



PRPG Pró-Reitoria de Pós-Graduação

COMPOSIÇÕES DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS COMO VISCOSIFICANTE PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO BASE PARAFINA

Ramos A. P.¹, Campos L.F.A.², Sousa, F.K.A.³, Ferreira H.S.⁴

RESUMO

Hoje em dia o país é líder mundial em exploração em águas ultraprofundas e o sucesso da perfuração de poços de petróleo, bem como o seu custo dependem, em grande parte, das propriedades do fluido de perfuração, principalmente quando se trata de poços muito profundos. Assim esse trabalho teve por objetivo formular fluidos de perfuração base parafina, baseando-se em formulações de fluidos padrões, utilizando-se como viscosificante as argilas/composições de argilas organofílicas obtidas. Verificou-se que as análises térmicas e difrações de raios X evidenciam que as argilas são predominantemente bentoníticas, com pouca contaminação de minerais acessórios, verificou-se também que a utilização dos sais conduziu ao processo de delaminação das argilas com espaçamentos basais da ordem de 3,5 nm. Os fluidos estudados apresentam propriedades reológicas fora dos padrões recomendados pela API e inferiores às propriedades do fluido Padrão. Assim observou-se a necessidade de ampliar os estudos para fluidos à base de éster e óleo diesel, visando à melhoria do comportamento reológico e uma melhor interação das organofílicas obtidas com o meio orgânico.

Palavras-chave: bentonitas, argila organofílica, fluidos de perfuração.

COMPOSITIONS OF ORGANOPHILIC CLAYS HOW TO VISCOSIFYING FOR DRILLING OF OIL WELLS PARAFFIN BASE

ABSTRACT

Today, the country is the world leader in ultra-water exploration and success of drilling of wells for oil and the cost depends largely on the properties of the drilling fluid, especially when it comes to very deep wells. Thus this work aimed to formulate the drilling fluid paraffin base, based on standard formulations of fluids, using the clay as viscosificante / organophilic clay compositions of obtained. It was found that the thermal analysis and X-ray difrações show that bentonite clays are predominantly, with little contamination of accessory minerals, the use of salts led to the process of delamination of clays with basal spacing of about 3.5 nm. The fluids studied have rheological properties outside of the standards recommended by the API and below the standard properties of the fluid. So there was a need to expand the studies for fluids based on ester and diesel, to the improvement of rheological behavior and a better interaction of organophilic obtained with the organic medium.

Keywords: bentonite, organophilic clays, drilling fluids

INTRODUÇÃO

As bentonitas são rochas argilosas, muito utilizadas na indústria por suas propriedades de inchamento e geleificação, possui uma granulação muito fina, composta especialmente por argilominerais do grupo das esmectitas (VALENZUELA DÍAZ, 1994). De uma maneira geral existem dois tipos de bentonitas segundo a conceituação norte-americana: bentonitas que incham e bentonitas que não incham (SOUZA SANTOS, 1992).

¹ Aluna de Curso de Engenharia Agrícola, Depto. de Engenharia Agrícola, UFCG, Campina Grande, PB, E-mail: alanapramos@hotmail.com.

² Engenharia de Materiais, Prof^ª Dra, Depto. de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, E-mail: liszandra@pq.cnpq.br.

^{3,4} Aluno de Doutorado de Engenharia de Materiais, Depto. de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, E-mail: kegalves@uol.com.br, heber_jr@hotmail.com.

As bentonitas que incham são caracterizadas por sua propriedade específica de inchar até vinte vezes o volume da argila seca, quando imersa em água; uma vez colocada em água e expandida, a argila entra em suspensão formando espontaneamente um sol ou gel tixotrópico, permanecendo em suspensão estável por meses (SOUZA SANTOS, 1992). As bentonitas que não incham diferem apenas nos cátions trocáveis, que são predominantemente cálcio e magnésio. A troca do sódio por um cálcio ou magnésio destrói a propriedade de inchar e dispersar espontaneamente em água, além da tixotropia; a argila sedimenta e permanece precipitada não formando géis tixotrópicos (SOUZA SANTOS, 1992).

As argilas bentoníticas são largamente utilizadas em muitos setores industriais, sendo incluídas na classe dos minerais de maior interesse industrial (AMORIM, 2005). Dentre os principais usos das bentonitas destaca-se sua utilização em fluidos de perfuração. Os fluidos de perfuração são indispensáveis às atividades de perfuração de um poço, pois desempenham uma série de funções essenciais (AMORIM, 2002), como: suspensão e remoção dos detritos gerados durante a perfuração, resfriar e limpar a broca, controle de pressão, estabilização das formações, lubrificação e resfriamento da broca, entre outras (AMORIM, 2002).

Segundo os últimos dados divulgados pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) a Paraíba é hoje a maior fonte de argilas bentoníticas, estando seus jazimentos localizados principalmente no Município de Boa Vista. Suas reservas totalizam cerca de 16 milhões de toneladas de argila e a quantidade de bentonita bruta e beneficiada (bentonita sódica) produzida na Paraíba representa 96 % da produção nacional. Os 4 % restantes são produzidos no Estado de São Paulo (TRINDADE, 2001).

No início da década de 60, era possível encontrar em Boa Vista, PB, em praticamente todas as minas, argilas de tonalidade rósea, creme, vermelha, amarela, cinza, verde claro, verde escuro e chocolate. Atualmente, apenas três variedades mineralógicas podem ser encontradas em quantidades apreciáveis; são as denominadas de Chocolate, Verde-lodo e Bofe (AMORIM, 2004). O desaparecimento das variedades de argilas de melhor qualidade foi motivação para o desenvolvimento do trabalho de tese de doutorado desenvolvida por Campos (2007) na UFCG. A tese possibilitou delimitar uma gama de composições das argilas disponíveis, que favorecem a melhoria das viscosidades e perdas por filtração e potencializam o uso das argilas Bofe e Verde-lodo em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água.

As argilas do grupo esmectita, principalmente a montmorilonita (que compõem a bentonita) são muito utilizadas na preparação das argilas organofílicas devido às pequenas dimensões dos cristais, a elevada capacidade de troca de cátions, e a capacidade de inchamento em água que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e 100% completa. No entanto, outras argilas também são utilizadas na síntese de argilas organofílicas (SOUZA SANTOS, 1992).

O tratamento de organofilização consiste na adição de sais quaternários de amônio (com 12 ou mais átomos de carbono (OLIVEIRA, 2006) a dispersões aquosas de bentonitas sódicas e na substituição dos cátions Na^+ da bentonita sódica pelos cátions orgânicos do sal, obtendo-se complexos argila-compostos orgânicos, denominados argilas organofílicas. Os cátions das moléculas do sal diminuem a tensão superficial das bentonitas quando dispersas em meios orgânicos, melhorando seu molhamento pelo agente dispersante (SOUZA SANTOS, 1992; AMORIM, 2003; CAMPOS, 2007).

Após a troca catiônica, as argilas apresentam as propriedades de dispersar e expandir em meios orgânicos e têm um caráter hidrofóbico bastante elevado, que dependerá do grau de substituição catiônica. A argila bentonita organofilizada apresenta ainda a propriedade de formar dispersões tixotrópicas em meios orgânicos mesmo quando utilizadas em baixas concentrações (FERREIRA et. al., 2008).

Fluido de perfuração é um fluido circulante usado para tornar viável uma operação de perfuração (API, 1978). Os fluidos de perfuração são misturas de diferentes componentes utilizados em uma perfuração de poço, em que cada um deles é adicionado para acrescentar certas propriedades aos fluidos, como por exemplo: suportar a parede do maciço, limpeza do poço, evitar a invasão do filtrado e os danos na formação e para o controle da pressão e do teor de cascalhos em suspensão, indispensável ao processo de perfuração por resfriar e lubrificar a broca, estabilizar as pressões de sub-superfície, reduzir o atrito entre a haste de perfuração e as paredes do poço, etc. Suas várias funções fazem com que sejam indispensáveis à indústria de petróleo, sendo o elemento mais importante nas operações de perfuração (RECK, 1993).

Os primeiros fluidos de base óleo eram formulados com óleo diesel, que apesar de apresentarem vantagens como uma excelente inibição da reatividade dos folhelhos, boa lubrificidade e mínima corrosão, provocavam danos ambientais devido ao seu alto teor de hidrocarbonetos aromáticos. O substituto do óleo diesel veio a ser o óleo mineral o qual apresentava um bom desempenho e menor toxicidade (livre de hidrocarbonetos aromáticos). Entretanto, os derivados do óleo mineral não são capazes de se biodegradar no tempo necessário estabelecido pelos órgãos ambientais. A solução encontrada foi à utilização de fluidos de base sintética que possuem as mesmas propriedades que os fluidos a base óleo, mas têm a vantagem de não agredir o meio ambiente. Os primeiros fluidos de base orgânica sintética foram à base de ésteres graxos e parafinas, os quais são biodegradáveis. Através destes estudos constatou-se, que ésteres graxos possuem as propriedades desejadas, que comparadas com os óleos minerais são de baixa toxicidade, tendo comportamento semelhante. Do ponto de vista químico, eles podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes (REIS, 2003).

