2\mu$ m, para as amostras policatiônicas, variam na faixa de 21,18% a 45,44% nas amostras AM5 e AM3, respectivamente, e para as amostras aditivadas variam de 21,18% a 52,58% nas amostras AM5-Na e AM3-Na, respectivamente; observou-se também que a fração  $x < 2\mu$ m aumenta na maioria das amostras aditivadas quando comparadas com suas respectivas policatiônicas, com exceção da AM1-Na e AM4-K, onde as frações  $x < 2\mu$ m foram menores que quando policatiônicas. A fração  $x < 20\mu$ m diminuiu na maioria das amostras aditivadas quando comparadas com suas respectivas policatiônicas, com exceção da AM1-Na e AM4-Li, onde as frações  $x < 20\mu$ m foram maiores que quando policatiônicas. O Dm das amostras aditivadas diminui e a fração  $x < 2\mu$ m aumenta quando comparadas com suas respectivas amostras policatiônicas devido ao fato dos carbonatos atuarem como defloculantes nas dispersões das amostras aditivadas, evitando assim a aglomeração das partículas. Gaidzinski et al. (2009) e Gaidzinski et al. (2011), afirmaram que, melhores propriedades reológicas são encontradas em amostras com menores diâmetros médios e com maiores teores de partículas com  $x < 2\mu$ m; o que de fato pôde ser confirmado nesse estudo, tanto nas curvas de fluxo (Figura 6) como nos resultados de VA e VP (Figura 5); isso ocorre pois é a concentração da fração argilosa (sem participação dos minerais acessórios) que apresenta as características necessárias para melhorar/aumentar o comportam reológico das dispersões.

#### 4.1.4 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e TG)

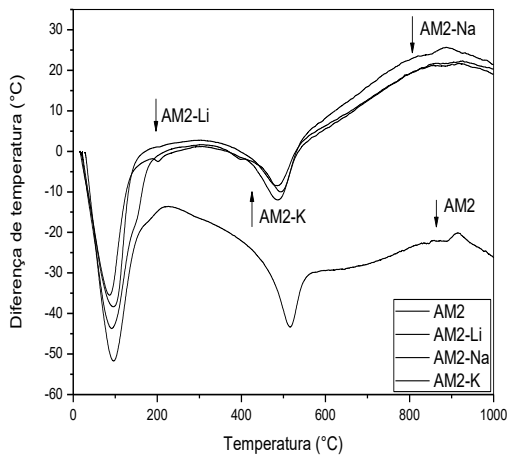
A Figura 4 (a) (c) (e) (g) (i) ilustra as curvas de ATD e a Figura 4 (b) (d) (f) (h) (j) ilustra as curvas de ATG das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas.



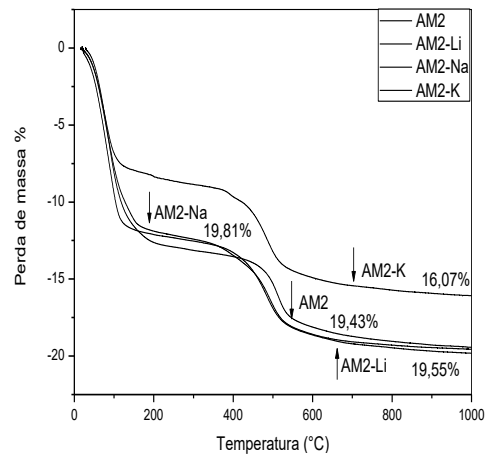
(a)



(b)



(c)



(d)

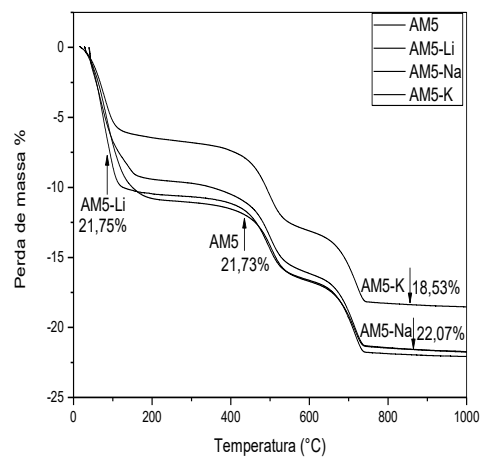
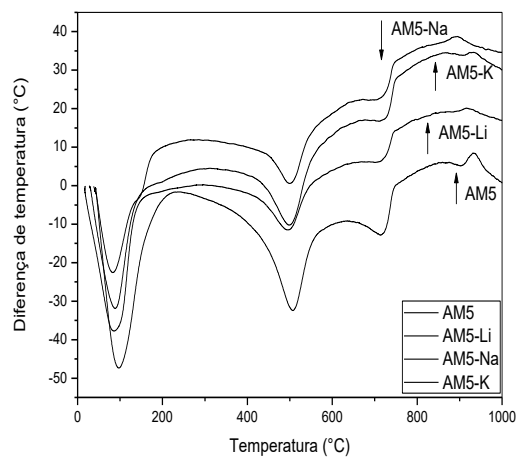
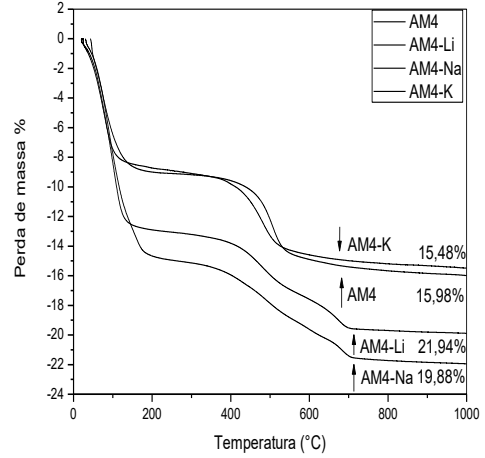
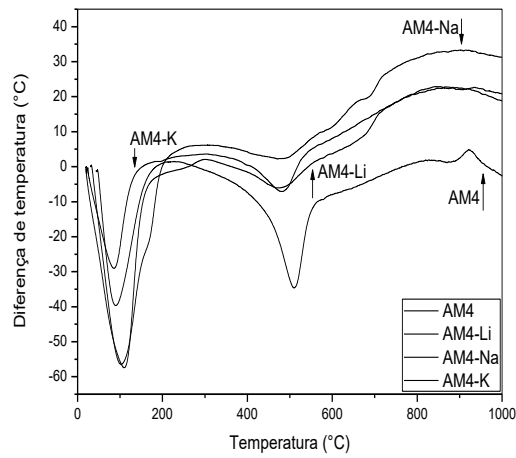
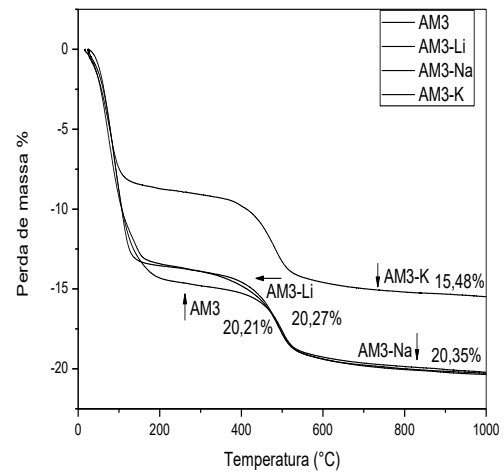
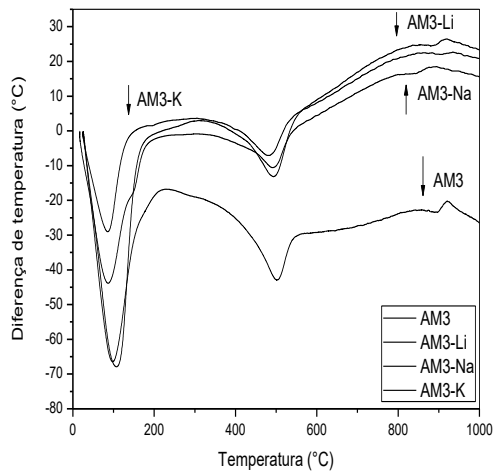


Figura 4: ATD (a) (c) (e) (g) e (i) e TG (b) (d) (f) (h) e (j) das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas.

Analisando as curvas de ATD das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas (Figura 4 (a) (c) (e) (g) e (i)) foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico em torno de 100°C, caracterizando a presença de água livre e adsorvida. Essa presença de água livre e adsorvida foram menores nas argilas aditivadas com potássio, seguida do sódio e do lítio. O íon potássio é uma exceção dentre os íons monovalentes, devido ao seu raio ajustar-se perfeitamente no espaço entre camadas, retendo com isso menos água, diferentemente dos outros cátions monovalentes (lítio e sódio) que se hidratam excessivamente, causando o inchamento da argila e com isso retendo mais água. De forma geral, os íons com menor diâmetro hidratado tendem a ter maior atividade inibidora de reatividade, e são considerados uma ótima alternativa no controle de expansão de formações ativas. Banda exotérmica em torno de 180°C a 450°C, correspondente à combustão de matéria orgânica; pico endotérmico em torno de 510°C caracterizando a presença de hidroxilas da folha octaédrica, pico endotérmico com máximo em 900°C característico da destruição do retículo cristalino e algumas delas apresentam pico exotérmico com máximo em 940°C característico da nucleação de mulita com liberação de quartzo  $\beta$  a partir da estrutura amorfa criada anteriormente. A ATD das amostras AM5 policatiônicas e aditivadas apresentam um pico endotérmico com máximo em 700°C característico a presença de carbonatos, provavelmente a calcita (CaO), observada também nos resultados de composição química (Tabela 4) e DRX (Figura 2). Esse pico endotérmico característico da decomposição de carbonatos também foi observado nos resultados de ATD de argilas da Tunísia (Bennour et al., 2015). Pode-se observar também nas curvas de ATD que a aditivação com os  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  modificou notavelmente o pico endotérmico correspondente à perda de hidroxilas estruturais da folha octaédrica (510°C) quanto à intensidade. Esse pico ocorre em intensidades menores nas amostras de argilas aditivadas quando comparados com os picos da amostra natural, indicando que o tratamento com os cátions em estudo provavelmente torna o material menos estável termicamente (Foletto et al., 2001).

Analisando as curvas de ATG (Figura 4 (b) (d) (f) (h) e (j)) das amostras observou-se que as perdas totais de massas das amostras policatiônicas foram de 18,37%, 19,43%, 20,21%, 15,98% e 21,73%, respectivamente; as perdas totais de massas das amostras aditivadas com o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  foram de 20,17%, 19,55%, 20,27%, 21,94% e 21,75%, respectivamente; as perdas totais de massas das amostras

aditivadas com o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  foram de 20,42%, 19,81%, 20,35%, 19,88% e 22,07%, respectivamente; as perdas totais de massas das amostras aditivadas com o  $\text{K}_2\text{CO}_3$  foram de 16,22%, 16,07%, 15,48%, 15,48% e 18,53%, respectivamente; correspondente às perdas de água, de matéria orgânica e de hidroxilas, apresentando assim menores perdas que as demais amostras, devido a problemática que o potássio apresenta, como explicado anteriormente. Perdas de massas semelhantes foram encontradas nas argilas esmectíticas da China (Zhuang et al., 2015).

#### 4.1.5 Capacidade de troca de cátions (CTC) e Área específica (AE)

Na Tabela 6 estão contidos os resultados de CTC e AE através do método por azul de metileno das amostras policatiônicas.

Tabela 6 - CTC e AE por azul de metileno das amostras policatiônicas.

Argilas	CTC (meq/100g)	AE (m <sup>2</sup> /g)
AM1	92,00	718,22
AM2	80,00	624,54
AM3	72,00	562,08
AM4	80,00	624,54
AM5	60,00	468,40

Analisando os valores de CTC e AE pelo método de azul de metileno das amostras policatiônicas, contidas da Tabela 6, verifica-se que os resultados de CTC e AE das amostras foram entre 60,00-92,00meq/100g e 468,40-718,00m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Este tipo de troca iônica é muito importante, visto que os íons permutáveis influenciam fortemente nas suas propriedades físicoquímicas e nas suas aplicações tecnológicas. Bennour et al., (2015) ao estudar argilas da Tunísia, encontrou resultados de capacidade de troca de cátions semelhantes às do presente estudo e, afirmou que esses valores poderiam ser maiores se menos impurezas (quartzo, carbonatos, etc.) estivessem presentes. Comparando com estudos anteriores (Ferreira et al., 2013; Silva, et al., 2013; Bennour et al., 2015; Delavernhe et al., 2015) pode-se constatar semelhanças tanto com os resultados de CTC e AE de argilas esmectíticas do estado da Paraíba, Brasil, como de argilas da Tunísia, Alemanha, Espanha e Estados Unidos, respectivamente.



## 4.2 PARTE I - Estudo do comportamento reológico das dispersões das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , e $\text{K}_2\text{CO}_3$ em base água.

### 4.2.1 Inchamento em água

Na Tabela 7 estão contidos os resultados de inchamento (ASTMD 5890-11) em água das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Tabela 7: Inchamento das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

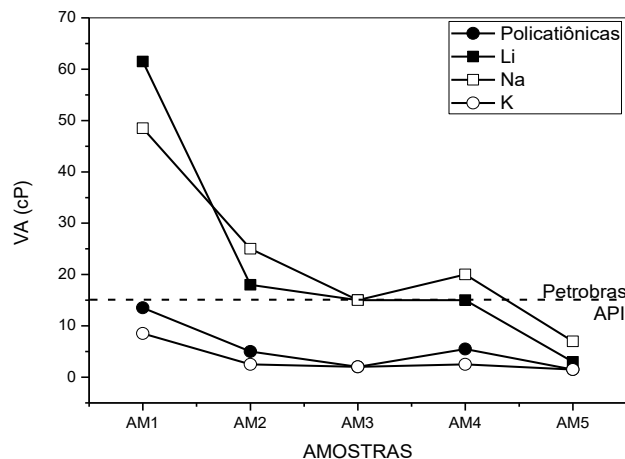
Amostras	Inchamento das amostras (mL)					
	Natural		Aditivada			
	Sem agitação	Com agitação	Sem agitação		Com agitação	
AM1	2,0	4,0	Na	9,0	Na	9,5
			Li	9,5	Li	10,0
			K	1,5	K	2,0
AM2	1,5	3,5	Na	8,0	Na	8,5
			Li	8,5	Li	9,0
			K	1,5	K	2,0
AM3	1,5	3,0	Na	8,5	Na	9,0
			Li	8,0	Li	8,5
			K	1,5	K	2,0
AM4	1,5	3,5	Na	8,0	Na	8,5
			Li	7,5	Li	8,0
			K	1,5	K	2,0
AM5	1,5	2,0	Na	8,0	Na	8,5
			Li	8,5	Li	9,0
			K	1,0	K	1,5

Analisando a Tabela 7 podemos observar que todas as argilas aditivadas com  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  apresentaram um grau de inchamento alto, enquanto as argilas aditivadas com  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , apresentaram um não inchamento, sendo inferiores aos inchamentos das amostras policatiônicas. Observamos também que as amostras aditivadas apresentaram maiores graus de inchamento do que todas as amostras policatiônicas, com exceção das amostras aditivadas com o  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Segundo Chang e Leong (2014), as argilas sódicas são mais fortemente hidratadas, tendo um

inchamento mais significativo das partículas causando assim um grande aumento em suas propriedades reológicas, o que é reforçado pelo aumento da umidade. Kaufhold e Dohrmann (2010) e Souza Santos (1992) observaram, como já vimos anteriormente, que o  $K^+$  pode ser adsorvido de forma irreversível, causando o colapso do espaço interlamelar e o fechamento de sua camada tetraédrica, havendo sua pré-cristalização quando desidratado, não voltando a ser hidratado novamente, dificultando, portanto, o grau de inchamento, fato este que pode ser confirmado ao relacionarmos os resultados de inchamento com os resultados obtidos nos ensaios reológicos a seguir (Figuras 5 e 6); também observamos relação dos resultados de inchamento com os PR contidos na Tabela 4.

