



PRPG
Pró-Reitoria de
Pós-Graduação
PIBIC/CNPq/UFPG-2009



DESENVOLVIMENTO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARA USO EM FLUÍDOS DE PERFURAÇÃO BASE ÓLEO – PARTE II

Mirtys Allamana F. Cardoso¹, Heber Sivini Ferreira ², Heber Carlos Ferreira ³, Gelmires Araújo Neves ³

RESUMO

As argilas organofílicas são obtidas a partir de argilas bentoníticas tratadas, em meio aquoso, com tensoativos iônicos, que são incorporados na superfície interlamelar do argilomineral recobrimo-as uma camada orgânica, de forma que a argila naturalmente hidrofílica torna-se hidrofóbica. As variáveis de processo são de fundamental importância para produção das argilas organofílicas, variáveis como: velocidade de agitação, temperatura e tempo de cura, influenciam diretamente nas viscosidades plásticas e aparentes das dispersões, que juntamente com variáveis do processo de organofilização, que são tempo e temperatura de cura da organofilização, tem influência direta na eficiência do processo de organofilização. Este trabalho propõe um estudo destas variáveis, utilizando as argilas bentoníticas Brasgel PA e Cloisite Na⁺, tratadas com os tensoativos iônicos Praepagem HY e Praepagem WB. Foram medidas as viscosidades plástica e aparente das dispersões, as argilas organofílicas obtidas foram caracterizadas por difração de raios X sendo em seguida feita uma correlação entre os resultados de intercalação e as variáveis envolvidas nos processos. Observou-se que as variáveis de processo tanto envolvidas na dispersão das argilas quanto na organofilização, do ponto de vista da caracterização, não têm grande influência na intensidade e nem na posição dos deslocamentos dos picos, e que tem influência nas propriedades reológicas.

Palavras-chave: argilas organofílicas, variáveis de processo, bentonitas

STUDY OF THE PROCESS VARIABLES OF BENTONIT CLAYS DISPERSIONS TO OBTAIN ORGANOPHILIC CLAYS

ABSTRACT

The organophilic clays are prepared from bentonite clay treated in aqueous way with ionic surfactants, which are incorporated in the interlayer of clay mineral surface, covering the organic layer, so that the naturally hydrophilic clay becomes hydrophobic. The variables of process are of fundamental importance for the production of organophilic clays, variables such as speed of agitation, temperature and time of cure, influencing directly in plastic and apparent viscosities of the dispersions, which together with variables of the organofilization that are time and temperature of cure of organofilization has direct influence on the efficiency of the organofilization. This work proposes a study of these variables, using the Brasgel PA and Cloisite Na⁺ bentonite clays treated with the ionic surfactants Praepagem HY and Praepagem WB. Were measured plastic viscosity and apparent of dispersion and the organophilic clays obtained were characterized by X-ray diffraction and then made a correlation between the results of intercalation and the variables involved in the processes. It was observed that both the variables involved in the process of dispersion of clay and in organofilization, in terms of characterization, have no influence on intensity and in the position of the peak displacement, and has influence on the rheological properties.

¹ Aluna de Curso de Engenharia de Materiais PIBIC, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, E-mail: mirtys_allamana@hotmail.com

² Aluno do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais Doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Doutorado, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, E-mail: heber@labdes.ufcg.edu.br

³ Engenheira de Materiais, Prof. Doutor, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, E-mail: gelmires@dema.ufcg.edu.br; heber@dema.ufcg.edu.br

Keywords: organophilic clays, process variables, bentonit clays

INTRODUÇÃO

Argilas bentoníticas têm sido usadas há muitos anos como agente disperso na composição de fluidos de perfuração de poços de petróleo e água desempenhando diversas funções durante todo o processo (Caenn & Chillingar, 1996). Para que um fluido possa exercer todas as suas funções, suas propriedades físico-químicas e reológicas devem ser cuidadosamente controladas como forma de garantir o seu bom desempenho (Amorim, 2003).

Os fluidos de perfuração consistem em uma fase líquida contínua, tratada quimicamente de forma a adequar suas propriedades às operações de perfuração (Souza Santos, 1992; Amorim, 2003; Campos, 2007).

As argilas bentoníticas são constituídas por argilominerais trifórmicos, di ou trioctaédricos do grupo da esmectita. Podem ocorrer substituições isomórficas de Si por Al nas posições tetraédricas, e nas posições octaédricas o cátion pode ser Al, Mg, Fe. Estas substituições geram um desequilíbrio elétrico, com uma deficiência de aproximadamente 0,66 cargas negativa por célula unitária. Essa deficiência é equilibrada principalmente por cátions (GRIMSHAW, 1971).

As esmectitas possuem a capacidade de trocar os cátions fixados na sua superfície (devido ao desbalanceamento de carga nas arestas das partículas) e entre as lamelas (devido às substituições isomórficas nas folhas dos tetraedros e octaedros) sem sofrer modificação na estrutura cristalina. A capacidade de troca de cátions (CTC) das esmectitas varia de 80 a 150meq/100g, sendo superior à maioria dos demais argilominerais que normalmente não ultrapassa 40meq/100g de argila seca .