Assim esse estudo possibilita estender os estudos realizados até o momento, visando organoflizar além da argila Chocolate, as bentonitas disponíveis em maior quantidade nos jazimentos de Boa Vista, as argilas Bofe e Verde-lodo, utilizar essas argilas/ composições de argilas organofílicas na formulação de fluidos de perfuração base parafina baseando-se em formulações de fluidos padrões e avaliar os fluidos por meio das normas API (1978).

MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Reciclagem do Departamento de Engenharia de Materiais no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, PB.

Material

Foram estudadas três amostras de argilas bentonitas policatiônicas extraídas de forma representativa da Mina Bravo, localizada em Boa Vista PB, identificadas como Bofe, Chocolate e Verde-lodo. Foi utilizada como referência (padrão) a argila bentonítica sódica industrializada denominada VG-69® fabricada pela MI Drilling (www.midf.com), empresa com sede nos Estados Unidos e cedida pelo Laboratório de Petróleo da Petrobras (LaPet) na Universidade Federal do Rio Grande do Norte no município de Natal, RN.

Foram utilizados dois sais quaternários de amônio um tensoativo iônico e outro não-iônico para transformar as argilas bentoníticas em argilas organofílicas.

A Tabela 1 apresenta os componentes dos fluidos base parafina, procedências e funções.

Tabela 1. Componentes dos fluidos base parafina, procedências e funções.

Componentes do fluido	Procedência	Funções
Barita	Cenpes-Petrobras	Adensante
Cal hidratada	Cenpes-Petrobras	Ativador
Ecotrol	Cenpes-Petrobras	Redutor de filtrado
Salmoura	UFCG	Fase aquosa
Argila organofílica importada (VG-69®)	UFRN	Viscosificante
Argila organofílica sintetizada em laboratório	UFCG	Viscosificante
Emulsificantes da marca Liovac	Miracema-Nuodex S.A	Emulsificante
Parafina	Cenpes-Petrobras	Fase contínua – meio líquido orgânico

A coleta e a preparação das amostras de argilas naturais foram realizadas seguindo a metodologia descrita em Souza Santos (1992).

Após recebimento em laboratório, as amostras foram submetidas a ensaios de caracterização destacando-se a determinação da capacidade de troca de cátions, difração de raios X, análise termogravimétrica e análise térmica diferencial.

A caracterização das argilas organofílicas obtidas e da argila comercial VG-69® foi realizada através dos seguintes métodos: difração de raios X e Análise termogravimétrica.

As composições das argilas organofílicas obtidas com as argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo foram formuladas de acordo com as composições estudadas por Campos (2007), os fluidos obtidos com estas composições foram descritos como: Fluido 1: CV (50% + 50%); Fluido 2: BC (50% + 50%); Fluido 3: BV(50% + 50%); Fluido 4: BCV(66% +16% + 16%); Fluido 5: BCV (16% + 16% + 66%); Fluido 6: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 7: Bofe; Fluido 8: Chocolate; Fluido 9: Verde-lodo; Fluido 10: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%).

Análise granulométrica por difração de laser (AG)

A análise granulométrica por difração de laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica 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, a argila bentonítica foi passada em peneira ABNT n° 200 (0,074mm), e dispersa em 250mL de água destilada em agitador Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000 rpm por 10 min, em seguida esta dispersão foi colocada em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingir a concentração ideal que é de 150 unidades de difração/área de incidência. As argilas organofílicas obtidas serão dispersas em álcool etílico PA, sendo idênticas às demais condições. Os

ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, PB conforme descrito por Ferreira (2005).

Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

A CTC das amostras foi determinada através do método de adsorção de azul de metileno, descrito em Ferreira et. al., (1972). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Reciclagem da UAEQ/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

Os resultados são apresentados em meq/100g de argila seca.

Área Específica

A área específica (AE) das amostras foi determinada através dos métodos de adsorção de azul de metileno, descrito em Ferreira et. al., (1972).

Os ensaios pelo método de adsorção de azul de metileno foram realizados no Laboratório de Reciclagem da UAEQ/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

Os resultados são apresentados em m²/g.

Análise térmica diferencial e termogravimétrica

As análises térmicas diferenciais (ATD) e termogravimétricas (ATG) das amostras foram realizadas em equipamento BP Engenharia, Modelo RB 3000, operando a 12,5°C/min. A temperatura máxima utilizada nas análises térmicas foi de 1000°C e o padrão utilizado nos ensaios de ATD foi o óxido de alumínio (Al₂O₃) calcinado.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais UAEMA do CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

Difração de Raios X

As análises por difração de raios X das amostras de argilas bentoníticas naturais e da argila bentonítica industrializada, na forma seca e tratadas com etileno glicol, foram realizadas em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi K α do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de 2°/min e passo de 0,02°. As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Cerâmica da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais UAEMA do CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

Transformação das argilas naturais em organofílicas

As dispersões de argilas foram preparadas com tensoativo não iônico ou com o tensoativo iônico no teor de 30% em relação ao teor de argila seca e foram agitadas com velocidade de 1500 rpm ou 17.000rpm.

Inchamento de Foster

Foram utilizados dois sais de amônio para o tratamento de organofiliação a fim de verificar quais argilas organofílicas teriam melhor compatibilidade com a parafina. A avaliação da compatibilidade foi realizada utilizando uma modificação do ensaio de inchamento de Foster (1953). O inchamento de Foster (1953) foi realizado segundo indicações da literatura (VALENZUELA DÍAZ, 1994). Em uma proveta de 100 mL adicionou-se 1g de bentonita organofílica a 50 mL da parafina. O sistema foi deixado em repouso por 24 h e então efetuada a leitura do inchamento “sem agitação”. Em seguida, o sistema foi agitado mecanicamente por 10 min e colocado em repouso por 24 h e então, efetuada a leitura do inchamento “com agitação”. Valores de inchamento inferiores a 2 mL/g são considerados como “não inchamento”, de 3 a 5 mL/g como inchamento “baixo”, de 6 a 8 mL/g como inchamento “médio” e acima de 8 mL/g como inchamento “alto” (VALENZUELA DÍAZ, 1994). Com base nesse método pode-se avaliar a compatibilidade do fluido analisado com a argila organofílica, permitindo a seleção do sal mais adequado para o fluido.

Preparação dos fluidos de perfuração base parafina

A mistura de componentes foi realizada com o auxílio de um agitador *Hamilton Beach* sob alta rotação, sendo importante à ordem de adição dos componentes, pois a mudança dessa ordem pode influenciar na estabilidade do fluido. Primeiramente adicionou-se os emulsificantes juntamente com a fase contínua (parafina), agitando-se a mistura por 20 minutos. Em seguida adicionou-se a salmoura com posterior

agitação por mais 10 minutos. Após, adicionou-se à cal hidratada, e agitou-se por mais 10 minutos. Nesse momento, adicionou-se o modificador reológico (argila organofílica) e manteve-se a agitação por mais 10 minutos. Em seguida, adicionou-se o redutor de filtrado, o ecotrol, e agitou-se por mais 10 minutos. Por fim, adicionou-se a barita ao fluido, e agitou-se a mistura por mais 10 minutos. Ao final desse processo o peso específico do fluido foi medido através de uma balança densimétrica. Se o valor medido fosse menor que o desejado, seria adicionada mais barita. O fluido foi então transferido para uma célula e envelhecido em estufa rotativa durante 16h a 150°F (66°C). O objetivo do envelhecimento de um fluido de perfuração é de simular a utilização do fluido durante uma perfuração, ou seja, a sua circulação através de todo o sistema perfuração. Ao final desse processo, foram realizados os testes de estabilidade elétrica e reologia dos fluidos.

Parâmetros estudados e recomendados pelo *American Petroleum Institute*

Viscosidade aparente, plástica, limite de escoamento, gel inicial e gel final

Após a obtenção do fluido formulado, foram efetuadas as medidas de viscosidade. O viscosímetro Fann 35A foi utilizado para medir a viscosidade aparente e plástica, o limite de escoamento, medidas de gel inicial e gel final dos fluidos de perfuração. O objetivo dos testes de gel final e gel inicial é avaliar a capacidade que o fluido tem em sustentar os cascalhos, quando a perfuração é interrompida. A diferença na metodologia de análise do gel inicial e do gel final está no tempo de repouso para sua realização. Para o gel inicial o repouso antes de se iniciar o cisalhamento é de 10 segundos, já para o gel final é de 10 minutos. Dessa maneira, é possível verificar se a atuação do modificador reológico é rápida ou lenta, quando se inicia a perfuração após uma pausa. A faixa estipulada pelo API (1978) para o gel inicial é 3-12 lbf/100ft², e para o gel final, de 8-20 lbf/100ft². Valores de gel muito elevados são indesejáveis, pois ao retornar a perfuração após uma parada, a alta viscosidade exigiria grande esforço da broca. Já valores de gel muito abaixo dos estipulados pela API (1978) podem provocar entupimento do poço devido a não sustentação dos cascalhos pelo gel.