#### 4.2.2 Ensaio de viscosificante para fluidos base água na exploração e produção de petróleo (EP-1EP-00011-A, Petrobrás, 2011)

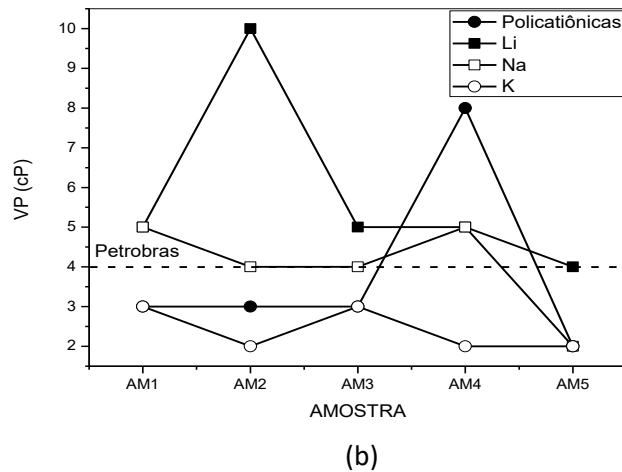
A Figura 5 (a) (b) (c) e (d) ilustra os resultados das propriedades reológicas das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ , e  $K_2CO_3$ , com base nas normas da API 13A, 1993 e Petrobrás, EP-1EP-00011-A, 2011.



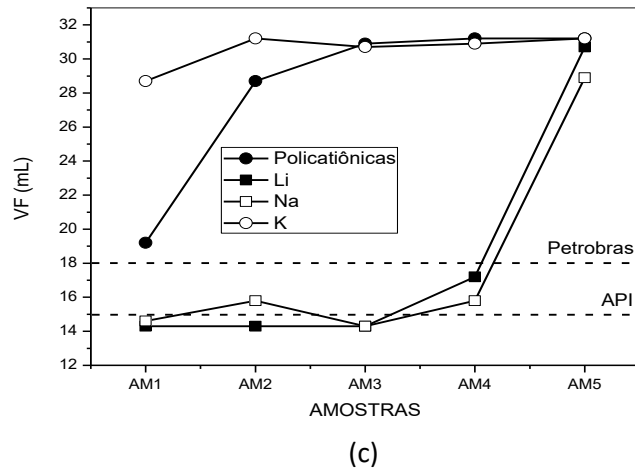
(a)

Avaliar as propriedades reológicas de um fluido de perfuração é uma prática bastante complexa, onde uma alternativa comum e eficaz para isso é a avaliação através da VA e VP (Zhuang et al., 2015). Analisando a Figura 5 (a) correspondente ao resultado de VA das amostras policatiônicas e aditivadas com  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  e  $K_2CO_3$  podemos observar que tanto as amostras policatiônicas como as aditivadas com  $K_2CO_3$  não atingiram as especificações estabelecida pelas normas API 13A, 1993

e Petrobras (EP-1EP-00011-A, 2011), onde em ambas o valor de VA deve ser no mínimo 15,0cP. As amostras AM1, AM2, AM3 e AM4 aditivadas com os  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  satisfizeram as especificações determinadas pelas normas em estudo, com exceção da AM5 que, tanto policatiônica, como aditivada com os três carbonatos estudados, não se enquadraram a norma.



A Petrobras (EP-1EP-00011-A, 2011) utiliza a VP como uma forma de avaliar as propriedades reológicas dos fluidos de perfuração base água, onde esse valor tem que ser no mínimo 4,0cP, no entanto, a API 13A, 1993 não a utiliza individualmente, apenas quando relacionada com o LE (se será discutido na Figura 5 (d)). Sendo assim, analisando a Figura 5 (b) correspondente ao resultado de VP das dispersões de amostras policatiônicas e aditivadas com  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  podemos observar que tanto as dispersões de amostras policatiônicas como das aditivadas com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  não atingiram as especificações estabelecida pela norma da Petrobras (EP-1EP-00011-A, 2011), com exceção da AM4 policatiônica. As amostras AM1, AM2, AM3 e AM4 aditivadas com os  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  satisfizeram as especificações determinadas pela norma em estudo. A AM5 apenas atingiu a especificações quando aditivada com o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .



Analisando a Figura 5 (c) com base na norma da API 13A, 1993, cujo valor máximo de VF não pode ultrapassar 15ml, podemos observar que nenhuma dispersão com amostras policatiônicas e aditivadas com o  $K_2CO_3$  se enquadraram as especificações da norma. Para as dispersões de amostras aditivadas com o  $Li_2CO_3$ , enquadraram-se as amostras AM1, AM2 e AM3. Para as dispersões de amostras aditivadas com o  $Na_2CO_3$ , enquadraram-se as amostras AM1 e AM3. A AM5 não satisfaz nenhuma das normas nem na forma policatiônica nem aditivada. Analisando a Figura 5 (c) com base na norma da Petrobras (EP-1EP-00011-A, 2011), cujo valor máximo de VF não pode ultrapassar 18ml, podemos observar que nenhuma amostra policatiônica e aditivada com o  $K_2CO_3$  se enquadraram as especificações da norma. Para as amostras aditivadas com os  $Li_2CO_3$  e  $Na_2CO_3$ , enquadraram-se todas as amostras, exceto a AM5.

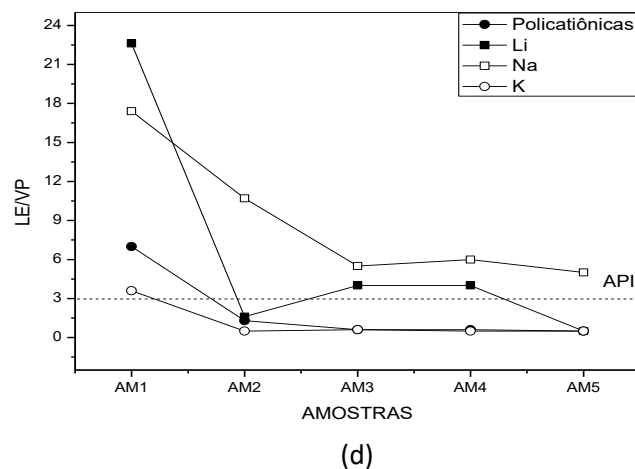


Figura 5: VA (a), VP (b), VF (c) e LE/VP (d) das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com,  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  e  $K_2CO_3$ .

A API 13A, 1993 utiliza a relação LE/VP como uma forma de avaliar as propriedades reológicas dos fluidos de perfuração base água, onde esse valor tem que ser no máximo 3. Sendo assim, analisando a Figura 5 (d) correspondente ao resultado de LE/VP das dispersões de amostras policatiônicas e aditivadas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  não se enquadraram as especificações, apresentando valores altos nessa relação; de forma semelhante, nas amostras aditivadas com o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  apenas satisfizeram a norma a AM2 e AM5; no entanto, as dispersões de amostras policatiônicas e aditivadas com o  $\text{K}_2\text{CO}_3$  se enquadraram as especificações da norma, com exceção da AM1.

Em uma análise conjunta pode-se observar que as dispersões obtidas com a AM5 apresentaram os piores resultados reológicos, provavelmente por essa amostra se tratar de uma argila esmectita com predominância de caulinita, como pode ser observado nos resultados de caracterização, em especial, na sua análise química, DRX e análises térmicas. Devido a problemática existente com o  $\text{K}^+$  (citadas em momentos anteriores), as dispersões obtidas com as amostras tratadas com o  $\text{K}_2\text{CO}_3$  apresentaram propriedades reológicas inferiores as dispersões das amostras quando policatiônicas. Os melhores resultados reológicos foram obtidos com as dispersões de amostras aditivadas com o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Esta conclusão fica nítida quando observamos os resultados de VF, que são os principais parâmetros de observância de propriedades reológicas para fluidos de perfuração. Esses resultados são explicados com base nas características físico-químicas dos cátions envolvidos, como por exemplo o tamanho de seus raios atômicos, características individuais de cada um, dentre outros, como são detalhados na introdução e fundamentação teórica.

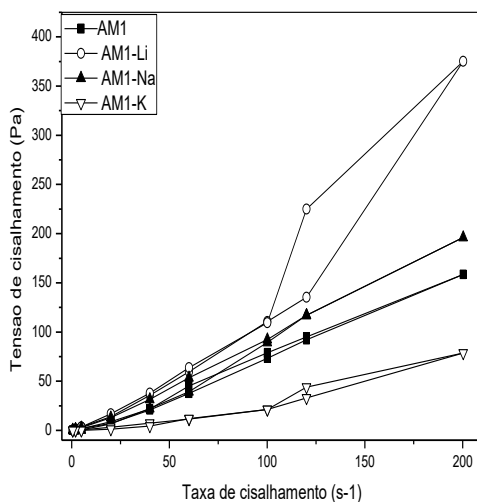
Esses resultados também confirmam a afirmação de Gaidzinski et al. (2009) e Gaidzinski et al. (2011) com relação a distribuição granulométrica. Estudos anteriores (Lu et al., 2014; Robin et al., 2015; Wu et al., 2015; Zhu et al., 2015) mostraram que o tipo de cátion pode afetar o processo de intercalação por terem comportamentos de hidratação e intercalação diferentes com as camadas estruturais da argila esmectítica, onde a força entre o cátion e a ligação de água diminui à medida que se aumenta o raio do cátion, isto significa que o  $\text{Li}^+$  e o  $\text{Na}^+$  tem força vinculativa com a água maior que o  $\text{K}^+$ , hidratando-se mais.

Esses resultados confirmam a relação direta existente entre os resultados reológicos (Figura 5) e as curvas de fluxo e tixotropia a seguir (Figura 6 e Tabela 8), onde os maiores valores de viscosidades aparente e plástica foram encontrados para

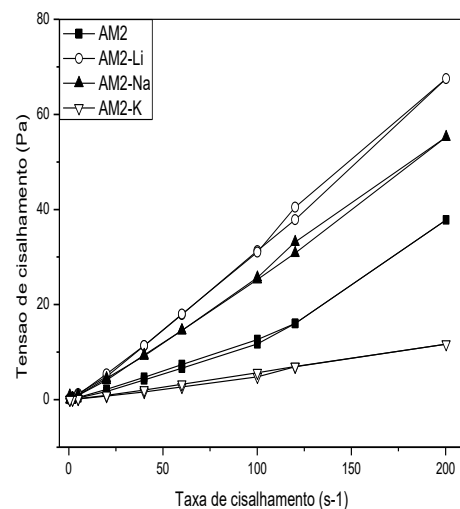
as amostras aditivadas com os carbonatos de lítio e sódio, nesta ordem, evidenciando que a viscosidade, tensão de cisalhamento e tixotropia são diretamente proporcionais. Essa interpretação pode ser feita segundo o modelo citado por Souza Santos (2002), onde os cátions  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  diminuem a viscosidade por diminuírem a espessura da camada de água rígida ligada à partícula e destroem a tixotropia; quando a argila é lítica, sódica ou potássica há um aumento gradual da viscosidade até a consolidação de um gel (quando em repouso), porém como a estrutura é sustentada por ligações fracas, podem ser rompidas com facilidade quando submetidas a uma tensão de cisalhamento (agitação violenta), voltando ao estado líquido (sol).

#### 4.2.3 Curvas de fluxo no viscosímetro Brookfield (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento)

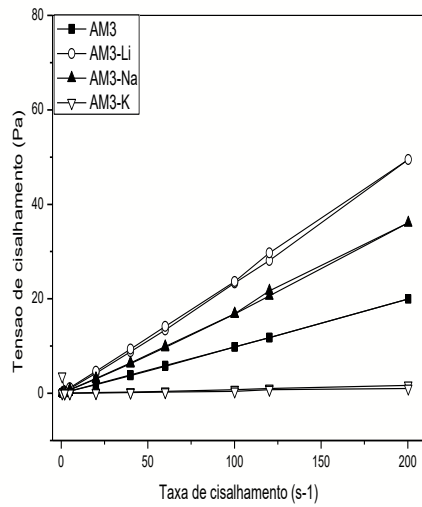
A Figura 6 ilustra as curvas de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) obtidas através do viscosímetro Brookfield (a) (b) (c) (d) e (e) e a Tabela 8 apresenta os valores de tixotropia das dispersões de argilas policatiônicas e monocatiônicas aditivadas bem como os valores das viscosidades aparentes (VA) obtidas através do viscosímetro Fann 35A.



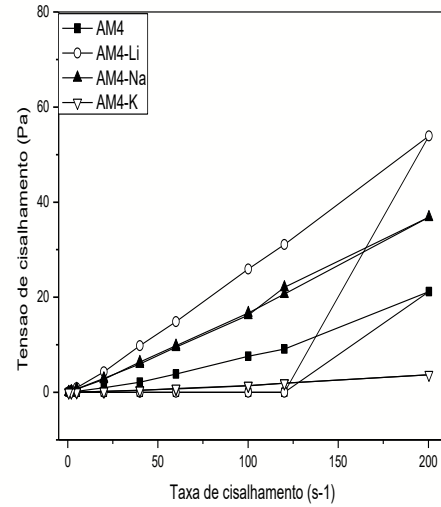
(a)



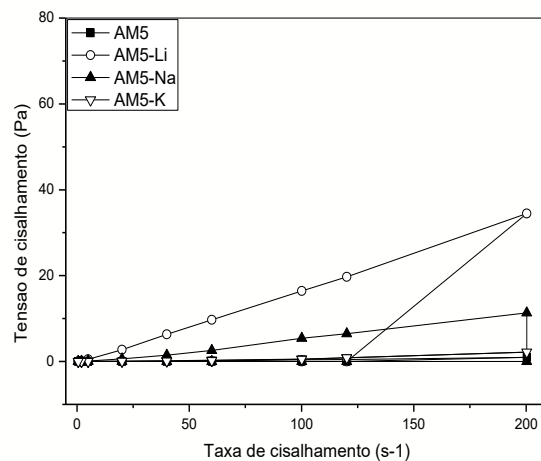
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 6 - Curvas de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) obtidas através do viscosímetro Brookfield (a) (b) (c) (d) e (e).

Tabela 8 – Valores de tixotropia e viscosidade aparente (VA) das dispersões de argilas policatiônicas e monocatiônicas aditivadas.