Em dispersão aquosa, as moléculas de água podem penetrar entre as lamelas de argila, até separá-las por completo. A ligação fraca entre as camadas é o principal motivo para o elevado grau de substituição isomórfica (SOUZA SANTOS, 1992).

O nome bentonita foi aplicado pela primeira vez em 1898 a uma argila plástica coloidal encontrada no Fort Benton em Wyoming (EUA), de onde veio a origem do seu nome (SOUZA SANTOS, 1992). Atualmente, pode-se definir bentonita como sendo uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas principalmente a montmorilonita, não importando qual seja a origem geológica (VALENZUELA DÍAZ, 1992).

O estado do Paraná tem a maior porção das reservas medidas (43%), enquanto a Paraíba tem o maior naco das indicadas (65%). No total (medida + indicada), as reservas paranaenses representam 36% do total e as paraibanas, 31% (DNPM, 2007).

Para uso industrial existem dois tipos de argilas bentoníticas: as que não incham em presença de água, que geralmente são policatiônicas ou preponderantemente cálcicas, e as que incham em presença de água, nas quais o cátion interlamelar preponderante é o sódio (VALENZUELA DÍAZ, 1992).

Não sendo as argilas bentoníticas naturalmente organofílicas, podem ser modificadas através de tratamentos específicos com tensoativos transformando-se em argilas organofílicas. As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as do grupo esmectita, principalmente a bentonita (ou montmorilonita), devido às pequenas dimensões dos cristais e a elevada capacidade de troca de cátions, o que faz com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e 100% completa. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d(001) da argila, e mude a natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica. (FERREIRA et al., 2006)

As bentonitas organofílicas podem ser sintetizadas a partir de sais quaternários de amônio, primários, secundários, terciários ou quaternários, com 12 ou mais átomos de carbono (BOYDE, 1988; JOSÉ, 2001). A síntese de bentonitas organofílicas, ou montmorilonitas propriamente ditas, é geralmente realizada com a técnica de troca de íons. Essa técnica vem sendo utilizada por cinco décadas. (ARAÚJO et al., 2006)

No cátion amônio (NH_4^+) os hidrogênios podem ser substituídos total ou parcialmente por grupos orgânicos, iguais ou diferentes entre si, que são os compostos quaternários de amônio. Esses cátions podem substituir o sódio de esmectitas ou bentonitas sódicas produzindo compostos estáveis. (Ferreira, 1972)

Diversos fatores podem influenciar este processo de troca, especialmente a reologia das dispersões argilosas, e o tempo e a temperatura de cura das argilas já organofilizadas. A reologia tem influência no grau de intercalação, visto que altas viscosidades prejudicam este processo, e tempo e temperatura de cura das argilas já organofilizadas influenciam na cinética da troca catiônica.

Amorim e Ferreira (AMORIM, 2002), estudaram a influência do tipo de ferramenta, velocidade e tempo de agitação nas propriedades reológicas de dispersões de argilas bentoníticas constatando que estas variáveis não influenciam estatisticamente, o comportamento reológico. Verificou-se que é possível diminuir o tempo de preparação de organofílicas com sucesso no sentido de obterem-se materiais estruturalmente similares (PEREIRA, 2007).

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de argilas organofílicas nacionais para substituição das importadas, além de efetuar um estudo detalhado das variáveis de processo tendo por objetivo a otimização do processo de organofilização.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Argilas bentoníticas

Brasgel PA – argila bentonítica industrializada nacional, sódica, proveniente da Empresa Bentonit União Nordeste – BUN, localizada no município de Campina Grande, PB.

Cloisite Na+® – argila bentonítica industrializada importada, naturalmente sódica, proveniente da empresa Southern Clay localizada em Gonzáles-TX nos Estados Unidos.

Sais quaternários de amônio

Tensoativo iônico Praepagem HY® (cloreto de alquil hidroxiethyl dimetil amônio) proveniente da empresa fabricante CLARIANT, localizada na cidade de São Paulo, SP.

Tensoativo iônico Praepagem WB® (cloreto de diestearil dimetil amônio), fornecido pela CLARIANT, localizada na cidade de São Paulo, SP.

Métodos

A caracterização da amostra de argila estudada nesta pesquisa foi efetuada através dos seguintes métodos: análise granulométrica por difração de laser (AG), análise química (AQ - EDX); difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD).

A caracterização das argilas organofílicas obtidas foi efetuada por meio dos seguintes métodos: difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG). As argilas organofílicas ainda foram caracterizadas por uma modificação do inchamento de Foster (Foster, 1953) para a escolha dos sais orgânicos mais adequados aos meios líquidos estudados.

Nas dispersões argilosas foram feitos ensaios de viscosidade aparente e plástica.