Volume de filtrado

Outra análise muito importante é o volume de filtrado. O valor obtido está diretamente relacionado ao volume de fluido de perfuração que invadiria a formação rochosa, em determinadas condições de temperatura e pressão. O valor estipulado pelo API (1978) é de no máximo 6 ml de volume de filtrado. A determinação do volume de filtrado dos fluidos foi realizada com auxílio de um filtro prensa HTHP marca Fann, com temperatura do termostato mantida à 200°F (94°C), regulando-se a pressão para 100 psi, coletando-se o volume de filtrado após 30 minutos.

Estabilidade elétrica

O valor de estabilidade elétrica indica o quanto à emulsão formada é estável. Através do teste é possível verificar se ocorre há separação das fases aquosa e de óleo do fluido. O ideal é que não ocorra esta separação, pois o fluido tem que ser estável para manter em suspensão os detritos gerados durante a perfuração. O valor ótimo estipulado pelo *American Petroleum Institute* – API (1978) é de 300 V. A estabilidade elétrica do fluido foi medida com o auxílio de um aparelho de estabilidade elétrica *Fann 23D*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas composições de argilas organofílicas como viscosificante para fluidos de perfuração de poços de petróleo base parafina.

CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS BOFE, CHOCOLATE E VERDE-LODO

Análise granulométrica por difração de laser

Na Figura 1 e Tabela 2, estão apresentados os resultados das análises granulométricas das argilas bentoníticas naturais (Bofe, Chocolate e Verde-lodo).

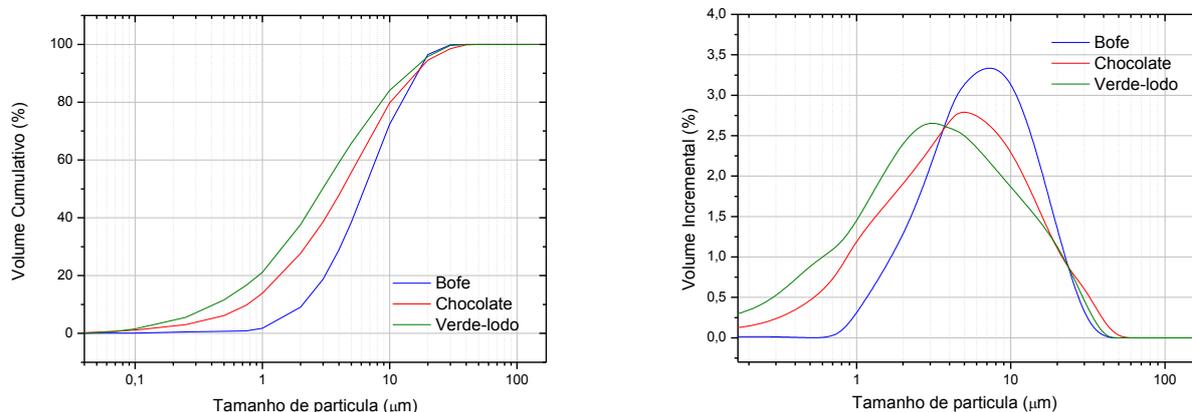


Figura1: Resultado da análise granulométrica das argilas Chocolate, Bofe, Verde-lodo

Tabela 2: Análises granulométricas das amostras de argilas naturais.

Amostras	Diâmetro médio (µm)	Diâmetro a 50% (µm)	Diâmetro a 90% (µm)	Massa acumulada (%) - diâmetro abaixo de 2 µm
Bofe	7,73	6,38	15,28	9,08
Chocolate	6,44	4,26	14,94	27,71
Verde-lodo	5,25	2,97	13,73	37,64

Através da análise granulométrica da amostra Bofe (Figura 1 e Tabela 2), observa-se que o diâmetro médio das partículas é de 7,73µm, apresentando cerca de 9,08% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2µm, que corresponde à fração argila, diâmetro a 50% de 6,38µm e maior concentração de partículas entre 3 e 10µm.

Para a amostra Chocolate (Figura 1 e Tabela 2), observa-se que o diâmetro médio das partículas é de 6,44µm, apresentando cerca de 27,7% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2µm, que corresponde à fração argila, diâmetro a 50% de 4,26µm e maior concentração de partículas entre 4 e 10µm.

Para a amostra Verde-lodo (Figura 1 e Tabela 2), observa-se que o diâmetro médio das partículas é de 5,25µm, apresentando cerca de 37,64% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2µm, que corresponde à fração argila, diâmetro a 50% de 2,97µm e maior concentração de partículas entre 3 e 10µm.

Capacidade de Troca de Cátions e Área Específica

Na Tabela 3, está apresentada a capacidade de troca de cátions (CTC) determinada através do método de azul de metileno das amostras de argilas bentoníticas naturais.

Uma análise conjunta dos resultados mostra que as amostras estudadas apresentam CTC da ordem de 72 meq/100g de argila seca a 88 meq/100g de argila seca, valores típicos para as argilas montmorilonita submetidas à metodologia de azul de metileno, segundo dados de Campos (2007).

Tabela 3. Capacidade de Troca de Cátions das amostras de argilas naturais.

Amostras	CTC (meq/100g de argila seca)
Bofe	72
Chocolate	88
Verde-lodo	84

Analisando-se a Tabela 3 verificou-se que as argilas apresentaram capacidades de troca de cátions semelhantes, dentro da faixa de CTC (determinada pelo método de azul de metileno) observada para argilas bentoníticas brasileiras (SOUZA SANTOS, 1992).

Na Tabela 4, estão apresentadas as áreas específicas determinadas através do método de azul de metileno.

Tabela 4. Área específica das amostras de argilas naturais.

Amostras	Adsorção de Azul de Metileno
Bofe	562
Chocolate	687
Verde-lodo	655

Analisando-se a Tabela 4 verificou-se que os resultados das áreas específicas pelo método de adsorção de azul de metileno variaram de 562 m²/g (argila Bofe) à 687 m²/g (argila Chocolate).

Observa-se que os resultados para avaliação da área específica das argilas estudadas apresentam-se discretamente mais elevados do que os das argilas bentoníticas Bofe, Chocolate, Verde-lodo estudadas por Amorim (2003), diferenças justificadas por serem amostras retiradas de minas diferentes.

Análise térmica diferencial e termogravimétrica

As Figuras 5, 6 e 7 apresentam as curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais das argilas bentoníticas Bofe, Chocolate e Verde-lodo.

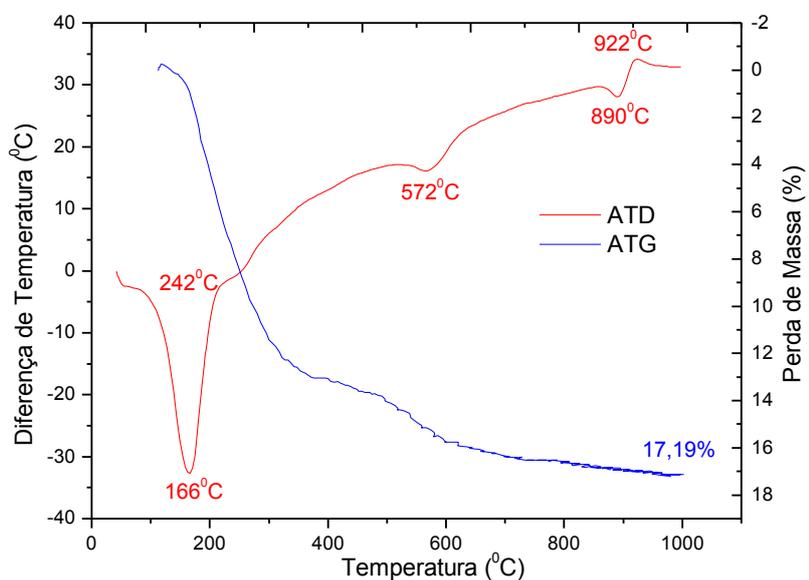


Figura 5. Curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais da argila Bofe seca à 60°C.

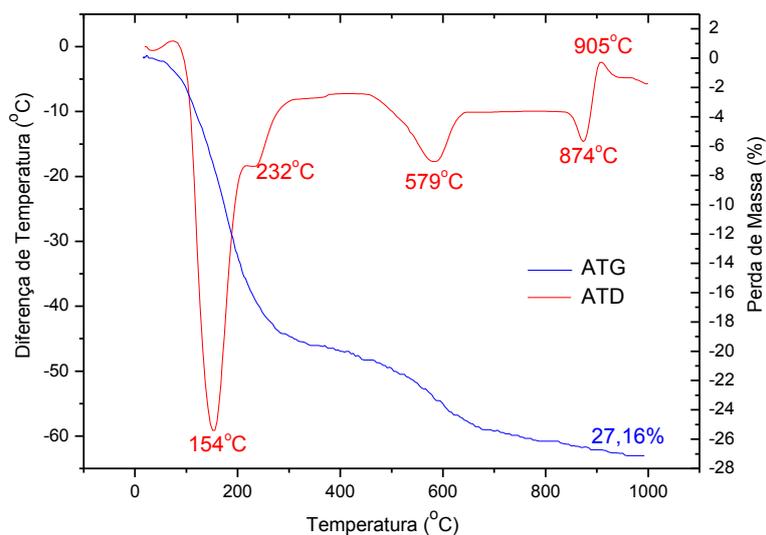


Figura 6. Curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais da argila Chocolate seca à 60°C.