Argilas	Área Ida Brookfield (Pa.s <sup>-1</sup> )	Área Volta Brookfield (Pa.s <sup>-1</sup> )	Tixotropia Brookfield (Pa.s <sup>-1</sup> )	Viscosidade Aparente (VA) Fann (cP)
AM1	15.445	14.848	597	13,5
<b>AM1-Li</b>	<b>32.582</b>	<b>27.911</b>	<b>4.671</b>	<b>61,5</b>
AM1-Na	18.981	18.132	849	48,5

AM1-K	6.469	6.008	461	8,5
AM2	3.055	2.985	70	5,0
<b>AM2-Li</b>	<b>6.538</b>	<b>6.401</b>	<b>137</b>	<b>25,0</b>
AM2-Na	5.353	5.221	132	18,0
AM2-K	1.143	1.088	55	2,5
AM3	1.777	1.770	7	2,0
<b>AM3-Li</b>	<b>4.885</b>	<b>4.754</b>	<b>131</b>	<b>15,0</b>
AM3-Na	3.525	3.460	65	15,0
AM3-K	1.976	1.966	10	2,0
AM4	3.533	3.489	44	5,5
<b>AM4-Li</b>	<b>5.220</b>	<b>2.160</b>	<b>3.060</b>	<b>20,0</b>
AM4-Na	1.709	849	860	15,0
AM4-K	325	323	2	2,5
AM5	79	39	40	1,5
<b>AM5-Li</b>	<b>3.332</b>	<b>1.381</b>	<b>1.951</b>	<b>7,0</b>
AM5-Na	1.061	454	607	3,0
AM5-K	159	153	6	1,5

Analisando a Figura 6 podemos observar curvas de fluxo com comportamentos pseudoplásticos e a presença de histerese, indicando que há tixotropia, uma vez que as curvas de ida e volta não se coincidem, sendo o sentido da ida da curva por cima e da volta por baixo. Na Tabela 8 é possível observar que há uma relação entre as tixotropias e as viscosidades aparentes das dispersões, ou seja, os maiores valores de tixotropia também correspondem aos maiores valores de VA, onde os melhores resultados foram encontrados nas amostras aditivadas com Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, policatiônicas e K<sup>+</sup>, em ordem decrescente. A Tabela 8 também apresenta uma redução nos valores de tixotropia para as argilas policatiônicas quando comparadas com as aditivadas (com exceção das aditivadas com o íon K<sup>+</sup> devido sua particularidade, vista anteriormente, que a faz reter menos água e ter propriedades reológicas inferiores), isso se deve ao fato de haver uma modificação na estrutura das suspensões causada pela compressão da dupla camada elétrica devido à presença dos íons Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> (Basim Abu-Jdayiu, 2011). Por sua vez, Darley e Gray, 1988, atribuem essa redução na tixotropia e viscosidade à aglomeração entre as partículas de argilas em virtude da diminuição do número de estruturas em gel disponíveis em função e área superficial apta para a interação entre partículas. De um modo geral, percebe-se que a presença das argilas nas dispersões torna o fluido tixotrópico, uma vez que há a formação de estruturas tridimensionais (géis), sustentadas pelas ligações iônicas e de hidrogênio,



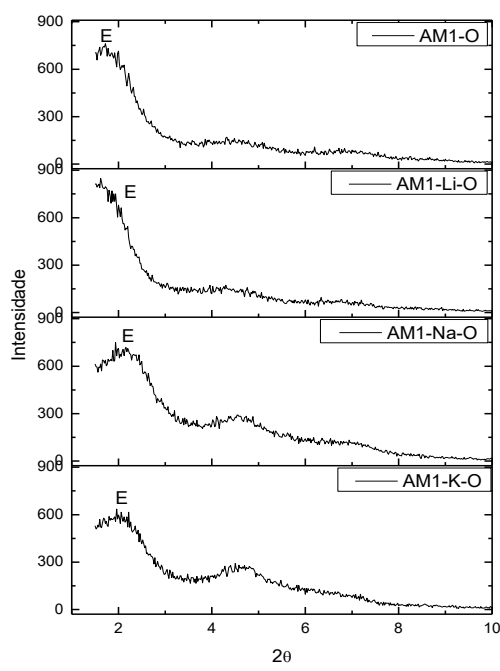
conferindo, conseqüentemente, a dispersão uma alta viscosidade quando em repouso, porém, como a estrutura é sustentada por ligações fracas, são rompidas com facilidade quando submetidas a uma tensão de cisalhamento (Shiroma, 2012). Após o processo de aditivação, as argilas podem inchar até 20 (vinte) vezes o volume da argila seca quando imersas em água. Quando colocadas em água e expandida, as argilas adsorvem a água e entram em suspensão formando espontaneamente um sol ou gel tixotrópico, permanecendo em suspensão estável por meses. Desta forma, a troca do cálcio ou magnésio por lítio, sódio e potássio aumenta a capacidade da argila de inchar espontaneamente em água, havendo maior expansão quando aditivada com o lítio e o sódio, mais precisamente com o lítio, por possuir raio com menor diâmetro hidratado, tendendo assim a apresentar maior atividade inibidora de reatividade, sendo considerado uma ótima alternativa no controle de expansão de formações ativas, fornecendo assim maiores valores de tixotropia e viscosidade (Tabela 8).

Sendo assim,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  são os carbonatos que apresentaram melhor compatibilidade química com as amostras, nessa ordem, resultando conseqüentemente em dispersões com melhores propriedades reológicas, bem como maiores tixotropias.

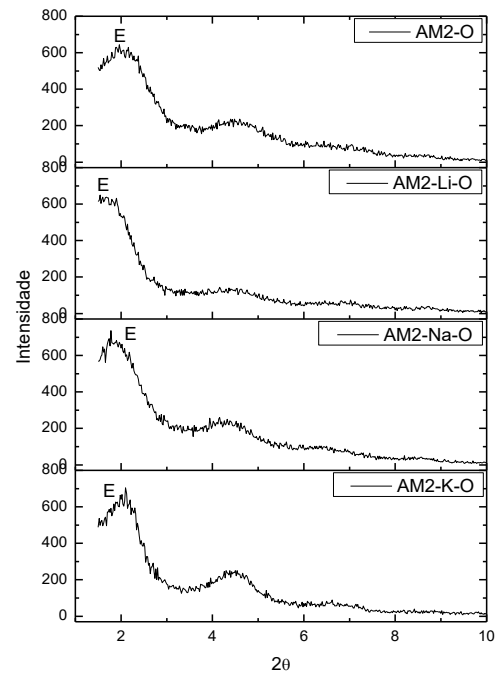
### **4.3 Caracterização das amostras organofílicas**

#### **4.3.1 Difração de raios X (DRX)**

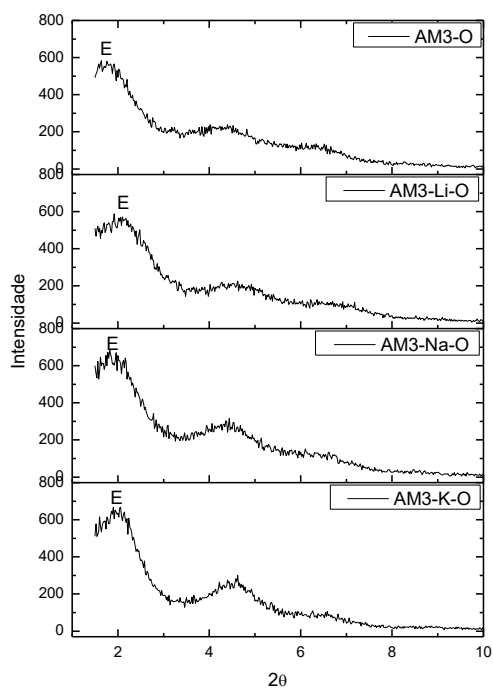
Na Figura 7 e Tabela 9 estão contidos os resultados de difração de raios X das amostras organofílicas e distâncias interplanares basais do pico característico da esmectita, respectivamente.



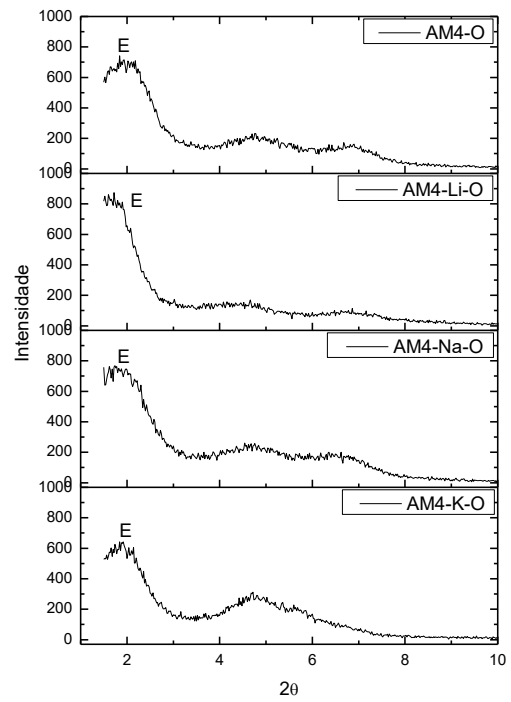
(a)



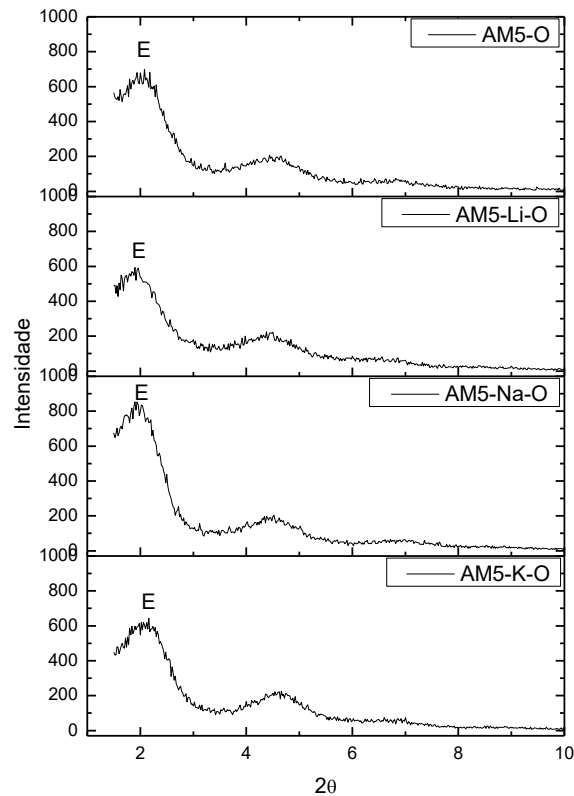
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 7 (a) (b) (c) (d) e (e) – Difração de raios X das amostras organofílicas. (E=esmectita, Q=quartzo, C=caulinita, Ca=calcita).

Tabela 9: Distância interplanar basal do pico característico da esmectita nas amostras organofílicas.

AMOSTRAS	$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	d (Å)
AM1-O	1,73	51,02
AM1-Li-O	1,56	56,58
AM1-Na-O	1,57	56,22
AM1-K-O	2,02	43,69
AM2-O	1,93	45,73
AM2-Li-O	1,56	56,58
AM2-Na-O	1,79	49,31
AM2-K-O	2,11	41,83
AM3-O	1,94	45,49
AM3-Li-O	1,68	52,54
AM3-Na-O	1,81	48,76
AM3-K-O	2,00	44,13
AM4-O	1,79	49,31
AM4-Li-O	1,68	58,54
AM4-Na-O	1,74	50,72
AM4-K-O	1,87	47,20
AM5-O	1,98	44,58

AM5-Li-O	1,89	46,70
AM5-Na-O	1,94	45,49
AM5-K-O	2,06	42,84

Analisando a Figura 7 (a) (b) (c) (d) e (e) podemos observar a fase mineralógica da esmectita (JCPDS:10-0357), caracterizada por  $15,20\text{\AA}$ , confirmadas pelo uso do etilenoglicol cujos resultados não estão apresentados neste trabalho. Analisando os valores contidos na Tabela 7 podemos observar que houve um aumento significativo da distância interplanar basal nas amostras após o processo de organofílicação, mostrando em todos os casos eficácia no processo de organofilização com a intercalação do tensoativo nas amostras. Fazendo-se então uma análise conjunta dos presentes resultados com os resultados contidos na Figura 2 e Tabela 3, observa-se que as argilas policatiônicas apresentam um pico de espalhamento da reflexão basal no ângulo  $2\theta$  entre  $5^\circ$  e  $7^\circ$ , equivalente a uma distância  $d_{001}$  entre as placas no intervalo de  $12\text{\AA}$  a  $15\text{\AA}$ , por volta de  $1,47\text{nm}$ , segundo Zaghouane-boudiaf e Boutahala (2011) este valor indica que algumas moléculas de água foram adsorvidas no espaço entre camadas. As incorporações do tensoativo nas amostras, após o processo de organofilização, promoveram o deslocamento deste pico para ângulos menores, em torno de  $2^\circ$ , equivalentes a uma distância  $d_{001}$  entre as placas de argila que varia entre  $41\text{-}58\text{\AA}$ , indicando um considerável aumento da distância de separação entre as placas inorgânicas e demonstrando eficácia na ocorrência de intercalação nas galerias da argila, comportamento semelhante é encontrado em Sousa e et. al., 2011 e Silva et. al., 2012. Pode ser observado que após o tratamento da argila com o tensoativo ocorrem mudanças no espaçamento basal quando comparadas com as amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas, tais alterações podem ser atribuídas às diferenças no espaçamento. Além disso, a reflexão é deslocada para ângulos mais baixos, os quais confirmam a intercalação dos cátions entre as camadas da argila (Mota et al., 2014). Um segundo pequeno pico que é evidenciado em algumas amostras, indica que algumas camadas são mais facilmente intercaladas com o tensoativo e que outras, por outro lado, são mais difíceis de serem intercaladas gerando, assim, espaçamentos basais diferentes (Zhou et al., 2007); essa parte de argila não incorporada pelo tensoativo provavelmente está relacionada a possíveis aglomerados de argila, observados também nos altos teores de fração  $x < 20\mu\text{m}$  presentes nos resultados de AG (Tabela 5). O aparecimento de vários espaçamentos

basais durante a intercalação do tensoativo iônico nas amostras parece estar associado à distribuição heterogênea de cargas na camada, então, a heterogeneidade de cargas nas camadas aparenta conduzir à formação de vários espaçamentos basais. Também é conhecido que os surfactantes (tensoativos) absorvidos nas camadas de silicatos são diretamente influenciados pela distribuição heterogênea de cargas nessas camadas, desta forma, o aparecimento de vários espaçamentos basais durante a intercalação do tensoativo iônico parece estar associado à distribuição heterogênea de cargas na camada (LEE, 2002, LAGALY, 1984 e DÉKANY, 1988).

#### 4.3.2 Composição química através do método clássico

Na Tabela 10 estão contidos os resultados da composição química através do método clássico (volumetria, gravimetria e titulometria) das amostras organofílicas.

Tabela 10: Composição química das amostras organofílicas.