Preparação de dispersões e organofilização

Em todos os casos, para a preparação das dispersões utilizou-se 500ml de água deionizada e 20,8g de argila, formando uma dispersão com concentração de 4,16%, neste processo foram estudadas as variáveis: *temperatura de preparação*, isto é a temperatura da água imediatamente antes da adição da argila (TA e 80°C), *velocidade de preparação*, isto é, a velocidade do agitador durante os 20 min necessários para que a argila se disperse na água (1500rpm e 17000rpm) e *tempo de cura*, que se refere ao tempo que a dispersão permanece em repouso antes da organofilização (0h e 24h). Para organofilização, cada dispersão a temperatura ambiente, após o repouso, foi agitada a 2.000rpm e o tensoativo iônico foi sendo adicionado aos poucos com o teor de 60% (12,48g de tensoativo/20,8g de argila seca), a agitação foi mantida por mais 20 min, Após a agitação estudamos a influencia do *tempo de cura da organofilização* (24h e 96h) e da *temperatura de cura* (TA e 60°C) e em seguida a amostra foi submetida à filtração à vácuo, lavando-se com 1300ml, após esta etapa a torta foi seca em estufa a 60°C. Todas as variáveis envolvidas nestes processos estão contidas na Tabela 1. Foi feita uma correlação entre as viscosidades aparentes e plásticas das dispersões argilosas com os resultados de organofilização visando encontrar uma reologia ideal para organofilização.

Tabela 1 – Variáveis estudadas para dispersão e organofilização com tensoativos iônicos

Argilas	Temperatura de Preparação (°C)	Velocidade de Preparação (rpm)	Tempo de Cura (h)	Temperatura de Cura da Organofilização (°C)	Tempo de Cura da Organofilização (h)
---------	--------------------------------	--------------------------------	-------------------	---	--------------------------------------

Variáveis	Brasgel PA Cloisite Na ⁺	TA** 80	1500 17000	0 24	TA 60	24 96
-----------	--	------------	---------------	---------	----------	----------

**temperatura ambiente

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise granulométrica por difração de laser

A Fig. 1 apresenta resultados das análises granulométricas das argilas: Brasgel PA (a) e Cloisite Na+(b), após terem sido passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e dispersas em água.

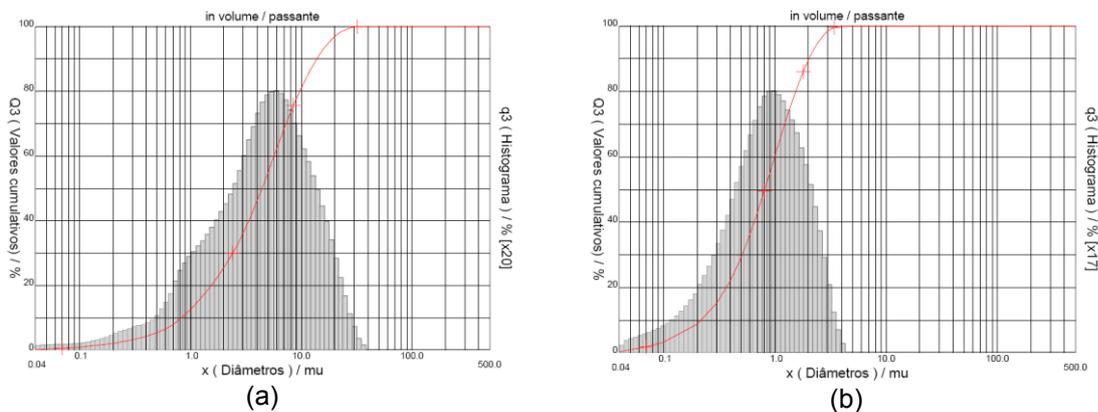


Figura 1 - Resultados das análises granulométricas das argilas: Brasgel PA (a) e Cloisite Na+(b)

Analisando a Fig. 1 (a), observou-se um diâmetro médio de 6,0 μ m, diâmetro a 50% de 4,4 μ m, maior concentração de partículas entre 4 e 8 μ m e volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2 μ m de 25,5%.

Analisando a Fig. 1 (b), observou-se o diâmetro médio de 0,9 μ m, a 50% foi de 0,8 μ m, a maior concentração de partículas entre 0,7 e 1 μ m e a volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2 μ m de 89,5%.

Uma análise dos resultados evidencia que a amostra Brasgel PA apresenta distribuição de tamanhos de partículas com valores de presença de finos, e grande quantidade de aglomerados de tamanhos superiores a 10 μ m, presentes mesmo após a dispersão.

A argila Cloisite Na⁺ apresentou distribuição de tamanhos de partículas com tamanho médio equivalente total inferior a 4 μ m, evidenciando uma melhor dispersão das partículas por via úmida.

Análise química por fluorescência de raios-X (EDX)

A Tabela 2 apresenta as composições químicas da argila Brasgel PA e Cloisite Na⁺.