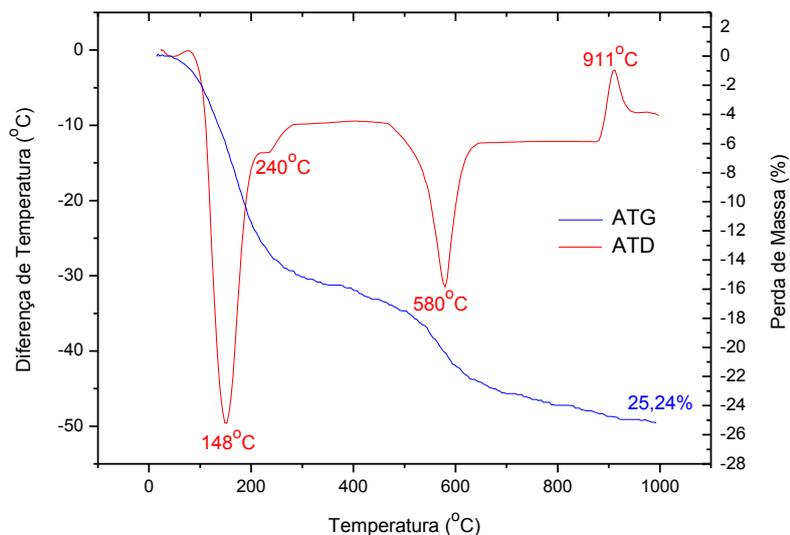


Figura 7. Curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais da argila bentonítica Verde-Iodo seca à 60°C.

Analisando a curva de ATD da argila Bofe, Figura 5, foram observadas as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico intenso com máximo em 166°C característica da perda de água livre e adsorvida; pico endotérmico com máximo em 242°C característico da perda de água coordenada; grande pico endotérmico com máximo em 572°C característica da perda de hidroxilas; pico endotérmico com máximo em 890°C característica da destruição do retículo cristalino e pico exotérmico com máximo em 922°C característica da formação de quartzo β a partir da estrutura amorfa criada anteriormente.

Através da curva termogravimétrica podem-se observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 450°C correspondente à perda de água livre e coordenada; enquanto que no intervalo de 450°C e 650°C, a perda de massa correspondente à perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Bofe foi de 17,19%.

Analisando a curva de ATD da argila Chocolate, Figura 6, foram observadas as seguintes transformações térmicas: pico intenso endotérmico com máximo em 154°C característica da perda de água livre e adsorvida; pico endotérmico com máximo em 579°C característico da perda de hidroxilas; pico endotérmico com máximo em 874°C característica da destruição do retículo cristalino e pico exotérmico com máximo em 905°C característica da formação de quartzo β a partir da estrutura amorfa criada anteriormente.

Através da curva termogravimétrica podem-se observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 450°C, perda de massa correspondente à perda de água livre e coordenada; enquanto que no intervalo de 450°C e 650°C, a perda de massa correspondente à perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Chocolate foi de 27,16%.

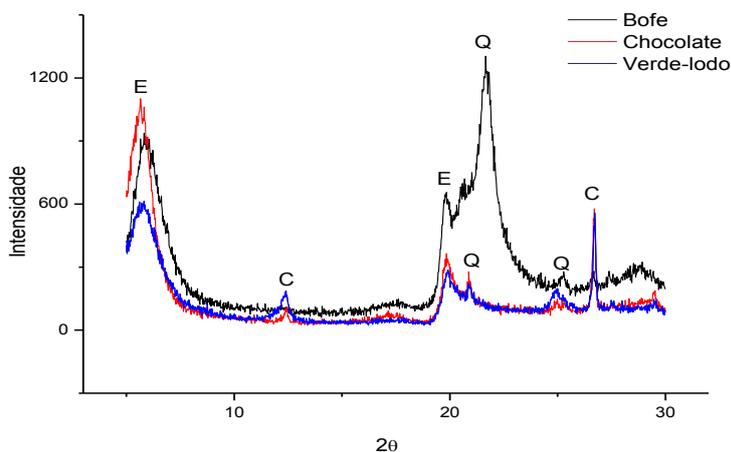
Analisando a curva de ATD da argila Verde-Iodo, Figura 7, foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico com máximo em 148°C característica da perda de água livre e adsorvida; pico endotérmico com máximo em 240°C característico da perda de água coordenada; pico intenso endotérmico com máximo em 580°C característico da perda de hidroxilas e pico exotérmico com máximo em 911°C característica da formação de quartzo β a partir da estrutura amorfa criada anteriormente.

Através da curva termogravimétrica podem-se observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 450°C correspondente à perda de água livre e coordenada; enquanto que no intervalo de 450°C e 650°C, a perda de massa correspondente à perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Verde-Iodo foi de 25,24%.

As argilas têm análises térmicas similares às análises de argilas bentoníticas de estudos anteriores de Campos (2007).

Difração de raios X

A Figura 8 apresenta a difração de raios X das argilas Bofe, Chocolate e Verde-Iodo.



C- caulinita, E- esmetita, Q-quartzo

Figura 8. Difração de raios X das argilas: Bofe, Chocolate e Verde-Iodo

Através dos difratogramas da amostra Bofe (Figura 8), observam-se: picos a 1,49 nm e 0,45 nm característicos da presença de argilomineral do grupo da esmetita; picos a 0,41 nm e 0,35 nm, característicos da presença de quartzo.

Através dos difratogramas da amostra Chocolate (Figura 8), observam-se: picos a 1,54 nm e 0,45 nm característicos da presença de argilomineral do grupo da esmetita; picos a 0,71 nm e 0,33 nm, característicos do argilomineral do grupo da caulinita; picos a 0,42 nm e 0,35 nm, característicos da presença de quartzo.

Através dos difratogramas da amostra Verde-Iodo (Figura 8), observam-se: picos a 1,54 nm e 0,45 nm característicos da presença de argilomineral do grupo da esmetita; picos a 0,72 nm e 0,33 nm, característicos do argilomineral do grupo da caulinita; picos a 0,42 nm e 0,36 nm, característicos da presença de quartzo.

ESCOLHA DOS TENSOATIVOS

Teste de inchamento de Foster

Na Tabela 6, estão apresentados os resultados do teste de inchamento das argilas organofilizadas com tensoativo iônico e não-iônico.

Tabela 6: teste de inchamento das argilas organofilicas

	Sem agitação (mL)	Com agitação (mL)
Bofe com tensoativo iônico	3,14	4,29
Bofe com tensoativo não-iônico	3,71	4,57
Chocolate com tensoativo iônico	3,14	3,26
Chocolate com tensoativo não-iônico	3,43	4,29
Verde com tensoativo iônico	2,86	3,71
Verde com tensoativo não-iônico	4,00	4,57
VG69	2,29	3,71

Analisando-se os resultados da Tabela 6 pode-se verificar que a variação dos resultados obtidos das argilas tratadas com o tensoativo iônico e com o tensoativo não-iônico são pequenos e ambos apresentaram “inchamento baixo”. Comparando-se os resultados a argila tratada com o tensoativo não-iônico apresentou “melhores” resultados do que tratada com o tensoativo iônico. Portanto, a partir do teste de inchamento foram escolhidas as argilas organofílicas tratadas com tensoativo não-iônico para preparação dos fluidos.

CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS OBTIDAS

Difração de raios X

As Figuras 9, 10 e 11 mostram os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir das argilas Bofe, Chocolate e Verde-lodo tratadas com tensoativo não iônico no teor de 30%. Neste estudo verificamos a influência do tensoativo no processo de organofilização.

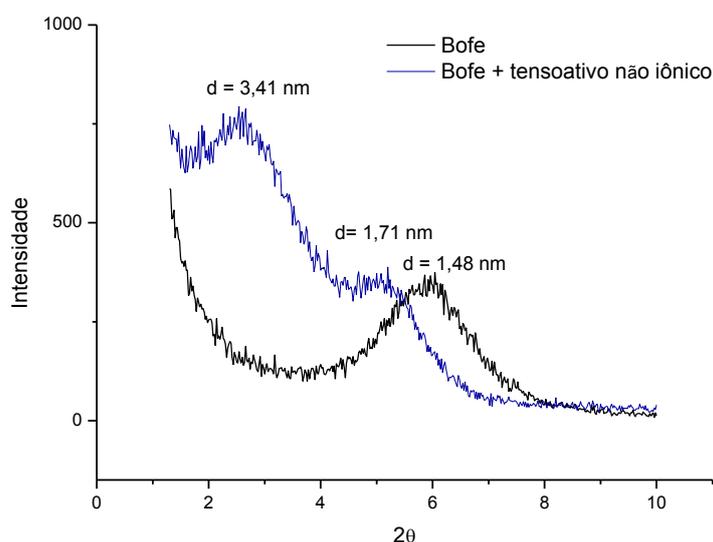


Figura 9. Difratogramas de raios X da argila Bofe modificada com tensoativo não-iônico.