Amostras	Determinações (%)										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ti <sub>2</sub> O	Outros	PR
AM1-O	45,53	14,94	4,61	2,36	1,22	-	-	0,41	0,46	0,74	29,73
AM1-Li-O	42,98	14,04	4,55	2,22	1,20	-	2,74	2,44	0,50	1,73	27,61
AM1-Na-O	41,36	13,29	4,56	2,08	1,23	3,65	-	0,43	0,54	2,30	30,56
AM1-K-O	39,71	13,00	4,28	2,13	1,15	-	-	3,25	0,57	6,46	29,45
AM2-O	39,92	17,81	4,99	1,88	0,38	-	-	0,76	0,57	0,73	32,96
AM2-Li-O	36,73	16,39	5,42	1,84	0,58	-	2,74	1,00	0,70	4,62	29,99
AM2-Na-O	36,97	16,38	7,54	1,53	0,63	3,63	-	0,66	0,66	3,26	28,74
AM2-K-O	37,86	17,05	4,89	1,98	0,46	-	-	3,09	0,64	4,70	29,34
AM3-O	41,55	15,36	5,21	1,70	0,76	-	-	0,33	0,64	2,64	31,82
AM3-Li-O	38,79	14,68	8,13	1,42	0,53	-	2,68	0,28	0,53	2,93	30,03
AM3-Na-O	40,52	15,15	5,31	1,69	1,01	3,46	-	0,30	0,53	2,87	29,17
AM3-K-O	42,44	15,69	4,22	1,64	0,47	-	-	3,13	0,38	2,69	29,34
AM4-O	44,18	18,06	2,20	2,75	1,80	-	-	0,39	0,47	0,22	29,94
AM4-Li-O	41,90	16,74	2,26	2,40	1,70	-	3,12	0,37	0,31	2,10	30,11
AM4-Na-O	39,37	15,80	2,29	2,26	1,66	3,68	-	0,36	0,31	4,24	30,03
AM4-K-O	37,86	15,69	2,38	2,42	1,74	-	-	3,21	0,36	7,03	29,31
AM5-O	35,21	17,33	2,73	1,77	4,53	-	-	0,68	0,46	2,50	34,79
AM5-Li-O	35,14	17,38	3,31	1,81	3,91	-	2,61	0,56	0,25	2,58	32,52
AM5-Na-O	35,04	16,93	2,68	1,80	3,88	3,18	-	0,55	0,34	2,57	33,04
AM5-K-O	33,25	16,38	2,55	1,73	3,64	-	-	2,85	0,29	4,38	34,94

PR: Perda ao rubro

- Ausente

Analisando os resultados da Tabela 10, podemos observar que as amostras organofílicas apresentam resultados diferentes quando comparadas com suas respectivas policatiônicas e monocatiônicas aditivadas, onde houve redução de todos os teores em estudo, enquanto que nas amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas os teores foram de SiO<sub>2</sub> (43%-56%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17%-23%), provenientes das folhas tetraédricas e octaédrica, sílica livre e outros minerais, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%-9%), MgO (2%-3%), CaO (0%-6%), Na<sub>2</sub>O (4,24%-4,90%), Li<sub>2</sub>O (3,35%-3,39%), K<sub>2</sub>O (0,48%-4,32%), nas amostras organofílicas os teores foram de SiO<sub>2</sub> (33%-45%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13%-18%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2%-8%), MgO (1%-2%), CaO (0%-4%), Na<sub>2</sub>O (3,18%-3,68%), Li<sub>2</sub>O (2,61%-3,12%), K<sub>2</sub>O (0%-3%); além disso os valores de PR nas amostras organofílicas são bem superiores aos valores encontrados nas amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas, isso se deve ao fato da adição do tensoativo nas argilas.

#### 4.3.3 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e TG)

A Figura 8 (a) e (b) ilustra a ATD e TG do tensoativo iônico Praepagem WB.

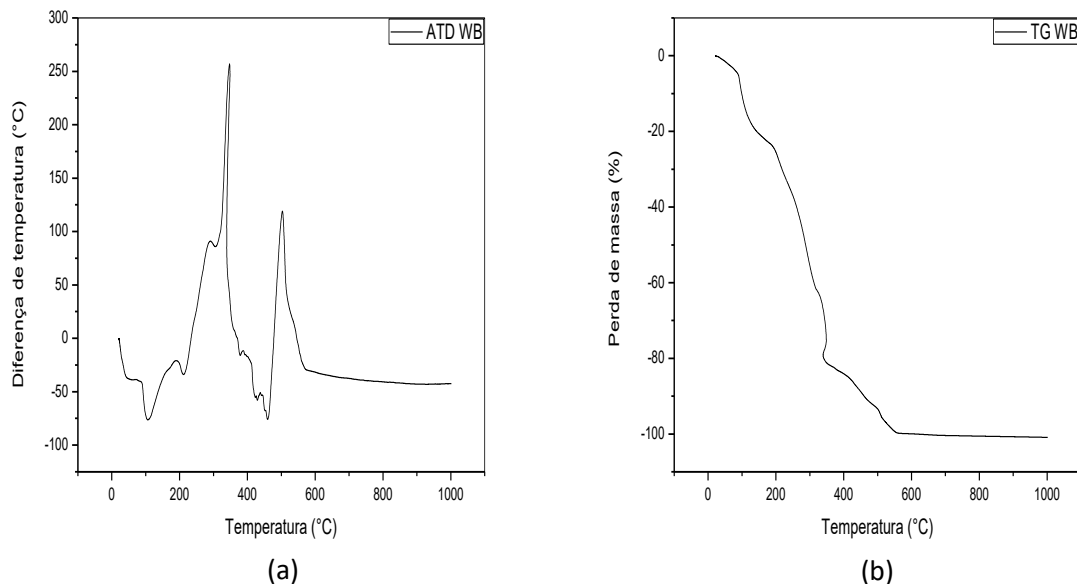


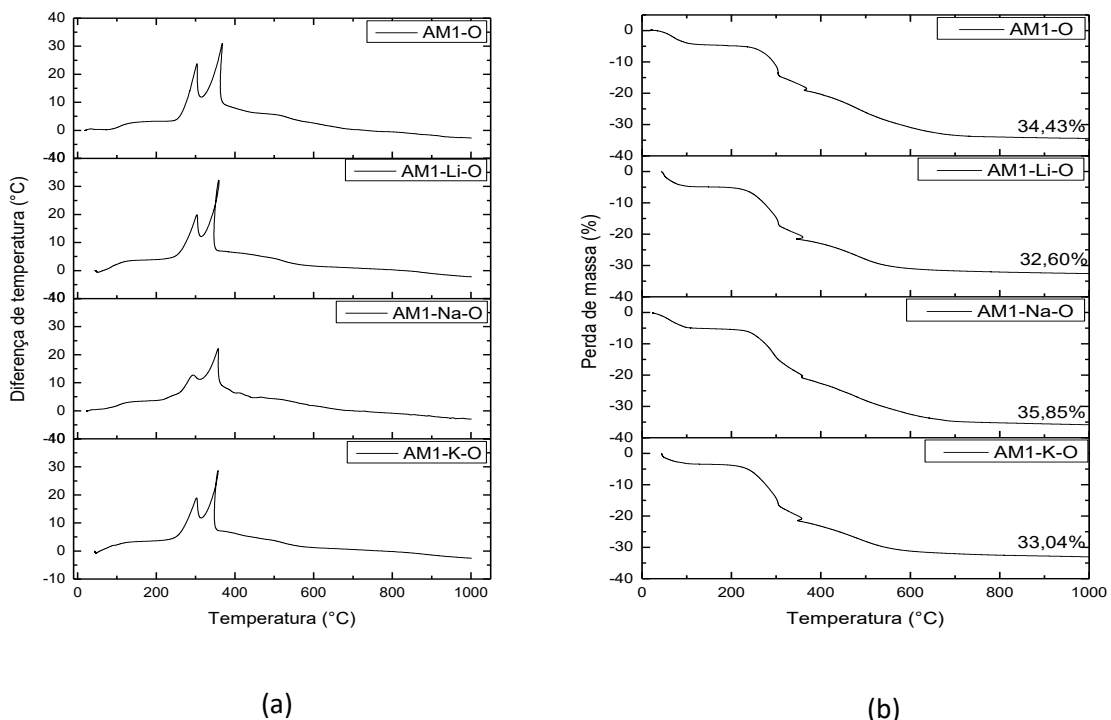
Figura 8 (a) e (b): ATD e TG do tensoativo iônico Praepagem WB.

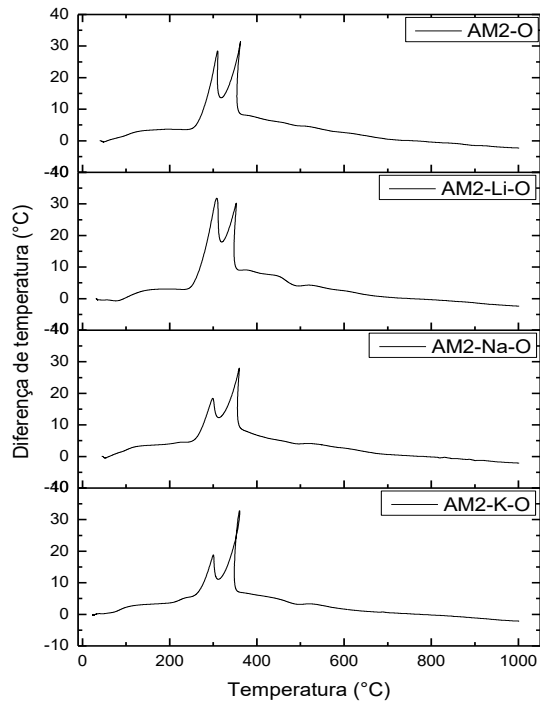
Analisando a Figura 8, correspondente à perda de massa do tensoativo em estudo através das curvas de TG, observa-se entre 30°C e 200°C, perda de solvente,

provavelmente água; entre 200°C e 600°C ocorre a decomposição da estrutura orgânica com perda total de 100%.

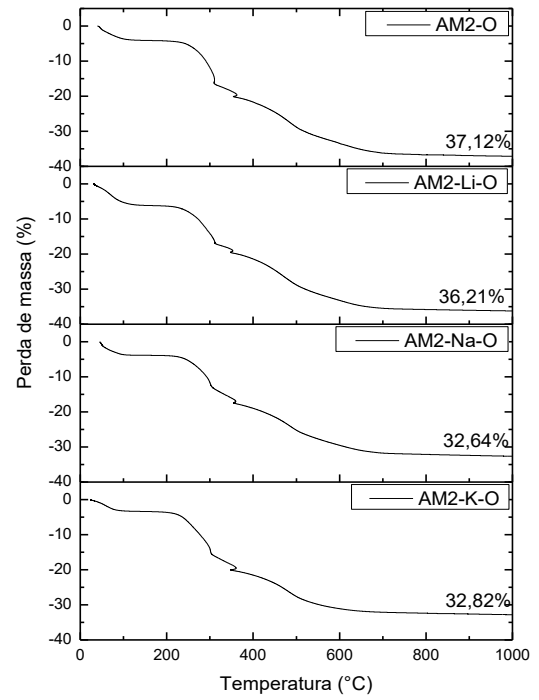
Os resultados de TG indicam as prováveis temperaturas de volatilização de líquidos e de decomposição dos sais em estudo, onde a ruptura dos componentes orgânicos dos tensoativos começa em torno de 200°C e sua degradação significativa ocorre acima dessa faixa de temperatura, possuindo assim uma baixa estabilidade térmica, que pode ser superada através da modificação da superfície da argila com composto de fósforo, tais como o-xylenebis (trifenil) fosfônio (Ezquerro et al., 2015; Malinová et al., 2016). Como consequência, permite conhecer as possíveis adequações dos sais às temperaturas de uso dos fluidos de perfuração (Sousa, 2010).

A Figura 9 ilustra as curvas de ATD e TG das amostras organofílicas policatiônicas e organofílicas moncatiônicas aditivadas com os carbonatos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

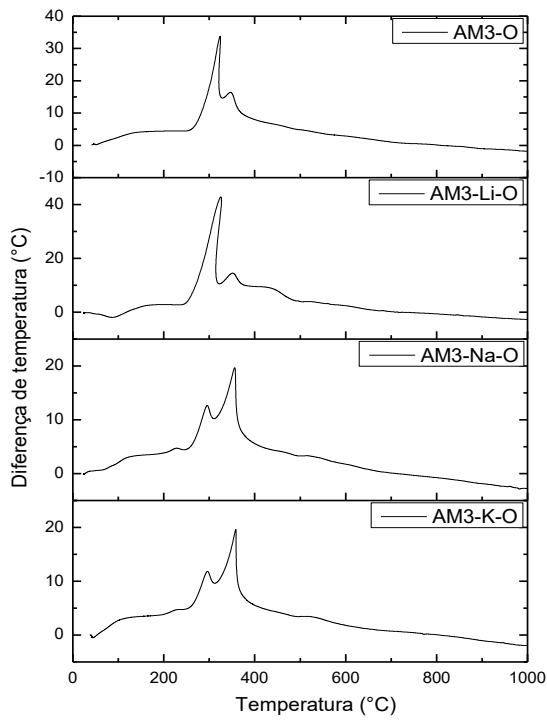




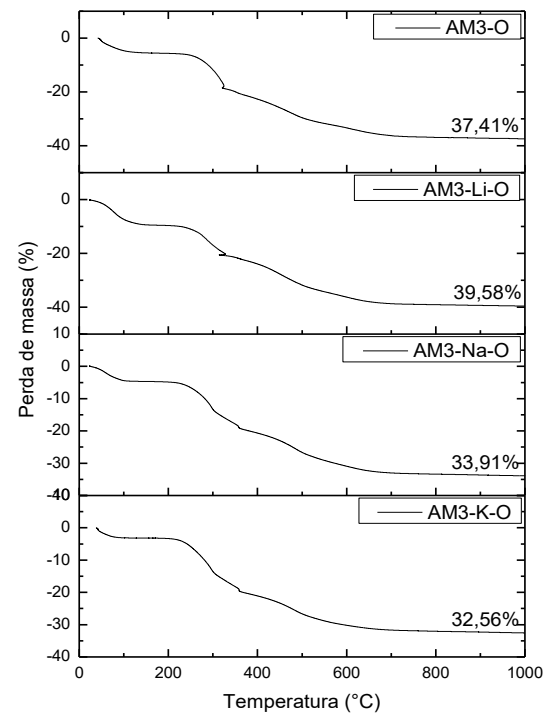
(c)



(d)

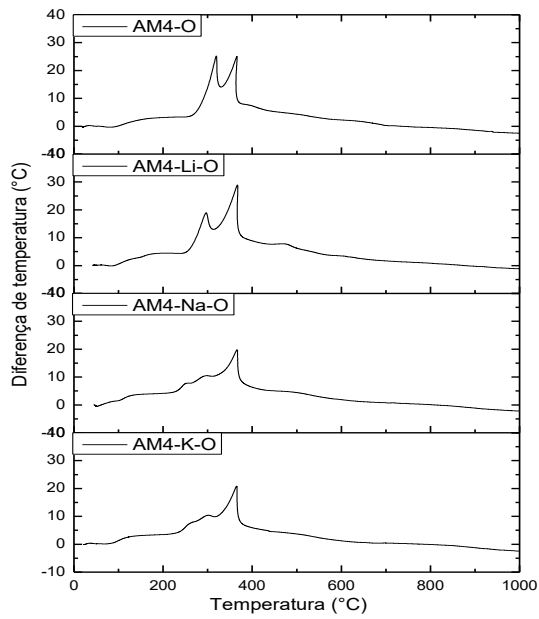


(e)