Tabela 2 – Composição química da argila Brasgel PA e Cloisite Na⁺

Amostra	PR (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Outros Óxidos (%)
Brasgel PA	6,61	62,33	16,45	7,76	1,26	2,09	1,65	0,52	1,18
Cloisite Na ⁺	6,82	60,14	23,34	4,10	0,40	2,05	2,37	0,03	0,71

PR – Perda ao Rubro

Analisando os resultados da Tabela 2 observam-se variações significativas de Fe_2O_3 , indicando maior pureza na argila cloisite Na^+ . Observou-se que o teor de SiO_2 é similar em todas as amostras de argilas. O aumento no teor de Al_2O_3 deve-se provavelmente a maior concentração da fração argila na Cloisite Na^+ dada a sua pureza. Para o teor de CaO a argila Cloisite Na^+ apresentou teor baixo, a Brasgel apresentou um teor mais elevado evidenciando a origem geológica policatiónica da argila. Os demais teores contidos na Tabela 2 evidenciam uma composição química típica das argilas bentoníticas (Souza Santos, 1992).

Difração de raios X

A Fig. 2 mostra a difração de raios X das argilas: Brasgel PA (a) e Cloisite Na^+ (b).

Analisando-se o difratograma da Fig. 2 (a), observa-se a presença do argilomineral esmectítico, caracterizado agora pela distância interplanar de 1,277nm e 0,444nm, presença de quartzo, caracterizado agora apenas pelas distâncias interplanares de 0,427nm e 0,336nm.

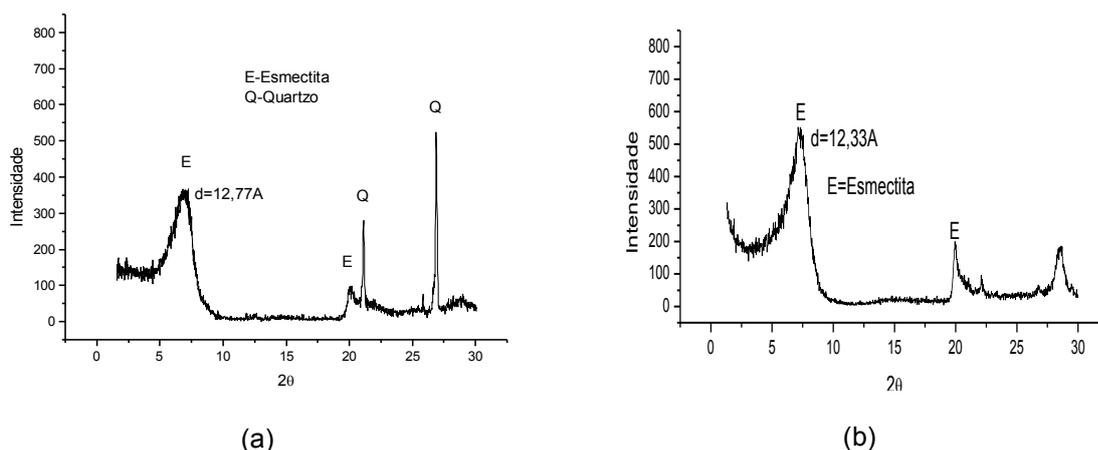


Figura 2 - Difração de raios X das argilas: Brasgel PA (a) e Cloisite Na^+ (b)

Observando-se agora o difratograma da Fig. 2 (b) verifica-se, a presença do argilomineral esmectítico, caracterizada pela distância interplanar de 1,233nm e 0,447nm

Análise térmica diferencial e termogravimétrica

A Fig. 3 apresenta as curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais das argilas bentoníticas estudadas.

Analisando as curvas de ATD da argila Brasgel PA (Fig. 3a) foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande banda endotérmica com máximo em 155°C característica da presença de água adsorvida; banda endotérmica com máximo em 552°C característica da presença de hidroxilas; banda endotérmica com máximo em 797°C característica da destruição do retículo cristalino e banda exotérmica com máximo em 899°C característica da nucleação da mulita.

Analisando as curvas de TG, observamos que a perda total de massa foi de cerca de 19%.

Analisando as curvas de ATD da argila Cloisite Na^+ (Fig. 3b) foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande banda endotérmica com máximo em 159°C característica da presença de água adsorvida; banda endotérmica com máximo em 710°C característica da presença de hidroxilas; banda exotérmica com máximo em 867°C característica da nucleação da mulita.