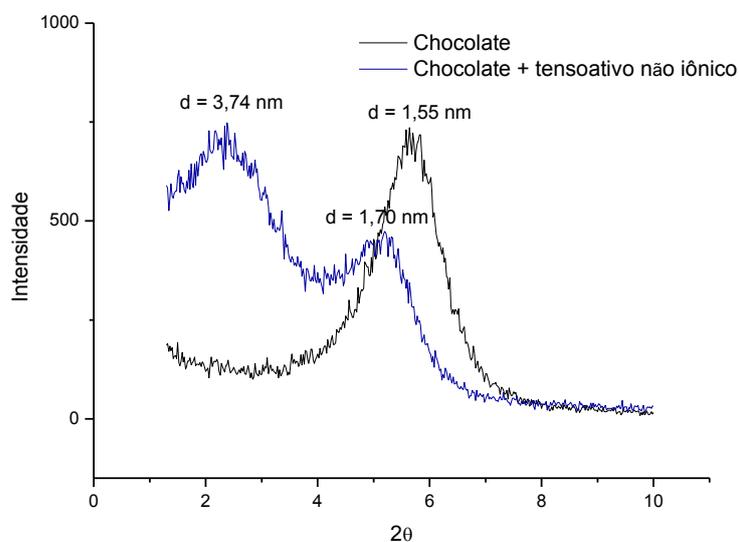


Figura 10. Difratogramas de raios X da argila Chocolate modificada com tensoativo não-iônico.

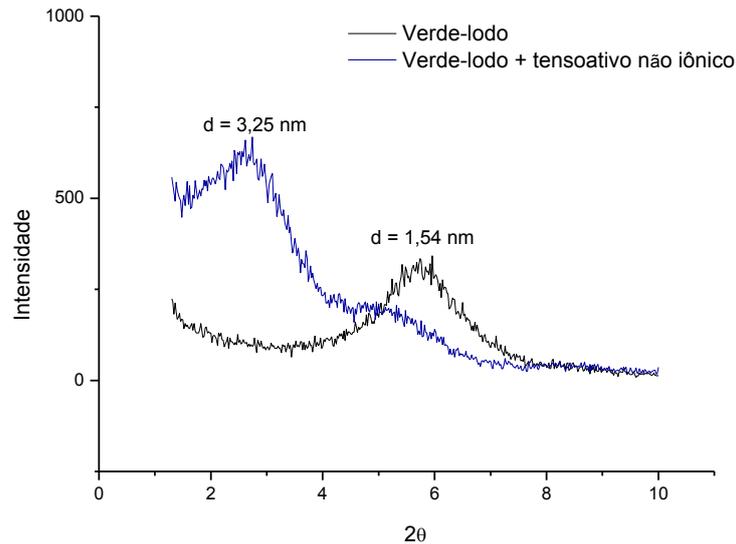


Figura 11. Difratomogramas de raios X da argila Verde-lodo modificada com tensoativo não-iônico.

Numa análise global da Figura 9 observa-se que a argila Bofe não modificada apresentou um espaçamento basal d_{001} de 1,48 nm, e espaçamentos máximos, correspondendo a distâncias oriundas de intercalação, de 1,71 nm e 3,41 nm quando tratada com tensoativo não iônico.

Numa análise global da Figura 10, observa-se que a argila Chocolate não modificada apresentou um espaçamento basal d_{001} de 1,55 nm, e espaçamentos máximos, correspondendo a distâncias oriundas de intercalação, de 1,70 nm e 3,74 nm quando tratada com tensoativo não iônico.

Numa análise global da Figura 11, observa-se que a argila Verde-lodo não modificada apresentou um espaçamento basal d_{001} de 1,54 nm, e espaçamentos máximos, correspondendo a distâncias oriundas de intercalação 3,25 nm quando tratada com tensoativo não iônico.

A presença dos dois valores de espaçamentos de intercalação, nos dois tipos de argilas (Bofe e Chocolate), indica que algumas camadas são mais facilmente intercaladas com o sal e que algumas, por outro lado, são mais difíceis de serem intercaladas, gerando assim, espaçamentos basais diferentes (Zhou et al., 2007).

O aparecimento de vários espaçamentos basais durante a intercalação do tensoativo não iônico parece está associado à distribuição heterogênea de cargas na camada. Então, a heterogeneidade de cargas nas camadas aparenta conduzir à formação de vários espaçamentos basais (LEE et. al., 2002; LAGALY, 1981; DÉKÁNY et. al., 1988).

Análise termogravimétrica das argilas organofilizadas com tensoativo não-iônico.

Na Tabela 5, estão apresentados os resultados da perda de massa das argilas: Chocolate, Bofe e Verde-lodo Organofilizadas com tensoativo não-iônico.

Tabela 5: Perda de massa das argilas: Chocolate, Bofe e Verde-lodo Organofilizadas.

Argila	Perda de massa
Chocolate Organofílica	38,004
Bofe Organofílica	33,733
Verde-lodo Organofílica	33,030

Analisando os resultados da Tabela 5, observa-se que os resultados para as argilas Bofe e Verde-lodo são similares e a maior perda de massa foi registrada na argila chocolate tratada com tensoativo não-iônico, este comportamento deve-se provavelmente à maior interação do tensoativo com esta argila.

CURVAS DE FLUXO

A Figura 12 mostra as curvas de fluxo dos fluidos das argilas Bofe, Chocolate, Verde-lodo, organofilizadas com tensoativo não-iônico, e da VG69®

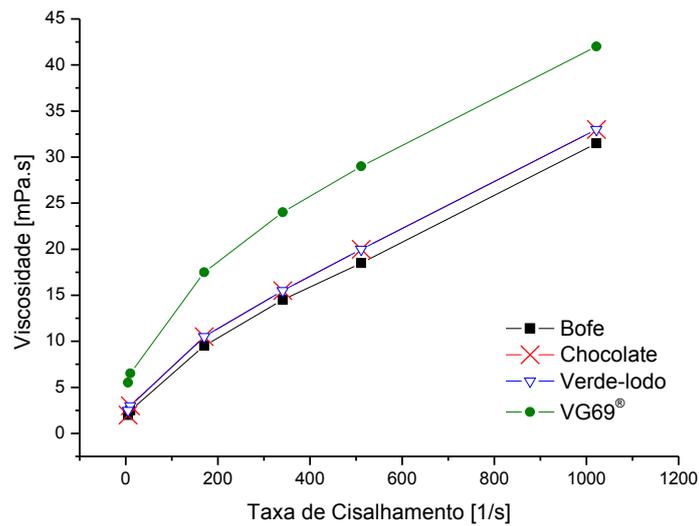


Figura 12: Curvas de fluxo dos fluidos das argilas Bofe, Chocolate, Verde-lodo, organofilizadas com tensoativo não-iônico, e da VG69®

A Figura 13 mostra curvas de fluxo dos fluidos: BC (50,0% + 50,0%), BV (50,0% + 50,0%), CV(50,0% + 50,0%) e VG69®

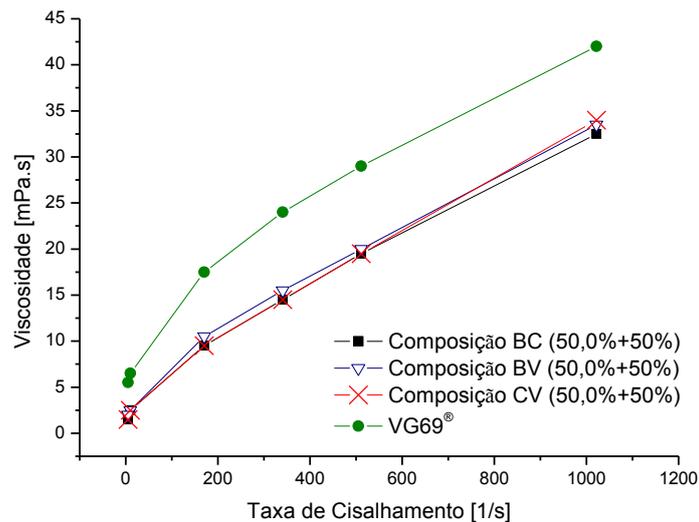


Figura 13: Curvas de fluxo dos fluidos: BC (50,0% + 50,0%), BV (50,0% + 50,0%), CV(50,0% + 50,0%) e VG69®

A Figura 14 mostra as curvas de fluxo dos fluidos: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%), BCV (16,7% + 16,7% + 66,7%), BCV(16,7% + 66,7% + 16,7%), BCV (66,7% + 16,7% + 16,7) e VG69®

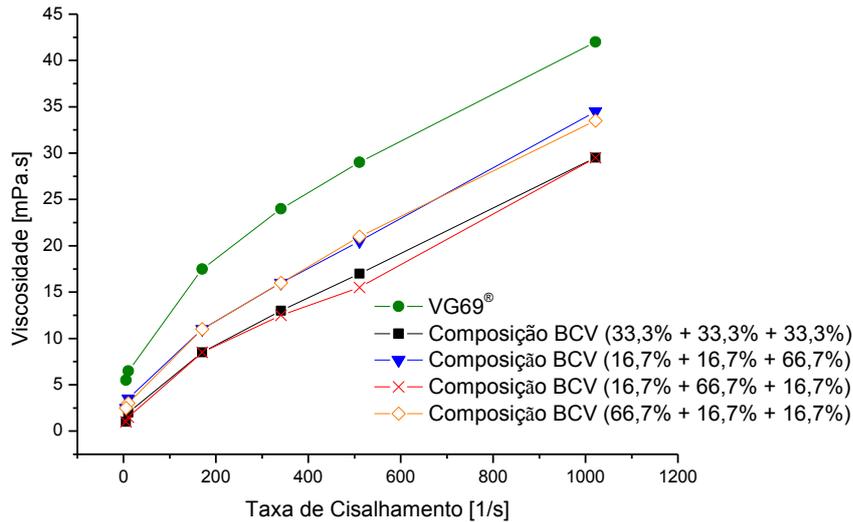


Figura 14: Curva de fluxo dos fluidos: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%), BCV (16,7% + 16,7% + 66,7%), BCV(16,7% + 66,7% + 16,7%), BCV (66,7% + 16,7% + 16,7) e VG69®

Analisando-se as Figuras 12, 13 e 14 observa-se que os fluidos das composições das argilas bentoníticas organofilizadas apresentaram comportamento semelhante, porém sempre com valores de viscosidade inferiores ao do fluido padrão (VG69®).