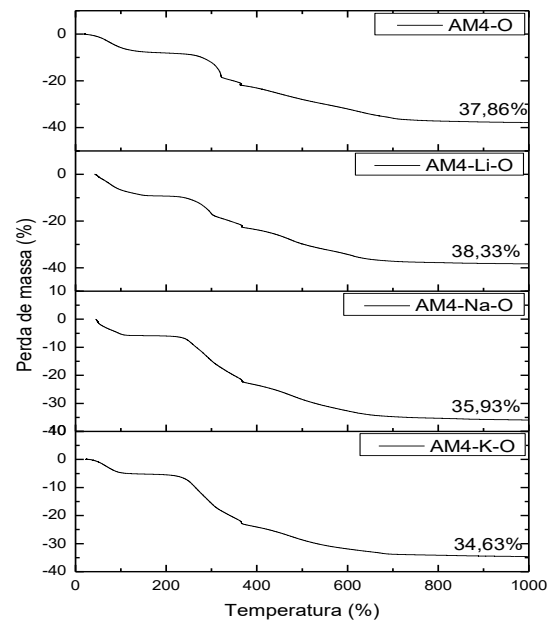


(f)

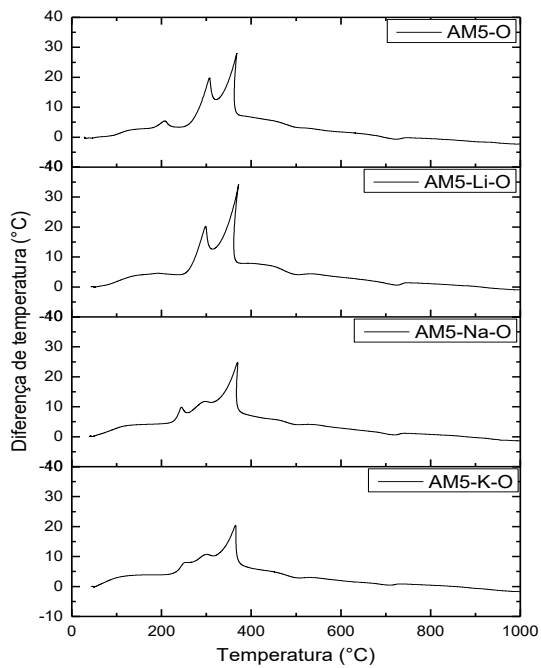




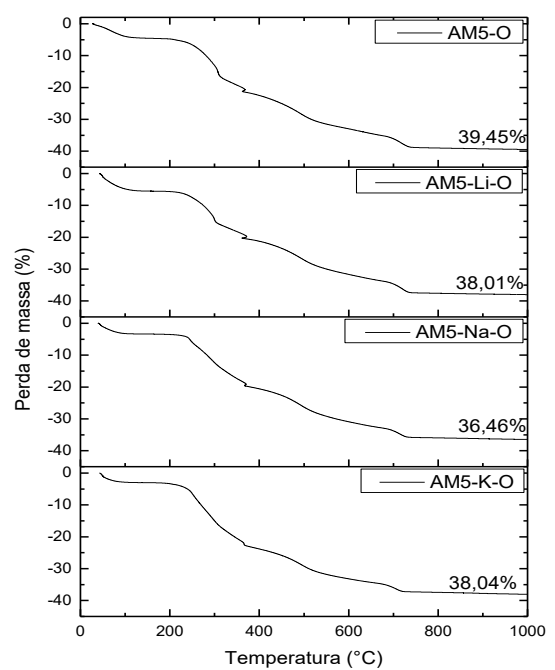
(g)



(h)



(i)



(j)

Figura 9 - Curvas de ATD e TG das amostras organofílicas  
(a) (c) (e) (g) e (i) ATD – (b) (d) (f) (h) e (j) TG.

Analisando as curvas de ATD das amostras policatiônicas e monocatiônicas organofílicas (Figura 9 (a) (c) (e) (g) e (i)), observa-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico com máximo em 130°C característica da perda de água livre e adsorvida, onde sua menor intensidade se deve ao fato das amostras terem sido secas ao sol por 2h como se faz nos processos industriais, nada que interfira nas propriedades reológicas das dispersões dessas argilas, uma vez que foram testadas; pico exotérmico com máximo de 245°C, correspondente a combustão do tensoativo livre (excesso) existente no processo de organofilização; pico exotérmico com máximo de 350°C ocorre à decomposição do tensoativo intercalado entre as camadas de argilas. O tensoativo livre vai ter uma temperatura de combustão mais baixa, por ter uma maior energia livre, enquanto que o tensoativo intercalado possui uma menor energia livre e uma maior temperatura de decomposição; leve pico endotérmico em torno de 510°C, característico da perda de hidroxilas; na AM5 organofílicas continuam presentes o pico endotérmico com máximo em 700°C característico a presença de carbonatos, provavelmente a calcita (CaO); banda exotérmica indo de 700 a 900°C com máximo, correspondente a combustão de matéria orgânica na forma de grafite (Sousa, 2010). Analisando as curvas de ATG (Figura 5 (b) (d) (f) (h) e (j)) das amostras observou-se um aumento considerável nos valores de perdas de massa das amostras organofílicas quando comparadas com as suas respectivas policatiônicas e monocatiônicas devido à presença e perda do tensoativo; as perdas totais de massas das amostras organofílicas policatiônicas foram de 34,43%, 37,12%, 37,41%, 37,86% e 39,45%, respectivamente; as perdas totais de massas das amostras com  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  organofílicas foram de 32,60%, 36,21%, 39,58%, 38,33% e 38,01%, respectivamente; as perdas totais de massas das amostras com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  organofílicas foram de 35,85%, 36,64%, 33,91%, 35,93% e 36,46%, respectivamente; as perdas totais de massas das amostras com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  organofílicas foram de 33,04%, 32,82%, 32,56%, 34,63% e 38,04%, respectivamente, correspondentes às perdas de água, de matéria orgânica e de hidroxilas, apresentando assim menores perdas que as demais amostras, devido a problemática que o potássio apresenta, como explicado anteriormente. Observou-se também uma pequena irregularidade na curva, provavelmente devido a taxa de aquecimento ter sido baixa ou haver muita amostra na análise.

Na Tabela 11 estão contidos os teores (%) de tensoativo incorporados nas amostras organofílicas, com base nas PR das amostras (180°C/1000°C).

Tabela 11 – Teores de tensoativo incorporados nas amostras organofílicas.

Amostras		Tensoativo incorporados (%) (180°C/1000°C)
AM1	Policatiônica	6,09
	O-WB	31,19
	Li-O	25,40
	Na-O	28,61
	K-O	26,89
AM2	Policatiônica	8,10
	O-WB	34,39
	Li-O	27,11
	Na-O	25,04
	K-O	25,53
AM3	Policatiônica	7,19
	O-WB	33,69
	Li-O	28,88
	Na-O	26,29
	K-O	26,00
AM4	Policatiônica	7,96
	O-WB	35,51
	Li-O	27,28
	Na-O	27,13
	K-O	26,18
AM5	Policatiônica	12,73
	O-WB	36,49
	Li-O	26,90
	Na-O	26,74
	K-O	28,59

Analisando os resultados contidos na Tabela 11 podemos observar que há uma diminuição nos teores de tensoativo incorporado nas amostras organofílicas aditivadas com  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , em função do processo de aditivação, mostrando que pode haver pouca ou nenhuma interferência do processo de aditivação

no processo de organofilização (PATENTE PI 0901329-6 A2, 2011), visando possíveis possibilidades da não necessidade de aditivação das argilas antes do processo de organofilização, conduzindo a processos mais diretos, simples e de custo mais baixo. Porém, os efeitos da etapa anterior de aditivação em argilas organofílicas nas propriedades reológicas de dispersões para fluidos base orgânica será vista mais adiante. Na Tabela 11 ainda é possível observar que nem todo tensoativo que foi adicionado no processo de organofilização (aproximadamente 40%) foi incorporado pelas argilas, como já era de esperar, uma vez que antes das amostras serem organofilizadas elas já haviam sido aditivadas, e como os tensoativos iônicos atuam por troca de cátions e não por adsorção, a quantidade de tensoativo adicionado não é totalmente incorporado nas amostras. Além disso, fatores externos também podem influenciar o processo de incorporação do tensoativo nas amostras. Porém, há uma quantidade significativa de tensoativo que foi incorporada, confirmando a eficiência do processo de organofilização, observada também nos resultados de DRX (Figura 7 e Tabela 10).

#### 4.4 PARTE II - Estudo das argilas organofílicas para uso em fluidos base orgânica

##### 4.4.1 Inchamento em meio orgânico

Na Tabela 12 estão contidos os resultados de inchamento (ASTMD 5890-11) no meio orgânico diesel das amostras organofílicas.

Tabela 12: Inchamento das amostras organofílicas.

Amostras	Inchamento das amostras (mL)					
	Policatiônica organofílica		Aditivada organofílica			
	Sem agitação	Com agitação	Sem agitação		Com agitação	
AM1	5,0	7,0	Li	6,0	Li	10,0
			Na	6,0	Na	9,0
			K	4,0	K	6,0
AM2	2,0	5,0	Li	6,0	Li	9,0
			Na	5,0	Na	8,0
			K	2,0	K	5,0
AM3	2,0	5,0	Li	5,0	Li	7,0
			Na	4,0	Na	6,0

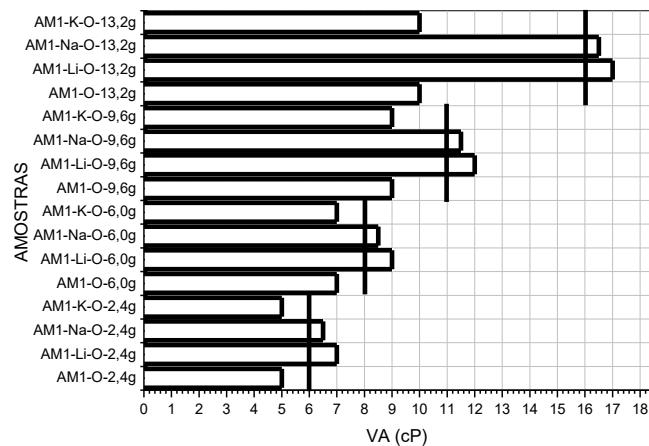
			K	2,0	K	5,0
AM4	2,0	5,0	Li	5,0	Li	7,0
			Na	4,0	Na	6,0
			K	2,0	K	5,0
AM5	2,0	4,0	Li	2,0	Li	5,0
			Na	2,0	Na	5,0
			K	2,0	K	3,0

Analisando os valores contidos na Tabela 12 podemos observar que as amostras organofílicas aditivadas com  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , nessa ordem, apresentaram melhores valores de inchamento, principalmente a AM1 que apresentou inchamento alto nos dois casos; a AM2 apresentou inchamento alto quando organofílica e aditivada com o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , fornecendo assim uma maior/melhor adsorção na argila e conseqüentemente uma maior compatibilidade com os meios dispersantes orgânicos, podendo ser amplamente utilizadas em diversos setores da indústria química; as demais amostras organofílicas e aditivadas com estes carbonatos apresentaram um grau de inchamento médio, com exceção da AM5 que apresentou inchamento baixo nesses casos. As amostras policatiônicas organofílicas apresentaram grau de inchamento um pouco superior as amostras aditivadas com o potássio e organofílicas, porém, em nenhum caso observa-se inchamentos altos. Em uma análise geral, observamos que houve uma certa influência dos carbonatos estudados no grau de inchamento das amostras organofílicas, porém, o tipo de argila apresenta uma influência maior, como poderá ser visto nos resultados a seguir de viscosidade e tixotropia (Figuras 10 e 11 e Tabela 13). Zhuang et al. (2015), encontrou resultados semelhantes e atribuiu ao fato de que o efeito sinérgico do tensoativo na argila resultante dos seus grupos oleofílicos presentes, puderam ser melhor expostos na superfície de cada folha das argilas aditivadas, levando a sua melhor compatibilidade com óleos. Segundo Ferreira et al. (2008) o diesel apresenta boa afinidade dependendo do tensoativo e da argila utilizada. Bertagnolli e Silva (2012) e Pereira et al. (2005) também consideram que a interação meios orgânicos/argila organofílica depende das propriedades do meio orgânico, além das características intrínsecas da argila. Também foi observado graus de inchamento em meio orgânico das amostras organofílicas aditivadas menores que em água (Besq et al., 2003; Karagüzel et al., 2010). Com relação à agitação, em todos os resultados, as amostras após serem agitadas apresentaram valores de inchamento superiores aos de sem agitação, isto

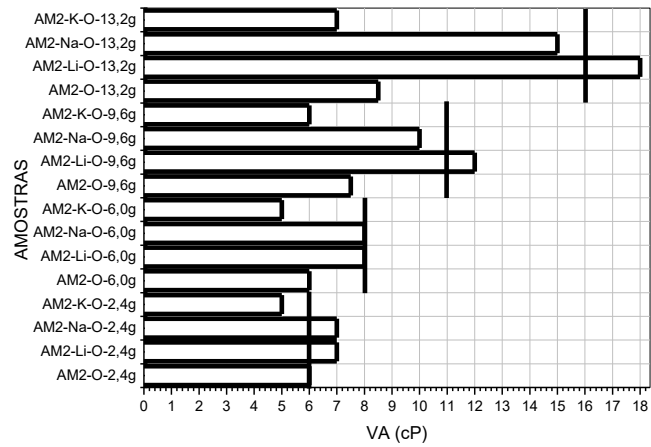
indica que a agitação é um fator importante para no processo, sendo mais eficientes, esses resultados são esperados, pois com a agitação existe um maior contato do material com o solvente (Pereira et al., 2005; Bertagnolli e Silva, 2012).

#### 4.4.2 Estudo dos requisitos mínimos de viscosidade aparente para fluidos de perfuração base óleo (EP-1EP-00023-A, 2011).

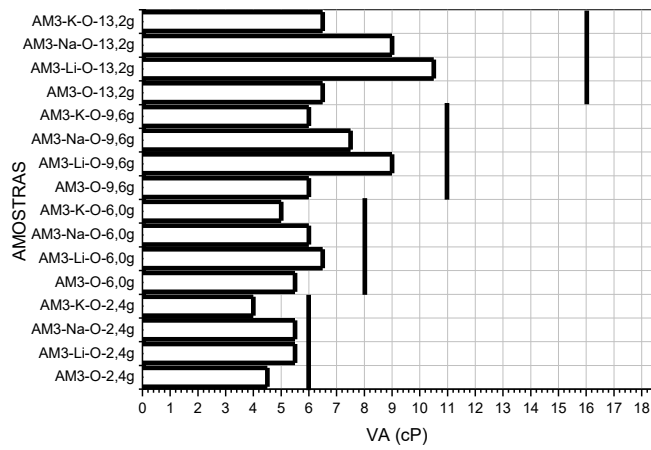
A Figura 10 (a) (b) (c) e (d) ilustra os resultados de viscosidade aparente (VA) das amostras organofílicas policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , com base na norma da Petrobrás, EP-1EP-00023-A, 2011.