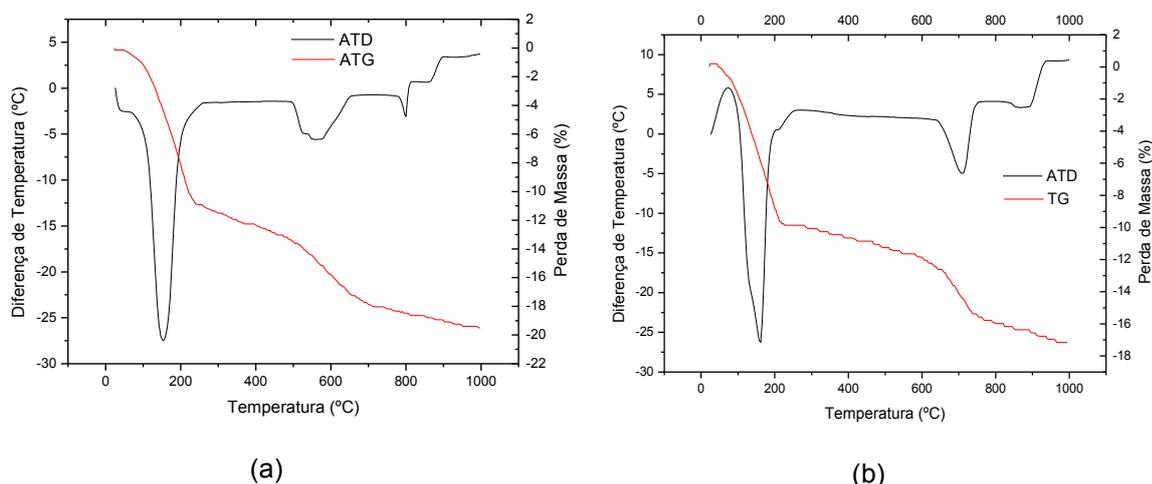


Figura 3 – Análises térmicas das argilas: Brasgel PA (a) e Cloisite Na⁺ (b).

Analisando as curvas de TG, observamos que a perda total de massa foi de cerca de 17%.

Viscosidades das dispersões argilosas

A Tabela 3 mostra os resultados de viscosidade aparente e plástica das dispersões obtidas com as duas argilas estudadas.

Na Tabela 3, pode ser visto a direita à classificação da qualidade do resultado do ensaio levando-se em consideração apenas as viscosidades aparente e plástica, os resultados marcados com (*) parecem ser os mais indicados métodos de preparação para escala de laboratório e piloto devido da melhor viabilidade econômica. Faremos uma correlação entre o método de preparação da dispersão e a eficiência do processo de organofilização como forma de verificar se os melhores resultados de reologia correspondem aos melhores resultados de organofilização.

Tabela 3 – Resultados de viscosidades das argilas estudadas.

Amostra de Argila	Temp. da Dispersão (°C)	Velocidade de Agitação (rpm)	Tempo de Cura (h)	VA (cP)	VP (cP)	Qualidade do Resultado
Brasgel	TA	1500	0	4,5	4,0	
	TA	1500	24	6,5	3,0	
	TA	17000	0	7,5	5,0	
	TA	17000	24	8,5	4,5	3
	80	1500	0	5,75	4,5	
	80	1500	24	8,0	4,0	4*
	80	17000	0	12,75	5,0	1
	80	17000	24	11,5	10,5	2
Cloisite Na ⁺	TA	1500	0	14,0	12,5	2*
	TA	1500	24	8,75	8,0	4
	TA	17000	0	6,0	5,5	
	TA	17000	24	7,0	6,0	
	80	1500	0	16,75	14,0	1
	80	1500	24	11,25	10,0	3
	80	17000	0	6,75	5,5	
	80	17000	24	8,75	7,5	

1 – primeiro melhor resultado reológico / 2 – segundo melhor / 3 – terceiro melhor / 4 – quarto melhor
*maior viabilidade econômica teórica

DRX das argilas organofílicas obtidas

As Figuras 4 e 5 mostram os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir das argilas Brasgel PA e Cloisite Na⁺ tratadas com o tensoativo iônico Praepagen HY no teor de 60%. Neste estudo verificamos a influência das seguintes variáveis no processo de organofilização: velocidade e temperatura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas.

Numa análise da Figura 4, observamos que as argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Brasgel PA produzidas à 17000rpm apresentam intensidades ligeiramente reduzidas, que as produzidas a 1500rpm e que a 80°C houve redução ainda maior. Não observamos influência da temperatura de cura nem do tempo de cura, Os melhores resultados são obtidos com dispersões obtidas à 1500rpm em temperatura ambiente. Comparando-se estes resultados com os resultados de viscosidades aparente e plástica apresentadas na Tabela 3, verificamos que os melhores resultados de reologia não conduzem a melhor intercalação do tensoativo.