Observou-se que as curvas de fluxo de todos os fluidos apresentaram comportamento pseudoplástico. Este tipo de comportamento pode ser causado por diversos fatores, dentre os quais as características físicas das partículas, como sua área superficial, formato e dimensões; o tipo de interação entre as partículas (atração ou repulsão), e a concentração, peso molecular e conformação de moléculas de dispersantes presentes no meio líquido. A presença de aglomerados relativamente fracos na suspensão, originados pela atuação de forças de interação atrativas entre partículas, pode ser considerada a principal causa do fenômeno de pseudoplasticidade (OLIVEIRA et. al., 2000).

Parâmetros estudados e recomendados pelo *American Petroleum Institute*

Teste de gel inicial e gel final

A Figura 15 apresenta os valores de gel inicial para os fluidos formulados. Fluido 1: CV (50% + 50%); Fluido 2: BC (50% + 50%); Fluido 3: BV(50% + 50%); Fluido 4: BCV(66% +16% + 16%); Fluido 5: BCV (16% + 16% + 66%); Fluido 6: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 7: Bofe; Fluido 8: Chocolate; Fluido 9: Verde-lodo; Fluido 10: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%).

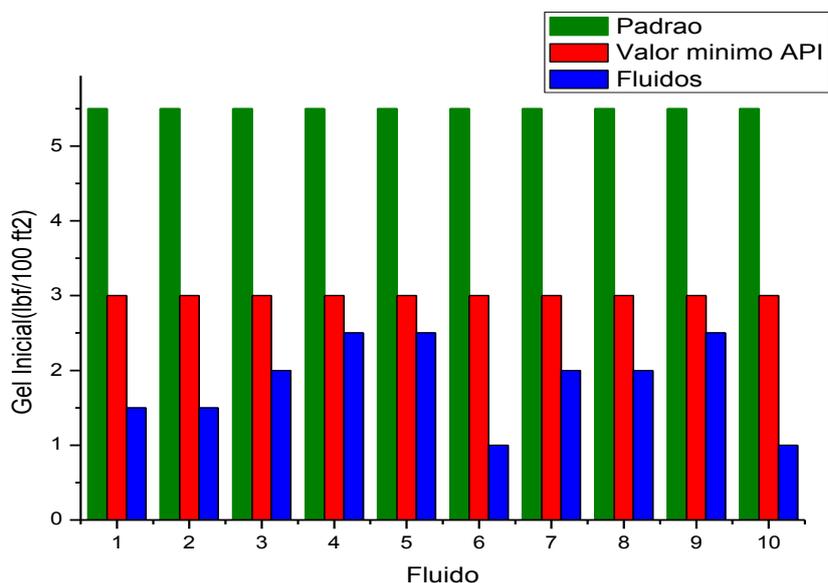


Figura 15: Valores de gel inicial para os fluidos formulados. Fluido 1: CV (50% + 50%); Fluido 2: BC (50% + 50%); Fluido 3: BV(50% + 50%); Fluido 4: BCV(66% +16% + 16%); Fluido 5: BCV (16% + 16% + 66%); Fluido 6: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 7: Bofe; Fluido 8: Chocolate; Fluido 9: Verde-Iodo; Fluido 10: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%).

Observando-se os resultados apresentados na Figura 15 é possível concluir que apenas o fluido padrão apresentou valor de gel inicial dentro da faixa estipulada pelo American Petroleum Institute, API (1978) e que os fluidos 4, 5 e 9 se aproximaram do valor mínimo estipulado pelo API (1978).

A Figura 16 apresenta os valores de gel final para os fluidos formulados. Fluido 1: CV (50% + 50%); Fluido 2: BC (50% + 50%); Fluido 3: BV(50% + 50%); Fluido 4: BCV(66% +16% + 16%); Fluido 5: BCV (16% + 16% + 66%); Fluido 6: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 7: Bofe; Fluido 8: Chocolate; Fluido 9: Verde-Iodo; Fluido 10: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%).

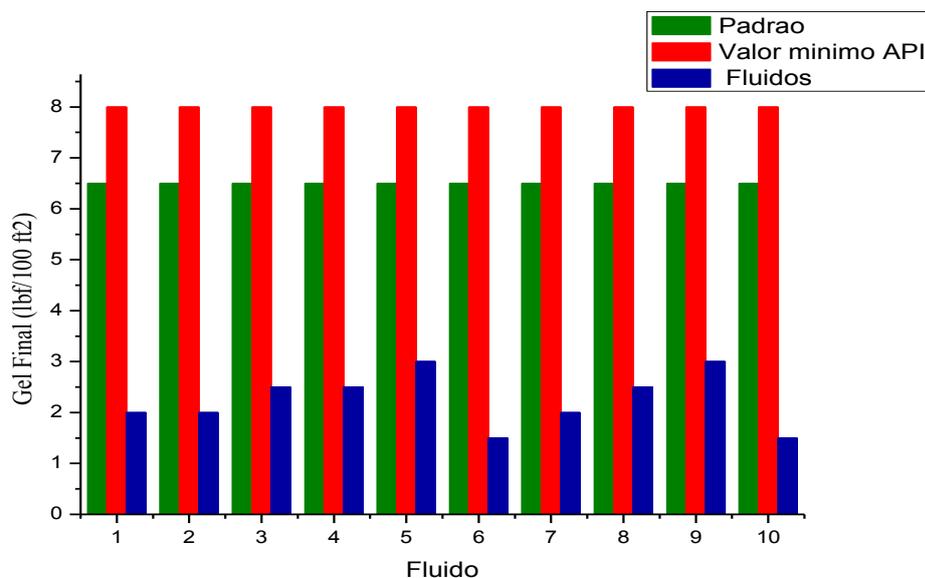


Figura 16: Valores de gel final para os fluidos formulados. Fluido 1: CV (50% + 50%); Fluido 2: BC (50% + 50%); Fluido 3: BV(50% + 50%); Fluido 4: BCV(66% +16% + 16%); Fluido 5: BCV (16% + 16% + 66%); Fluido 6: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 7: Bofe; Fluido 8: Chocolate; Fluido 9: Verde-Iodo; Fluido 10: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%).

Observando-se os resultados apresentados na Figura 16 é possível concluir que todos os fluidos formulados apresentaram valores de gel final distantes do mínimo estipulado pelo American Petroleum Institute, API (1978). O fluido padrão foi o que mais se aproximou do mínimo estipulado pelo API (1978). Valores de gel muito elevados são indesejáveis, pois ao retornar a perfuração após uma parada, a alta viscosidade exigiria grande esforço da broca. Já valores de gel muito abaixo dos estipulados pela API podem provocar entupimento do poço devido a não sustentação dos cascalhos pelo gel. O melhor resultado para gel inicial como para gel final foi observado com os fluidos 5 e 9, formulado com maior porcentagem da argila verde-lodo.

Viscosidade Aparente

A Figura 17 apresenta os valores de viscosidade aparente para os fluidos formulados. Fluido 1: CV (50% + 50%); Fluido 2: BC (50% + 50%); Fluido 3: BV(50% + 50%); Fluido 4: BCV(66% +16% + 16%); Fluido 5: BCV (16% + 16% + 66%); Fluido 6: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 7: Bofe; Fluido 8: Chocolate; Fluido 9: Verde-lodo; Fluido 10: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%).