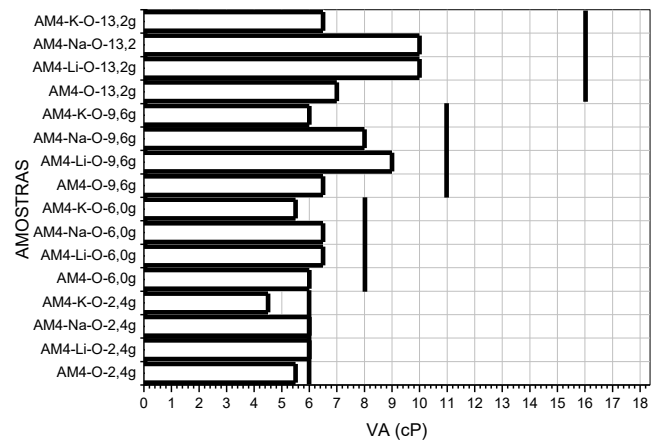
(a)



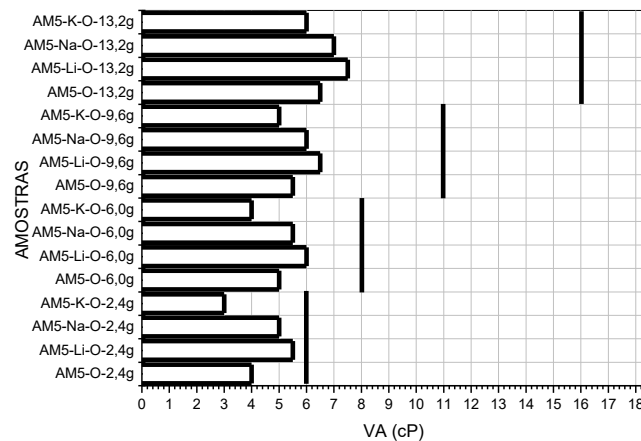
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 10 - Viscosidade aparente (VA) das amostras organofílicas com base na norma da Petrobrás, EP-1EP-00023-A, 2011

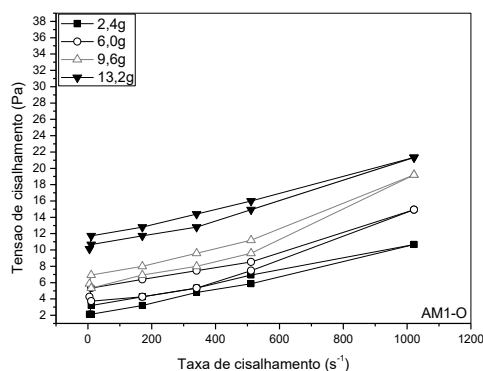
As propriedades reológicas dos fluidos de perfuração são parâmetros bastante complexos e difíceis de avaliar. Nessa avaliação, uma prática comum utilizada por pesquisadores e indústrias da área é a utilização dos cálculos de VA (Zhuang et al., 2015). Esses resultados foram ilustrados na Figura 10 para as amostras policatiônicas e aditivadas organofílicas. Os resultados mostraram que os melhores resultados de VA foram encontrados para as amostras AM1-Li-O, AM1-Na-O e AM2-Li-O, atingindo as especificações da norma da Petrobras (EP-1EP-00023-A, 2011) em todos os teores de argilas que a norma estabelece. A AM5, seguida da AM3, tanto policatiônicas organofílicas como aditivadas e organofílicas, apresentaram os piores resultados de VA, não se enquadrando a norma em estudo em nenhum dos teores, provavelmente devido ao fato dos fluidos de perfuração se apresentarem sensíveis à presença de elementos contaminantes (Ferreira et al., 2008), como pôde ser visto nos resultados de caracterização das amostras, especialmente na composição química da AM5, pela presença excessiva do CaO. Podemos observar a influência positiva que os cátions trocáveis  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$  tiveram sobre a estrutura e propriedade das amostras organofílicas, bem como nas propriedades reológicas das dispersões obtidas com essas argilas organofílicas tratadas. Isso acontece provavelmente devido a interação dos íons trocáveis com a solução de cloreto de sódio utilizada na lama base ou com as demais atrações e repulsões existentes entre partes polares e apolares desse



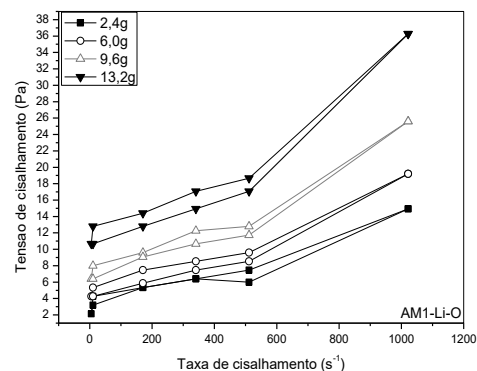
sistema (polaridade). O  $K^+$  também exerceu essa influência, só que de forma negativa, semelhantemente aos resultados reológicos para fluidos base aquosa. Maior espaçamento basal, melhor estabilidade térmica e maior polaridade de superfície foram os fatores encontrados por Zhou et al. (2015) para afirmar que há uma relação direta entre a mudança que existe na polaridade das superfícies de argilas esmectíticas organofílicas quando tratadas com diferentes cátions trocáveis ( $Li^+$ ,  $Na^+$  e  $Ca^{2+}$ ), melhorando assim, as propriedades reológicas dessas dispersões, principalmente com o lítio, devido suas características químicas. Vemos também que, embora o cátion trocável apresente influência nas propriedades reológicas, o tipo de argila utilizada também influencia. Zhuang et al. (2015) estudaram algo semelhante, porém, trabalhos com esse enfoque específico não são encontrados na literatura. Comparando esses resultados com os resultados anteriores (Tabela 12) de inchamento, observa-se uma relação entre as mesmas.

#### 4.4.3 Curvas de fluxo no viscosímetro Fann 35 (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) nas amostras organofílicas

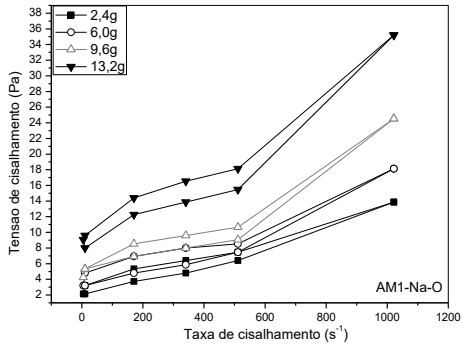
A Figura 11 e Tabela 13 apresentam os resultados de curvas de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) e os valores de tixotropia das dispersões de argilas policatiônicas e monocatiônicas aditivadas organofílicas obtidas através do viscosímetro Fann 35A.



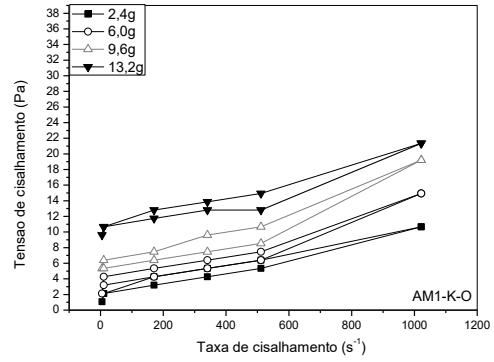
(a)



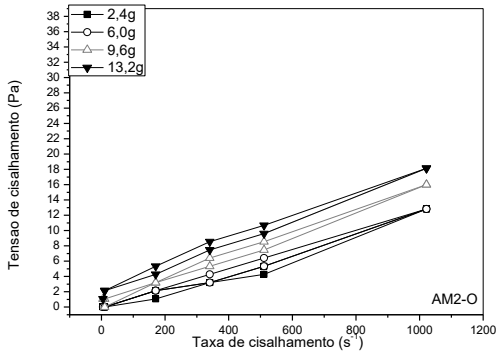
(b)



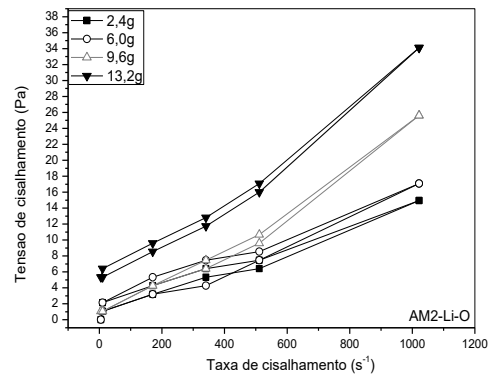
(c)



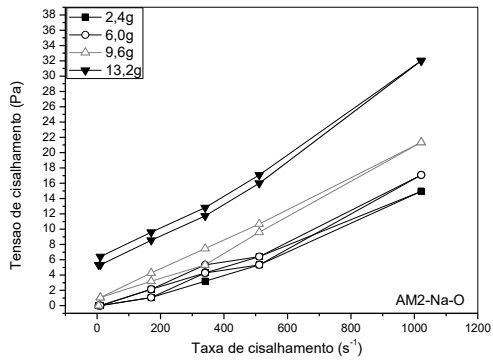
(d)



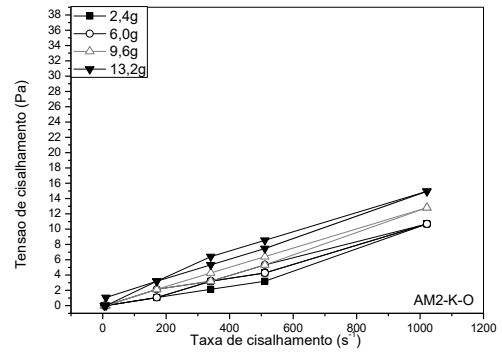
(e)



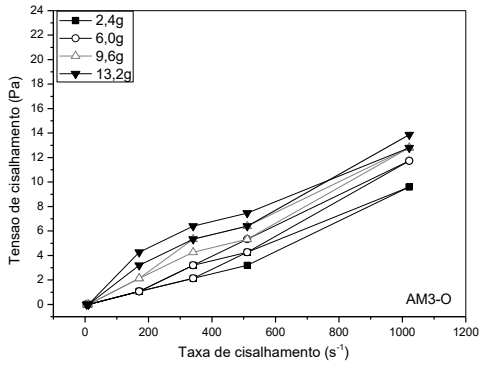
(f)



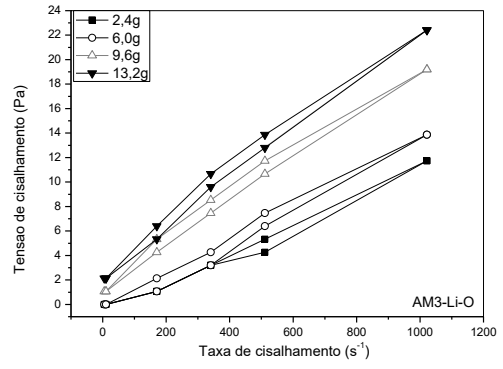
(g)



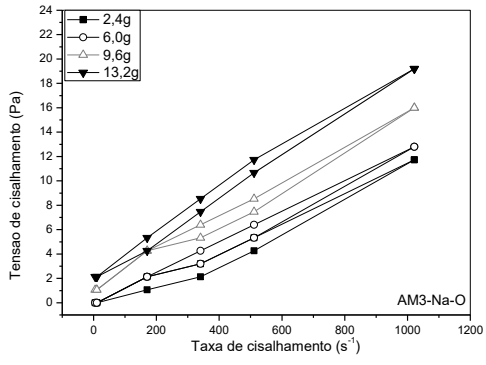
(h)



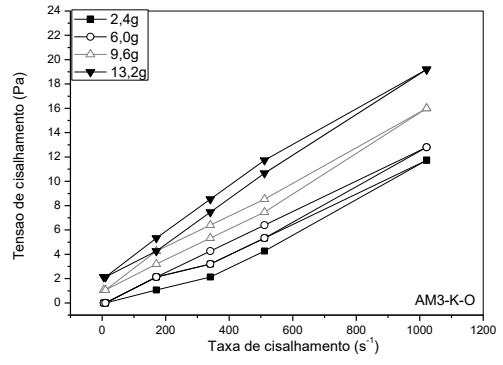
(i)



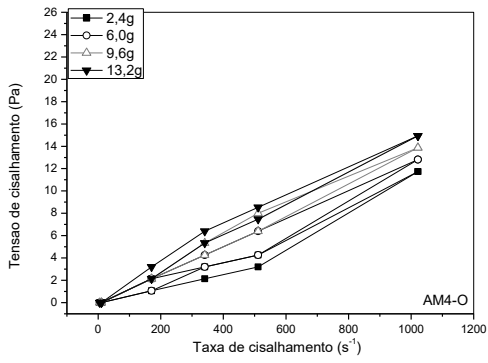
(j)



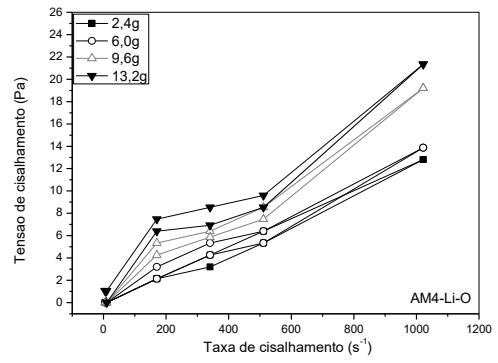
(l)



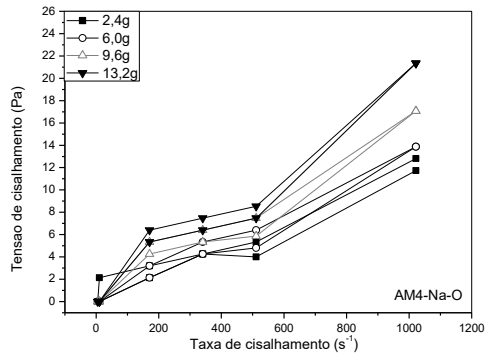
(m)



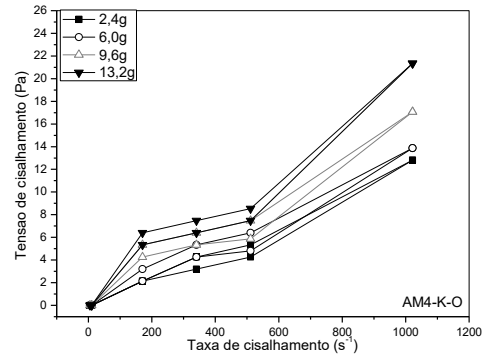
(n)