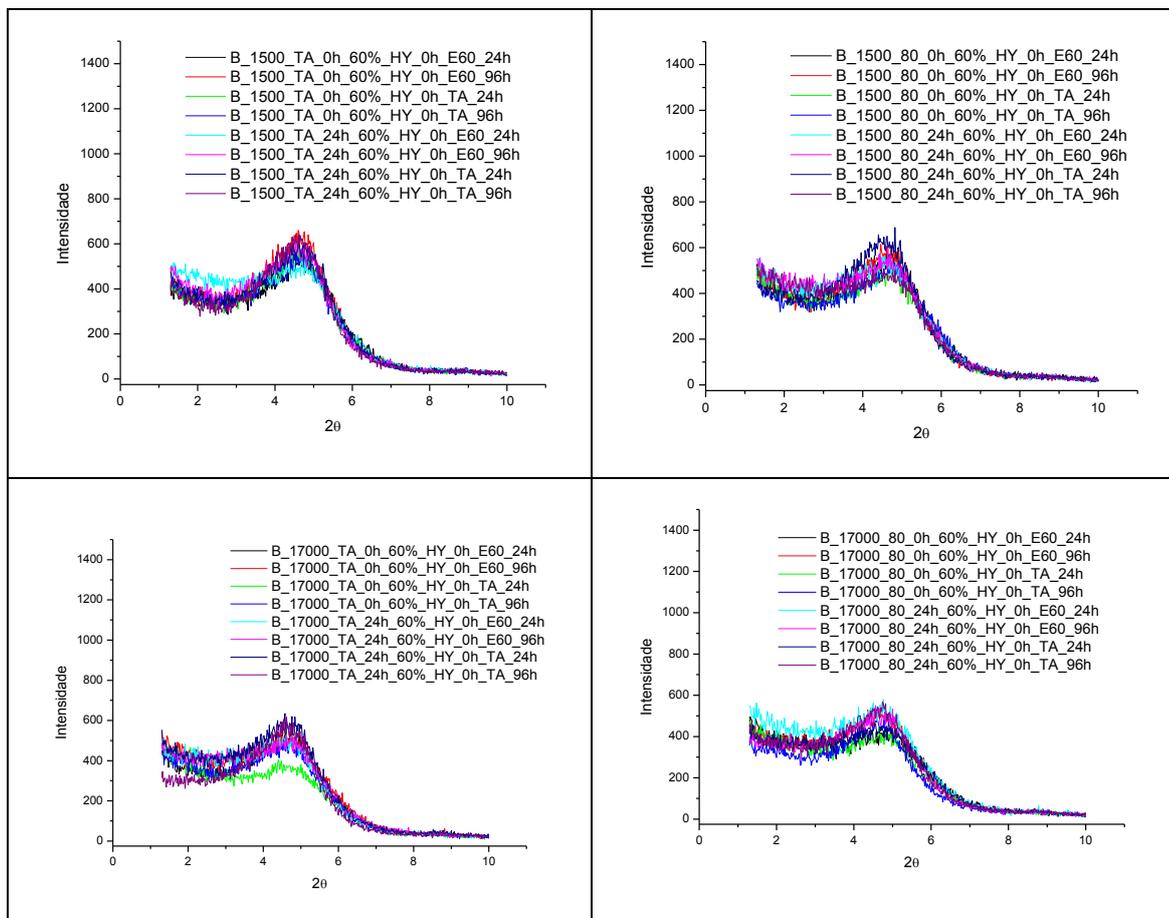


Figura 4 - Resultados da influência da velocidade e temperatura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Brasgel PA.

Numa análise da Figura 5, para a argila Cloisite Na⁺, observamos que as maiores intensidades são apresentadas para as argilas organofílicas obtidas a partir das dispersões obtidas com tempo de cura de 24h e após organofiliação, envelhecidas em estufa, indicando que as dispersões preparadas com a Cloisite Na⁺ necessitam de 24h de cura e que existe uma cinética de reação entre a argila e o tensoativo que sofre influência da temperatura já que não é perceptível diferença nas intensidades de 24h e 96h. Comparando-se estes resultados com os resultados de viscosidades aparente e plástica apresentadas na Tabela 3, verificamos também, que os melhores resultados de reologia não conduzem a melhor intercalação do tensoativo.