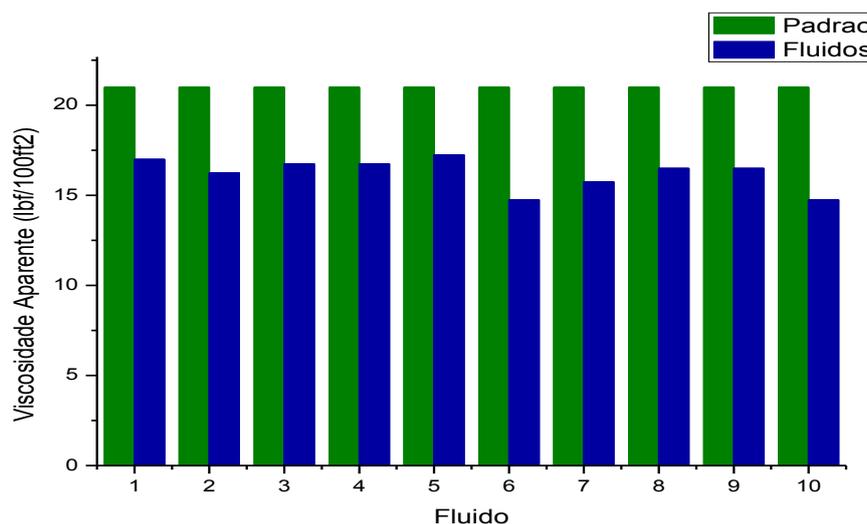


Figura 17: Valores de viscosidade aparente para os fluidos formulados. Fluido 1: CV (50% + 50%); Fluido 2: BC (50% + 50%); Fluido 3: BV(50% + 50%); Fluido 4: BCV(66% +16% + 16%); Fluido 5: BCV (16% + 16% + 66%); Fluido 6: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 7: Bofe; Fluido 8: Chocolate; Fluido 9: Verde-lodo; Fluido 10: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%).

Analisando-se a Figura 17 observa-se que os resultados obtidos para os valores de viscosidade aparente, é possível observar que o valor do fluido padrão é superior a todos os fluidos formulados com argilas bentoníticas organofilizadas. Mas não ha como julgar o significado destes valores por não se dispor de um valor API (1978) para VA.

Viscosidade Plástica

A Figura 18 apresenta os valores de viscosidade plástica para os fluidos formulados. Fluido 1: CV (50% + 50%); Fluido 2: BC (50% + 50%); Fluido 3: BV(50% + 50%); Fluido 4: BCV(66% +16% + 16%); Fluido 5: BCV (16% + 16% + 66%); Fluido 6: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 7: Bofe; Fluido 8: Chocolate; Fluido 9: Verde-lodo; Fluido 10: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%).

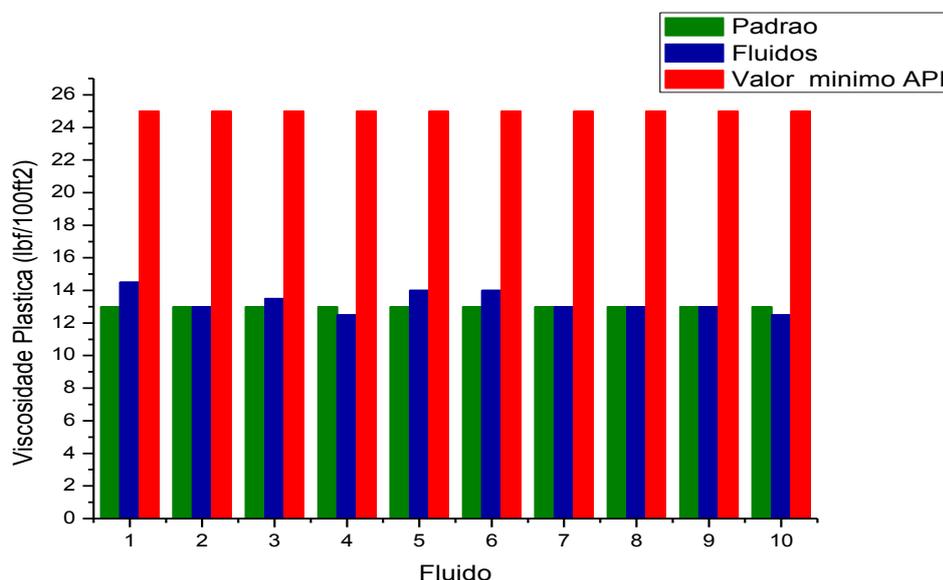


Figura 18: Valores de viscosidade plástica para os fluidos formulados. Fluido 1: CV (50% + 50%); Fluido 2: BC (50% + 50%); Fluido 3: BV(50% + 50%); Fluido 4: BCV(66% +16% + 16%); Fluido 5: BCV (16% + 16% + 66%); Fluido 6: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 7: Bofe; Fluido 8: Chocolate; Fluido 9: Verde-Iodo; Fluido 10: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%).

Analisando-se os resultados obtidos para os valores de viscosidade plástica, é possível observar que todos os fluidos formulados, inclusive o padrão, apresentaram valores inferiores ao mínimo estipulado pelo American Petroleum Institute, API (1978).

Também pode-se observar que os fluidos 1,3,5 e 6 apresentaram melhores resultados que o fluido padrão.

Limite de escoamento

A Figura 19 apresenta os valores de Limite de escoamento para os fluidos formulados. Fluido 1: CV (50% + 50%); Fluido 2: BC (50% + 50%); Fluido 3: BV(50% + 50%); Fluido 4: BCV(66% +16% + 16%); Fluido 5: BCV (16% + 16% + 66%); Fluido 6: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 7: Bofe; Fluido 8: Chocolate; Fluido 9: Verde-Iodo; Fluido 10: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%).

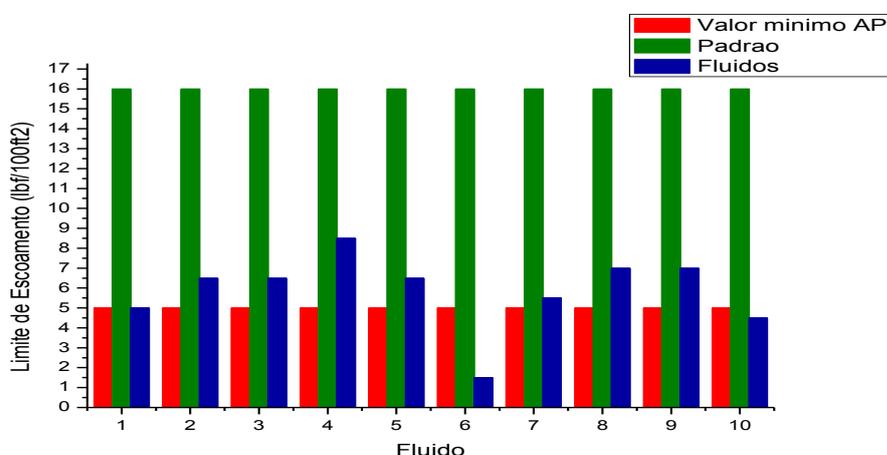


Figura 19: Valores de Limite de escoamento para os fluidos formulados. Fluido 1: CV (50% + 50%); Fluido 2: BC (50% + 50%); Fluido 3: BV(50% + 50%); Fluido 4: BCV(66% +16% + 16%); Fluido 5: BCV (16% + 16% + 66%); Fluido 6: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 7: Bofe; Fluido 8: Chocolate; Fluido 9: Verde-Iodo; Fluido 10: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%).

Analisando-se a os resultados obtidos para o limite de escoamento todos apresentaram, inclusive o padrão, valor dentro do estipulado pelo API (1978) (mínimo 5 e máximo de 20), com exceção dos fluidos 6 e 10 estes apresentaram valores inferiores ao estipulado pelo API. Pode-se observar que o melhor resultado é do fluido 4, embora ainda abaixo do padrão.

Volume Filtrado

A figura 20 apresenta os valores de Volume de Filtrado para os fluidos formulados. Fluido 1: CV (50% + 50%); Fluido 2: BC (50% + 50%); Fluido 3: BV(50% + 50%); Fluido 4: BCV(66% +16% + 16%); Fluido 5: BCV (16% + 16% + 66%); Fluido 6: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 7: Bofe; Fluido 8: Chocolate; Fluido 9: Verde-Iodo; Fluido 10: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%).

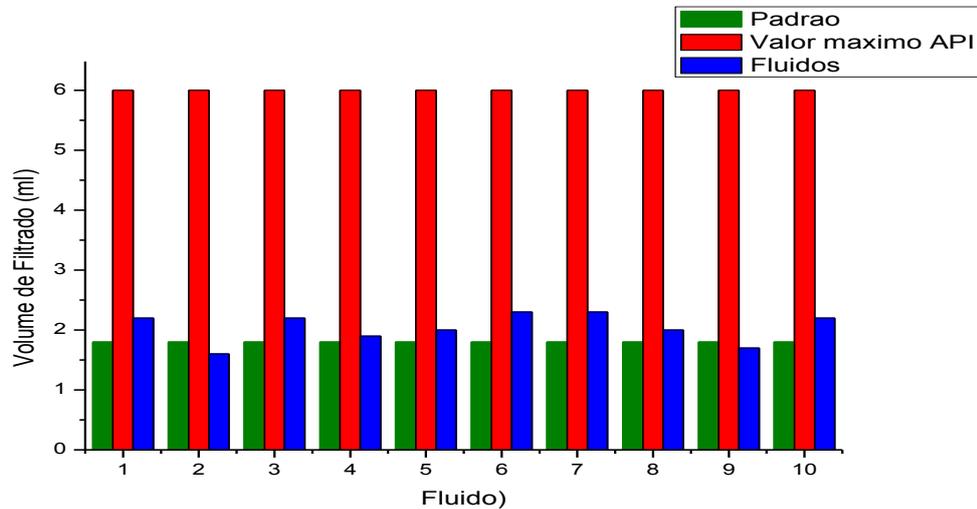


Figura 20: Valores de Volume de Filtrado para os fluidos formulados. Fluido 1: CV (50% + 50%); Fluido 2: BC (50% + 50%); Fluido 3: BV(50% + 50%); Fluido 4: BCV(66% +16% + 16%); Fluido 5: BCV (16% + 16% + 66%); Fluido 6: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 7: Bofe; Fluido 8: Chocolate; Fluido 9: Verde-Iodo; Fluido 10: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%).