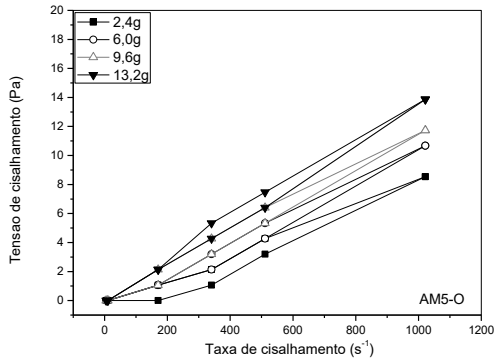
(o)



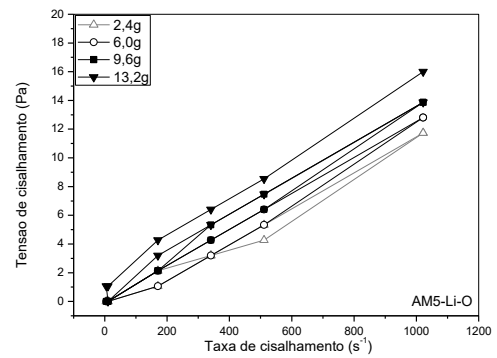
(p)



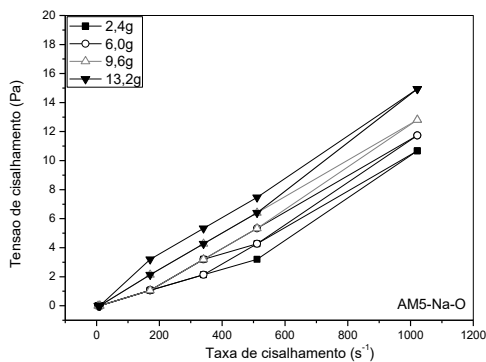
(q)



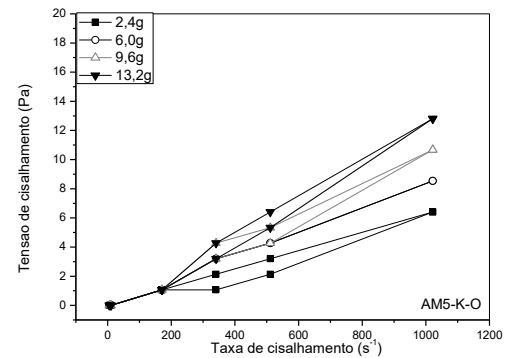
(r)



(s)



(t)



(u)

Figura 11 - Curvas de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) obtidas através do viscosímetro Fann 35 (a) (b) (c) (d) (e) (f) (g) (h) (i) (j) (l) (m) (n) (o) (p) (q) (r) (s) (t) e (u) das dispersões de amostras organofílicas

Tabela 13 – Valores de tixotropia e viscosidade aparente (VA) das dispersões de argilas organofílicas.

Argilas		Área Ida Fann 35 (Pa.s <sup>-1</sup> )	Área Volta Fann 35 (Pa.s <sup>-1</sup> )	Tixotropia Fann 35 (Pa.s <sup>-1</sup> )	VA (cP) Fann 35
AM1	2,4g	6.971	6.252	719	5,0
	6,0g	9.504	8.292	1.212	7,0
	9,6g	12.267	11.141	1.126	9,0
	13,2g	16.466	15.565	901	10,0
AM1-Li	2,4g	8.601	8.189	412	7,0
	6,0g	10.454	9.242	1.212	9,0
	9,6g	13.400	12.318	1.082	12,0
	13,2g	21.185	19.337	1.848	17,0
AM1-Na	2,4g	11.951	10.597	1.354	6,5
	6,0g	15.922	14.837	1.085	8,5
	9,6g	15.255	14.399	856	11,5
	13,2g	21.998	20.649	1.349	16,5
AM1-K	2,4g	6.698	5.977	721	5,0
	6,0g	8.689	7.879	810	7,0
	9,6g	8.328	7.340	988	9,0
	13,2g	11.315	10.418	897	10,0
AM2	2,4g	5.985	5.445	540	6,0
	6,0g	6.530	5.985	545	6,0
	9,6g	8.705	8.072	633	7,5
	13,2g	10.781	10.060	721	8,5
AM2-Li	2,4g	8.331	7.521	810	7,0
	6,0g	9.597	8.248	1.349	8,0
	9,6g	12.243	11.698	545	12,0
	13,2g	18.834	18.025	809	18,0
AM2-Na	2,4g	7.075	6.354	721	7,0
	6,0g	7.802	7.081	721	8,0
	9,6g	11.150	10.247	903	10,0
	13,2g	18.300	17.491	809	15,0
AM2-K	2,4g	4.900	4.355	545	5,0
	6,0g	5.440	4.900	540	5,0
	9,6g	6.530	5.985	545	6,0
	13,2g	8.430	7.797	633	7,0
AM3	2,4g	8.881	8.160	721	4,5
	6,0g	11.420	10.699	721	5,5
	9,6g	6.712	6.167	545	6,0
	13,2g	7.610	7.161	449	6,5
AM3-Li	2,4g	5.712	4.991	721	5,5
	6,0g	7.166	6.445	721	6,5
	9,6g	11.329	10.608	721	9,0
	13,2g	13.504	12.783	721	10,5
AM3-Na	2,4g	5.712	4.991	721	5,5
	6,0g	6.530	5.985	545	6,0
	9,6g	8.881	8.336	545	7,5
	13,2g	11.420	10.699	721	9,0

AM3-K	2,4g	5.536	5.173	363	4,0
	6,0g	6.530	5.985	545	5,0
	9,6g	4.628	4.083	545	6,0
	13,2g	5.536	4.991	545	6,5
AM4	2,4g	5.349	4.628	721	5,5
	6,0g	9.785	9.154	631	6,0
	9,6g	7.530	6.803	727	6,5
	13,2g	8.342	7.620	722	7,0
AM4-Li	2,4g	8.876	7.973	903	6,0
	6,0g	7.161	6.439	722	6,5
	9,6g	6.530	5.445	1.085	9,0
	13,2g	11.500	10.600	900	10,0
AM4-Na	2,4g	6.167	5.792	375	6,0
	6,0g	6.530	5.985	545	6,5
	9,6g	8.876	7.973	903	8,0
	13,2g	10.688	9.966	722	10,0
AM4-K	2,4g	6.167	5.622	545	4,5
	6,0g	6.167	5.792	375	5,5
	9,6g	6.530	5.985	545	6,0
	13,2g	10.688	9.966	722	6,5
AM5	2,4g	5.712	5.173	539	4,0
	6,0g	5.264	4.719	545	5,0
	9,6g	7.348	6.803	545	5,5
	13,2g	7.348	6.803	545	6,5
AM5-Li	2,4g	6.258	5.536	722	5,5
	6,0g	6.530	5.809	721	6,0
	9,6g	4.173	3.352	821	6,5
	13,2g	8.881	7.527	1.354	7,5
AM5-Na	2,4g	4.900	4.355	545	5,0
	6,0g	5.536	4.991	545	5,5
	9,6g	6.530	5.809	721	6,0
	13,2g	7.797	7.075	722	7,0
AM5-K	2,4g	3.265	2.720	545	3,0
	6,0g	4.355	4.355	0	4,0
	9,6g	5.445	4.900	545	5,0
	13,2g	6.354	5.809	545	6,0

Uma das funções mais importantes dos fluidos de perfuração é remover os cortes gerados pela broca a partir do furo (Zhuang et al., 2015; Menezes et al., 2010). As argilas organofílicas, dentre outras funções, é usada para aumentar a taxa de cisalhamento, viscosidades e resistência ao gel dos fluidos de perfuração base orgânica (Zhuang et al., 2015). Analisando a Figura 11 podemos observar curvas de fluxo com comportamentos pseudoplásticos e a presença de histerese, indicando que há tixotropia, uma vez que as curvas de ida e volta não se coincidem, sendo o sentido da ida da curva por cima e da volta por baixo. Na Tabela 13 é possível observar que

há uma relação entre as tixotropias e as viscosidades aparentes das dispersões, ou seja, os maiores valores de tixotropia também correspondem aos maiores valores de VA, onde, de maneira semelhante aos resultados para fluidos base aquosa, os melhores resultados foram encontrados nas amostras organofílicas aditivadas com  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$ , nessa ordem, seguido das organofílicas policatiônicas e com  $\text{K}^+$ . Segundo Zhou et al. (2015), fatores como polaridade de superfície, quantidade de matéria orgânica, espaçamento basal, quantidade de tensoativo incorporado, estabilidade térmica, dentre outros, podem afetar tanto as propriedades das argilas organofílicas quanto as propriedades reológicas de suas dispersões, como vimos anteriormente, onde há a influência da polaridade com os melhores resultados reológicos existentes nas dispersões de argilas organofílicas tratadas com  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$ . Além disso, os cátions mais ativos nas camadas intermédias das argilas são modificados de forma mais eficiente e tem melhores propriedades aplicadas a eles, a exemplo do  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$ , respectivamente.

Sendo assim, as dispersões obtidas com as amostras organofílicas aditivadas com os íons  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$ , nessa ordem, apresentaram melhores propriedades reológicas para fluidos de perfuração base orgânica.

## 5 CONCLUSÕES

Com base no estudo da influência dos carbonatos de lítio, sódio e potássio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) na reologia de argilas esmectíticas do estado da Paraíba para fluidos de perfuração base água e base orgânica, pode-se concluir que:

- Os resultados de caracterização mostraram que as amostras policatiônicas em estudo são, de fato, argilas esmectíticas, exceto a AM5 que trata-se de uma argila esmectítica com predominância de caulinita.

- Houve uma melhora significativa nos resultados de inchamento, propriedades reológicas e curvas de fluxo das dispersões de argilas esmectíticas intercaladas com os cátions lítio ( $\text{Li}^+$ ) e sódio ( $\text{Na}^+$ ), nesta ordem. Esses resultados para as argilas esmectíticas policatiônicas ainda foram superiores aos de argilas esmectíticas intercaladas com os cátions potássio ( $\text{K}^+$ ). Onde essa foi a ordem decrescente de melhores resultados com base nas normas em estudo.

- As dispersões em estudo apresentam um comportamento pseudoplástico, com a presença de tixotropia, onde há uma relação direta entre os resultados de tixotropia e viscosidades aparentes das dispersões.

- As amostras organofílicas apresentaram resultados de caracterização que confirmam a eficiência do processo de organofilização.

- Houve diminuição nos teores de tensoativo incorporado nas amostras organofílicas aditivadas com  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , em função do processo de aditivação, mostrando que pode haver pouca ou nenhuma interferência do processo de aditivação no processo de organofilização (PATENTE PI 0901329-6 A2, 2011).

- Nos resultados de inchamento em meio orgânico das amostras organofílicas, foi possível observar uma certa influência dos carbonatos estudados, onde duas das amostras organofílicas em estudo apresentaram inchamento alto quando presentes os cátions de  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$ , nessa ordem, porém, o tipo de argila apresentou uma influência maior, confirmado também nos resultados de viscosidade e tixotropia.

- Com relação aos resultados de VA com base na norma da Petrobrás, EP-1EP-00023-A, 2011, foi observada influência positiva dos cátions trocáveis  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$  sobre as propriedades reológicas das amostras organofílicas, devido à polaridade. O  $\text{K}^+$  exerceu influência negativa, semelhantemente aos resultados reológicos para fluidos base aquosa.



- Nos resultados de curvas de fluxo foram observados comportamentos pseudoplásticos e a presença de histerese, indicando presença de tixotropia, onde os maiores valores de tixotropia também correspondem aos maiores valores de inchamento e VA, encontrados nas amostras organofílicas aditivadas com  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$ , nessa ordem, mostrando de forma semelhante a influência desses cátions nos resultados reológicos das dispersões de argilas organofílicas.

Com base nesse estudo, conclui-se que os cátions em estudo, inseridos nas amostras através dos  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , apresentaram pouca ou nenhuma interferência no processo de organofilização, porém, nas propriedades reológicas dos fluidos base água e base orgânica, exerceram influência.

## 6 REFERÊNCIAS

American Petroleum Institute. Recommended practice for field testing water-based drilling fluids, 13A, 1993.

Anderson, R. L.; Ratcliffe, I.; Greenwell, H.C.; Williams, P.A.; Cliffe, S.; Coveney, P.V., 2010. Clay swelling — A challenge in the oilfield. *Earth Science Reviews* 98, 201–216.

Babaki, H.; Salem, A.; Jafarizad, A., 2008. Kinetic model for the isothermal activation of bentonite by sulfuric acid, *Mater. Chemical Physics* 108, 263–268.

Balaban, R. C.; Vidal, E. L. F.; Borges, M. R., 2015. Design of experiments to evaluate clay swelling inhibition by different combinations of organic compounds and inorganic salts for application in water base drilling fluids. *Applied Clay Science* 105–106, 124–130.

Barbosa, R.; Souza, D. D.; Araújo, E. M; Melo, T. J. A., 2010. Avaliação da estabilidade térmica de sais quartenários de amônio para uso em argilas organofílicas nacionais-Parte I. *Cerâmica* 56, 376-380.

Barry, M. M.; Jung, Y.; Lee, J. K.; Phuoc, T. X.; Chyu, M. K., 2015. Fluid filtration and rheological properties of nanoparticle additive and intercalated clay hybrid bentonite drilling fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 127, 338–346.

Basim Abu-Jdayil, 2011. Rheology of sodium and calcium bentonite-water dispersions: effect of electrolytes and aging time. *International Journal of Mineral Processing* 98, 208-213.

Beall, G.W., Goss, M., 2004. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. *Applied Clay Science* 27, 179–186.

Bennour A; Mahmoudi, S.; Srasra, E.; Boussen, S.; Htira, N., 2015. Composition, firing behavior and ceramic properties of the Sejnène clays (Northwest Tunisia). *Applied Clay Science* 115, 30–38.

Bertagnolli, C; Silva, M. G., 2012. Characterization of Brazilian Bentonite Organoclays as Sorbents of Petroleum-derived Fuels. *Materials Research* 15, 2, 253-259.

Besq, A.; Malfoy, C.; Pantet, A.; Monnet, P.; Righi, D., 2003. Physicochemical characterisation and flow properties of some bentonite muds. *Applied Clay Science* 23, 275–286.

Bland, R. G.; Waughman, R. R.; Tomkins, P. G.; Halliday, W.S., 2002. Water-Based Alternatives to Oil-Based Muds: Do They Actually Exist. IADC/SPE Drilling Conference, Dallas, TX.

Brandenburg, U.; Lagaly, G., 1983. Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Science* 3, 263-279.

Bybee, K., 2004. Environmental Aspects of the Use and Disposal of Nonaqueous Drilling Fluids. *Drilling and Completion Fluids*, USA.

Chang, W.Z.; Leong, Y.K., 2014. Ageing and collapse of bentonite gels—effects of Li, Na, K and Cs ions. *Rheologica Acta* 53, 109–122.

Christidis, G.E.; Huff, W.D., 2009. Geological aspects and genesis of bentonites. *Elements*, Virginia 5, 2, 93-98.

Coelho, A. C. V.; Santos, P. S., 2007. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – Uma revisão. *Quimica Nova* 30, 5, 1282-1294.