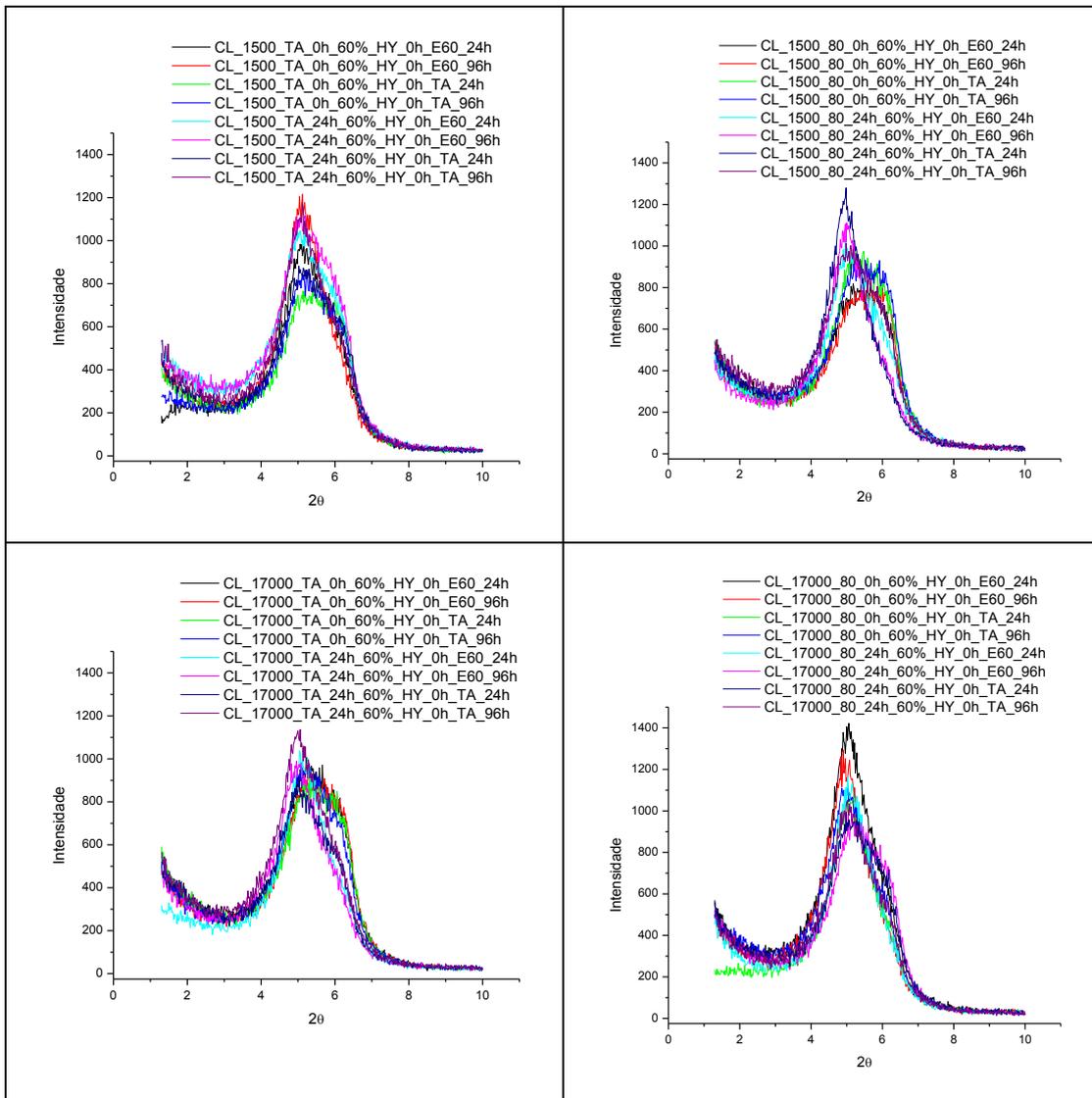
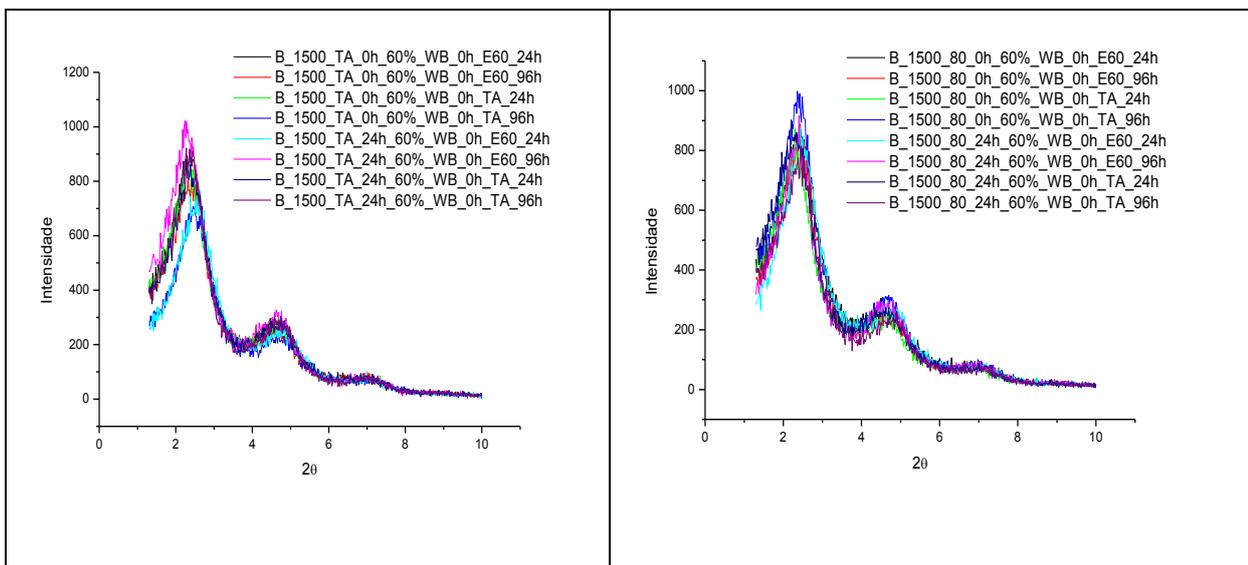


Figura 5 - Resultados da influência da velocidade e temperatura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cloisite Na⁺.

As Figuras 6 e 7 mostram os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir das argilas Brasgel PA e Cloisite Na⁺ tratadas com o tensoativo iônico Praepagen WB no teor de 60%. Neste estudo verificamos também a influência das seguintes variáveis no processo de organofilização: velocidade e temperatura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas.