Analisando a Figura 21 nota-se que todos os fluidos apresentaram volume de filtrado abaixo do estipulado como valor máximo pelo API.

Estabilidade Elétrica

A Figura 21 apresenta os valores de Estabilidade Elétrica para os fluidos formulados. Fluido 1: CV (50% + 50%); Fluido 2: BC (50% + 50%); Fluido 3: BV(50% + 50%); Fluido 4: BCV(66% +16% + 16%); Fluido 5: BCV (16% + 16% + 66%); Fluido 6: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 7: Bofe; Fluido 8: Chocolate; Fluido 9: Verde-Iodo; Fluido 10: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%).

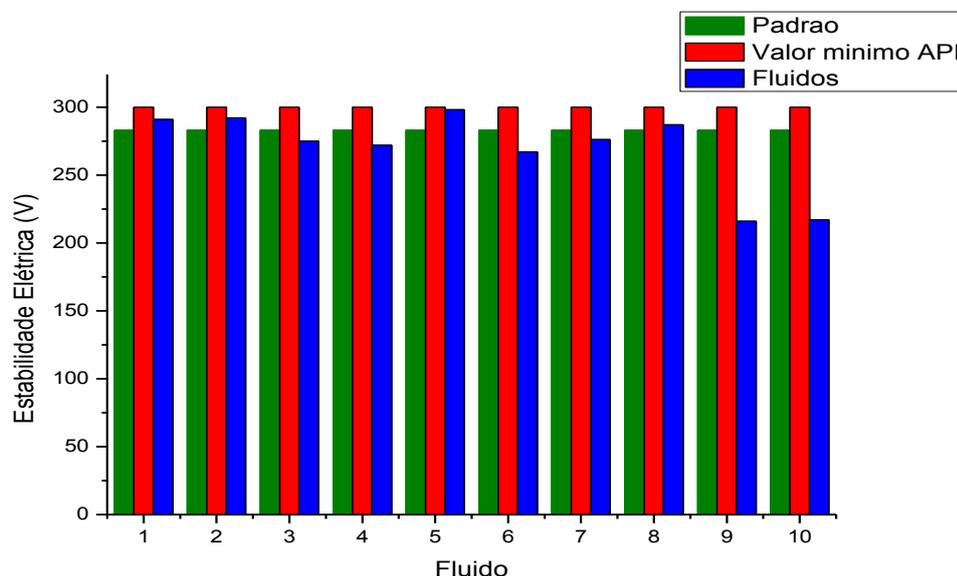


Figura 21: Valores de Estabilidade Elétrica para os fluidos formulados. Fluido 1: CV (50% + 50%); Fluido 2: BC (50% + 50%); Fluido 3: BV(50% + 50%); Fluido 4: BCV(66% +16% + 16%); Fluido 5: BCV (16% + 16% + 66%); Fluido 6: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 7: Bofe; Fluido 8: Chocolate; Fluido 9: Verde-Iodo; Fluido 10: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%).

Todos os fluidos, inclusive o padrão, apresentaram valor de estabilidade elétrica inferior ao estipulado pelo American Petroleum Institute, API (1978). O fluido 5 foi o que mais se aproximou do valor mínimo do API. Os fluidos 9 e 10 apresentaram os menores valores aproximadamente 200v.

Observou-se que todos os fluidos apresentaram VF dentro do estipulado pelo API (1978). O fluido padrão apresentou apenas os valores de GI,LE e VF dentro do estipulado pelo API (1978). Quanto ao LE com exceção dos fluidos 6 e 10 todos os outros apresentaram valores dentro da faixa desejada. No que se refere aos valores de viscosidade, para viscosidade plástica os fluidos 1, 5 e 6 apresentaram valores maiores que do fluido padrão, porém ainda abaixo do estipulado como mínimo pelo API e com relação aos valores de viscosidade aparente o fluido padrão apresentou valor superior a todos os fluidos. Analisando todos os resultados obtidos pode-se afirmar que o melhor fluido formulado foi o fluido 5 e o que apresentou todos os resultados inferiores ao estipulado pelo API foi o fluido 10.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste relatório, podemos concluir que:

- as análises térmicas e difrações de raios-X evidenciam que as argilas são predominantemente bentoníticas, com pouca contaminação de minerais acessórios;
- a utilização dos sais conduziu ao processo de delaminação das argilas com espaçamentos basais da ordem de 3,5 nm para todas as argilas;
- os fluidos estudados apresentam propriedades reológicas fora dos padrões recomendados pela API e inferiores às propriedades do fluido Padrão;
- A partir destas conclusões observa-se a necessidade de ampliar os estudos para fluidos à base de éster e óleo diesel, visando à melhoria do comportamento reológico e uma melhor interação das organofílicas obtidas com o meio orgânico.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Petroleum Institute – API, Standard Procedure for Testing Drilling Fluids, API Recommended Practice 13A/B, Dallas, 7th Edition, April, 1978.

- AMORIM L. V., FARIAS K. V., VIANA J. D., BARBOSA M. I. R., PEREIRA, E., FRANÇA K. B., LIRA H. L., FERREIRA H. C., *Cerâmica* **51** (2005) 128.
- AMORIM L. V., GOMES C. M., SILVA F. L. H., FERREIRA H. C., *Cerâmica* **48** (2002) 234.
- AMORIM, L. V., **Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo**, Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia de Processos) CCT/UFCG, Campina Grande, PB, 2003.
- CAMPOS, L.F.A., **Composições de Argilas Bentoníticas para Utilização em Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo**, Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia de Processos) CCT/UFCG, Campina Grande, PB, 2007.
- DÉKÁNY I., Szántá F., Nag L.G. y, *J. Colloid Polym. Sci.* **266** (1988) 82.
- FERREIRA H. S., MENEZES R. R., FERREIRA, H. S., MARTINS A. B. 1 NEVES, G. A.1, FERREIRA H. C. **Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos**, *Cerâmica* 54, 2008, 77-85.
- FERREIRA, H.C., Chen, T., Zandonadi, A.R. & Souza Santos, P., **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** (1972).
- FERREIRA, H. S., **Obtenção de Argilas Organofílicas Purificada para Uso em Fluidos de Perfuração Base Óleo**, Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia de Materiais), CCT/UFCG, Campina Grande, PB, 2005.
- FOSTER, M. D., *Geochemical Studies of Clay Minerals, (II) Relation Between Ionic Substitution and Swelling in Montmorillonite*, *Amer. Miner.* **38**, 994, 1953.
- GRIMSHAW, R.W., **The chemistry and physics of clays**, 4 Ed, TechBooks, 1971.
- LAGALY G., *Clay Miner.* **16** (1981) 1.
- LEE S. Y., Kim S. J., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **211** (2002) 19.
- OLIVEIRA, M.L., **Bentonita**. Disponível em: <<http://www.dnpm.org.br>>. Acesso em: 12 de dez. de 2006.
- OLIVEIRA I. R., STUDART A. R., PILEGGI R. G., PANDOLFELLI V. C., **Dispersão e empacotamento de partículas - princípios e aplicações em processamento cerâmico**, Fazenda Arte Editorial, S. Paulo, Brasil, 2000.
- PETROBRAS, *Argila Organofílica para Fluidos de Perfuração à Base de Óleo*, **N-2258**. 1997a.
- PETROBRAS, *Ensaio de Argila Organofílica para Fluidos de Perfuração à Base de Óleo*, **N-2259**, 1997b.
- RECK, R. A.; **Quaternary ammonium compounds** - em Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª ed., V. 19, p. 521, 1993.
- REIS, S. C. M., **Desenvolvimento de fluidos de perfuração de poços petrolíferos de base orgânica**. Orientadora Elizabeth Roditi Lachter. Rio de Janeiro, 2003. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica). Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.
- SOUZA SANTOS, P., **Tecnologia de Argilas**, Ed. Edgard Blücher, Vol. 1, Ed., Edgard Blucher, São Paulo, 1992.
- TRINDADE, M.H.A., "**Bentonita**", disponível em: <http://www.dnpm.org.br>. Acessado em setembro de 2001.
- VALENZUELA DÍAZ R.F, **Preparação a Nível de Laboratório de Algumas Argilas Esmectíticas Organofílicas**. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 1994.

ZHOU Q., FROST R. L. , H. He, Y. Xi, J. Colloid Interface Sci. **307** (2007) 50.