Costa, J. M. R.; Silva, I. A.; Ferreira, H. S.; Menezes, R. R.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C., 2012. Obtenção de argilas organofílicas purificadas através de tensoativos iônicos e não iônicos visando uso em fluidos de perfuração base óleo. *Cerâmica* 58, 419-435.

Darley, H. C. H.; Gray, G. R., 1988. Compositioy and properties of drilling and completion fluids. Gulf Publishing Company. 5<sup>th</sup> ed.

Davison, J.M.; Jones, M.; Shuchart, C.E.; Gerard, C., 2001. Oil-Based Muds for Reservoir Drilling Their Performance and Cleanup Characteristics. *SPE Drilling & Completion*.

Delavernhe, L.; Steudel, A.; Darbha, G. K.; Schäfer, T.; Schuhmann, R.; Wöll, C.; Geckeis, H.; Emmerich, K., 2015. Influence of mineralogical and morphological properties on the cation exchange behavior of dioctahedral smectites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Engineering Aspects* 481, 591–599.

Ding, M.; Zuo, S.; Qi, C., 2015. Preparation and characterization of novel composite AlCr-pillared clays and preliminary investigation for benzene adsorption. *Applied Clay Science* 115, 9–16.

Duarte-Neto, J. F.; Cartaxo, J. M.; Neves, G. A.; Menezes, R. R., 2014. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* 9, 1, 51–59.

Eberl, D. D., 1980. Alkali cation selectivity and fixation by clay minerals. *Clays and Clay Minerals* 28, 161-172.

Eisenhour, D.D.; Brown, R.K., 2009. Bentonites – clays for molecular engineering. *Elements*, Virginia 5, 2, 83-88.

Elkhalifah, A. E. I., Maitra, S., Bustam, M. A., Murugesan, T. 2013. Effects of exchanged ammonium cations on structure characteristics and CO<sub>2</sub> adsorption capacities of bentonite clay. *Applied Clay Science* 83–84, 391–398.

El-Mahllawy, M. S.; Sharara, A. M.; Hassaan, M. M.; Haleem, A. M. A. 2013. The composition and activation aspects of El-Fayoum clays for using as a drilling fluid. *Egyptian Journal of Petroleum* 22, 395–404.

- Escalera, E.; Tegman, R.; Antti, M.; Odén, M., 2014. High temperature phase evolution of Bolivian kaolinitic–illitic clays heated to 1250 °C. *Applied Clay Science* 101, 100–105.
- Ezquerro, C.S., Ric, G.I., Miñana, C.C., Bermejo, J.S., 2015. Characterization of montmorillonites modified with organic divalent phosphonium cations. *Applied Clay Science* 111, 1–9.
- Ferreira, H. C.; Chen, T.; Zandonadi, A. R.; Souza Santos, P., 1972. Correlações lineares entre áreas específicas de caulins determinadas por diversos métodos – aplicação a alguns caulins do nordeste brasileiro estados da Paraíba e Rio Grande do Norte. *Cerâmica* 18, 71, 333.
- Ferreira, H. S.; Menezes, R. R.; Ferreira, Martins, A. B.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C., 2008. Análise Da Influência Do Tratamento De Purificação No Comportamento De Inchamento De Argilas Organofílicas Em Meios Não Aquosos. *Cerâmica* 54, 77-85.
- Ferreira, H. S., 2009. Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande.
- Ferreira, H. S.; Campos, L. F. A.; Menezes, R. R.; Cartaxo, J. M.; Santana, L. N. L.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C., 2013. Influência das variáveis de processo na obtenção de argilas organofílicas. *Cerâmica* 59, 277-284.
- Foletto, E. L.; Volzone, C.; Morgado, A. F.; Porto, L. M., 2001. Influência do tipo de ácido usado e da sua concentração na ativação de uma argila bentonítica. *Cerâmica* 47, 304.
- Foster, M. D., 1953. Geochemical studies of clay minerals (II). Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite. *Am Mineral* 38, 994.
- Gaidzinski, R., Duailibi Fh., J., Tavares, L. M, 2011. Influence of aging on the technological properties of clays in the ceramic industry. *Applied Clay Science* 54, 47–52.
- Gaidzinski, R., Osterreicher-Cunha, P., Duailibi Fh., J., Tavares, L.M., 2009. Modification of clay properties by aging: Role of indigenous microbiota and implications for ceramic processing. *Applied Clay Science* 43, 98–102.
- Gunawan, N. S.; Indraswati, N.; Ju, Y. H.; Soetaredjo, F. E.; Ayucitra, A.; Ismadji, S., 2010. Bentonites modified with anionic and cationic surfactants for bleaching of crude palm oil. *Applied Clay Science* 47, 462–464.
- Hildebrando, E. A.; Silva-Valenzuela, M. G.; Neves, R. F. Valenzuela-Díaz, F. R., 2014. Síntese e caracterização de argila esmectita Zn-estevensita. *Cerâmica* 60, 273-278.

Hussin, F.; Aroua, M. K.; Daud, W. M. A. W., 2011. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review. *Chemical Engineering Journal* 170, 90–106.

Johnston, C.; Tombácz, E. Surface Chemistry Of Soil Minerals. In: Dixon, J.B.; Schulze, D.G., 2002. *Soil mineralogy with environmental application*. Madison: Soil Science Society of America 37-65. (SSSA. Book Series, 7).

Karagüzel, C; Çetinel, T; Boylu , F; Çinku, K.; Çelik, M. S., 2010. Activation of (Na, Ca)-bentonites with soda and MgO and their utilization as drilling mud. *Applied Clay Science* 48, 398–404.

Kaufhold, S.; Dohrmann, R., 2010. Stability of bentonites in salt solutions II. Potassium chloride solution — Initial step of illitization. *Applied Clay Science* 49, 98–107.

Kloprogge, J. T.; Komarneni, S.; Amonette, J. E., 1999. Synthesis of smectite clay minerals: a critical review. *Clays and Clay Minerals* 47, 5, 529-554.

Lagaly, G.; Ziesmer, S. 2003. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science* 100-102, 105–128.

Laird, D. A., 2006. Influence of layer charge on swelling of smectites. *Applied Clay Science* 34, 74-87.

Laird, D. A; Shang, C., 2006. Relationship between cation exchange selectivity and crystalline swelling in expanding 2:1 phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals* 45, 681-689.

Lu, J., Tertre, E., Beaucaire, C. 2014. Assessment of a predictive model to describe the migration of major inorganic cations in a Bt soil horizon. *Applied Geochemical* 41, 151–162.

Malinová, L.; Jaksch, D.; Brozek, J., 2016. Montmorillonite modified with lactim methyl ethers having different ring sizes. *Applied Clay Science* 129, 20–26.

Menezes, A. J.; Santana, M. M.; Neves, L. N. L.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C., 2008. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba, *Cerâmica* 54, 152-159.

Menezes, R. R., Marques, L. N., Campos, L. A., Ferreira, H. S., Santana, L. N. L., Neves, G. A., 2010. Use of statistical design to study the influence of CMC on the rheological properties of bentonite dispersions for water-based drilling fluids. *Applied Clay Science* 49, 13–20.

Mota, M. F.; Rodrigues, M. G. F.; Machado, F., 2014. Oil–water separation process with organoclays: A comparative analysis. *Applied Clay Science* 99, 237–245.

Murray, H. H., 1991. Overview- clay mineral applications, *Applied Clay Science* 5, 379-395.

Nascimento, R. C. A. M.; Amorim, L. V.; Santana, L. N. L., 2010. Desenvolvimento de fluidos aquosos com bentonita para perfuração de poços de petróleo onshore. *Cerâmica* 56, 179-187.

Nunes, D. G.; Silva, A. P. M.; Cajaiba, J.; Pérez-Gramatges, A.; Lachter, E. R.; Nascimento, R. S. V., 2014. Influence of glycerides–xanthan gum synergy on their performance as lubricants for water-based drilling fluids. *Journal Applied Polymer Science* 131.

Nasser, M. S.; Onaizi, S. A.; Hussein, I. A.; Saad, M. A.; Al-Marri, M. J.; Benamor, A., 2016. Intercalation of ionic liquids into bentonite: Swelling and rheological behaviors. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engeneer Aspects* 507, 141–151.

Odom, I. E., 1984. Smectite clay minerals: properties and uses. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 311, 391-409.

Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Valenzuela Díaz, F. R., 2008. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science* 42, 8–24.

Pereira, K. R. O.; Hanna, R. A.; Vianna, M. M. G. R.; Pinto, C. A.; Rodrigues, M. G. F.; Valenzuela Diaz, F. R., 2005. Brazilian Organoclays As Nanostructured Sorbents Of Petroleum-Derived Hydrocarbons. *Materials Research*, 8, 77-80.

Patente PI 0901329-6 A2, Processo de obtenção de filossilicatos organofílicos, filossilicatos organofílicos e usos, 2011.

Petrobras. Argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo especificação e método de ensaio. Norma EP-1EP-00023-A, 2011A.

Petrobras. Viscosificante para fluidos usados na exploração e produção de poços de petróleo e gás. Norma EP-1EP-00011-A, 2011B.

Qu, Y.Z., Lai, X.Q., Zou, L.F., Su, Y.N., 2009. Polyoxyalkylamine as shale inhibitor in water based drilling fluids. *Appl. Clay Sci.* 44, 265–268.

Robin, V., Tertre, E., Beaufort, D., Regnault, O., Sardini, P., Descostes, M. 2015. Ion exchange reactions of major inorganic cations (H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup>) on beidellite: Experimental results and new thermodynamic database. Toward a better prediction of contaminant mobility in natural environments. *Applied Geochemistry* 59, 74–84.

Sartor, L. R., 2014. Síntese e estudo de propriedades coloidais de esmectita pilarizada com polihidroxicação de alumínio. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de São Paulo.

Sawhney, B. L., 1972. Selective sorption and fixation of cátions by clay minerals: A Review. *Clay and Clay Minerals* 20, 95-100.

Shiroma, P. H., 2012. Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonite e CMC: Influência da concentração do NaCl. Dissertação de Mestrado. Engenharia. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Silva, I. A.; Costa, J. M. R.; Ferreira, H. S.; Menezes, R. R.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C., 2012. Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não- iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. *Cerâmica* 58, 317-327.

Silva, I. A.; Costa, J. M. R.; Menezes, R. R.; Ferreira, H. S.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C., 2013. Studies of new occurrences of bentonite clays in the State of Paraíba for use in water based drilling fluids. *REM, Revista Escola de Minas* 66, 4, 485-491.

Silva, I. A.; Sousa, F. K. A.; Menezes, R. R.; Neves, G. A.; Santana, L. N. L.; Ferreira, H. C., 2014. Modification of bentonites with nonionic surfactants for use in organic-based drilling fluids. *Applied Clay Science* 95, 371–377.

Skalle, P., 2011. Drilling fluid engineering. Paal Skalle and Ventus Publishing ApS. Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics at NTNU of Trondheim. 23-27.

Song, K.; Wu, Q.; Li, M.; Ren, S.; Dong, L.; Zhang, X.; Lei, T.; Kojimac, Y., 2016. Water-based bentonite drilling fluids modified by novel biopolymer for minimizing fluid loss and formation damage. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 507, 58–66.

Sousa, F. K. A., 2010, Estudo de composições de argilas organofílicas para fluidos de perfuração de poços de petróleo em águas ultraprofundas. Tese de Doutorado. Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande.

Sousa, F. K. A.; Ramos, A. P.; Campos, L. F. A.; Menezes, R. R.; Ferreira, H. S.; Neves, G. A., 2011. Composição de argilas organofílicas obtida com tensoativo não-iônico para fluidos de perfuração base orgânica. *Cerâmica* 57, 199-205.

Souza Santos, P., 1989. Ciência e tecnologia de argilas, Editora Edgard Blücher 2, 609, São Paulo..

Souza Santos, P., 1992. Tecnologia de Argilas, Ed. Edgard Blücher 1, 2 e 3, São Paulo.

Souza Santos, P., 2002. Ciência e Tecnologia de Argilas. Ed. Edgard Blucher 2, São Paulo.

Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners - ASTM D 5890-11.

Strachan, M. F.; Kingston, P. F., 2012. A comparative study on the effects of barite, ilmenite and bentonite on four suspension feeding bivalves. *Marine Pollution Bulletin* 64, 2029–2038.

Tao, L.; Xiao-Feng, T.; Yu, Z.; Tao, G., 2010. Swelling of  $K^+$ ,  $Na^+$  and  $Ca^{2+}$  montmorillonites and hydration of interlayer cations: a molecular dynamics simulation. *Chinese Physics* 19, 10, 1-7.

Teixeira-Neto, E.; Teixeira-Neto, A. A., 2009. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova* 32, 3, 809-817.

Vhahangwele, M., Mugera, G. W. 2015. The potential of ball-milled South African bentonite clay for attenuation of heavy metals from acidic wastewaters: Simultaneous sorption of  $CO_2^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , and  $Zn^{2+}$  ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3, 2416–2425.

Vilar, W. C. T.; Brito, A. L. F.; Laborde, H. M.; Rodrigues, M. G. F.; Ferreira, H. S., 2009. Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 4.3, 39-47.

Volzone, C; Garrido, L. B., 1991. The effect of some physico-chemical and mineralogical properties on the  $Na_2CO_3$  activation of Argentine bentonites. *Applied Clay Science* 6, 143, 143-154.

Williams, R. H., Khatri, D. K., Vaughan, M. L., Landry, G., Janner, L., Mutize, B., Herrera, M., 2011. Particle Size Distribution-engineered Cementing Approach Reduces Need for Polymeric Extenders in Haynesville Shale Horizontal Reach Wells. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers.

Wu, L., Liao, L., Lv, G. 2015. Influence of interlayer cations on organic intercalation of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 454, 1–7.

Xi, Y., Ding, Z., Hongping, H., Frost, 2005. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. *Spectrochim. Acta, Part A* 61, 515–525.

Zanelli, C.; Iglesias, C.; Domínguez, E.; Gardini, D.; Raimondo, M.; Guarini, G.; Dondi, M., 2015. Mineralogical composition and particle size distribution as a key to understand the technological properties of Ukrainian ball clays. *Applied Clay Science* 108, 102–110.

Zhang, D.; Zhou, C. H.; Lin, C. X.; Tong, D. S.; Yu, W. H., 2010. Synthesis of clay minerals. *Applied Clay Science* 50, 1–11.

Zhou, D.; Zhang, D.; Tang, J.; Zhang, X.; Wang, Q.; Liao, L., 2015. Influence of different exchangeable cations ( $Li^+$ ,  $Na^+$  and  $Ca^{2+}$ ) on the modification effects and properties of organomontmorillonites used in oilbased drilling fluids/muds. *RSC Advances* 5, 90281–90287.

Zhu, R., Chen, Q., Zhu, R., Xu, Y., Ge, F., Zhu, J., He, H. 2015. Sequestration of heavy metal cations on montmorillonite by thermal treatment. *Applied Clay Science* 107, 90–97.



Zhuang, G., Zhang, Z., Ye, M. F. X., Liao, L. 2015. Comparative study on the use of cationic–nonionic-organo-montmorillonite in oil-based drilling fluids. *Applied Clay Science* 116–117, 257–262.