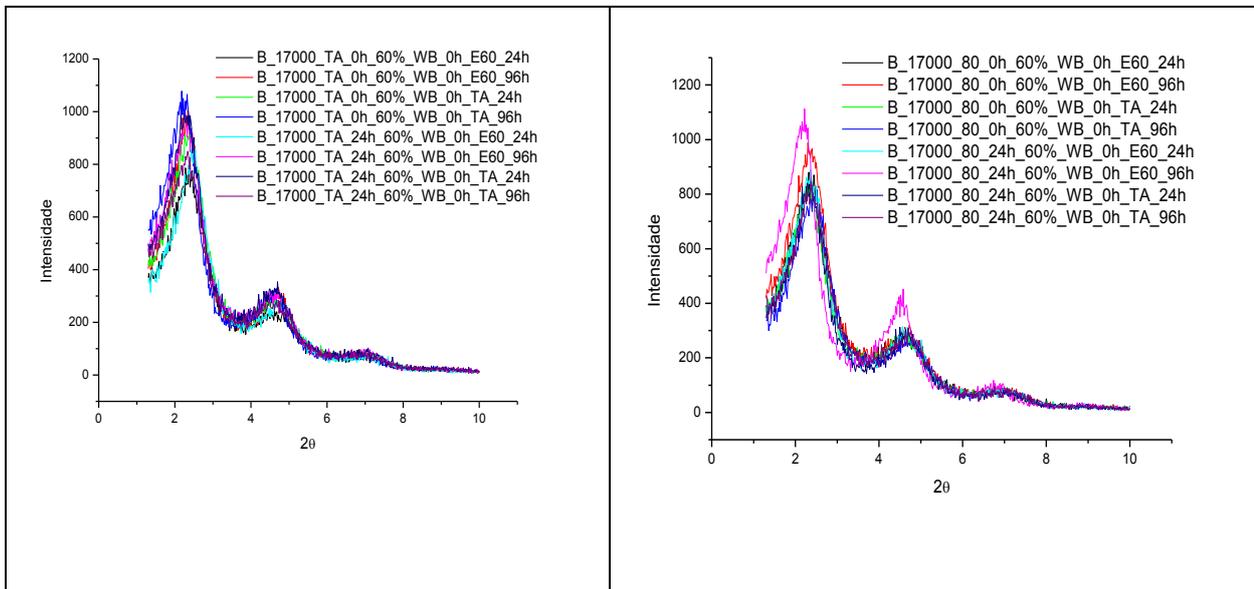
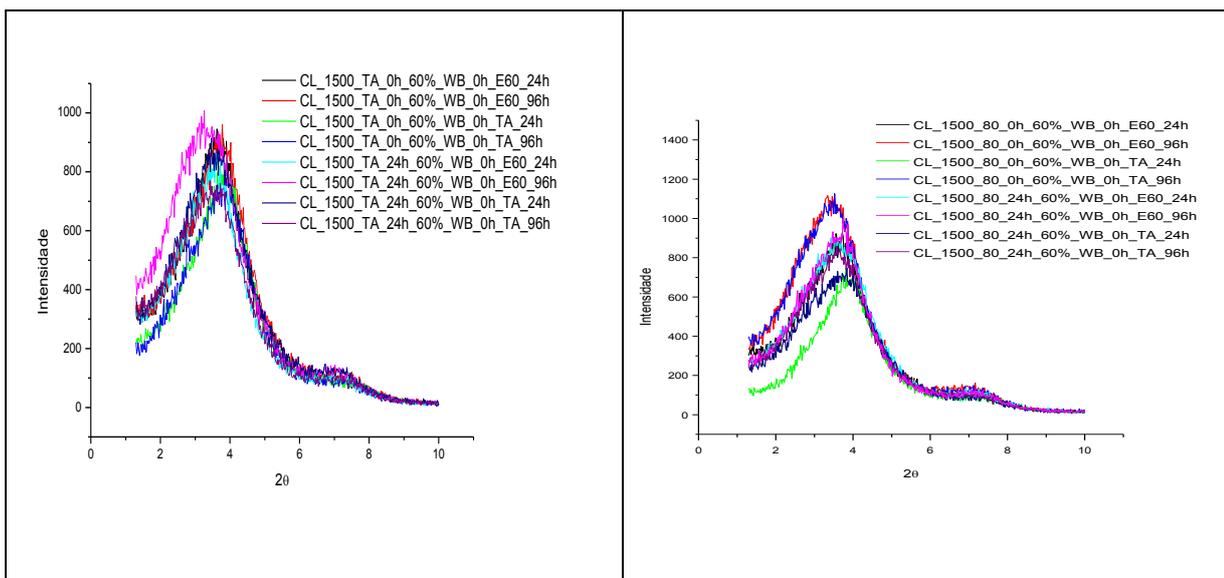


Figura 6 - Resultados da influência da velocidade e temperatura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Brasgel PA.

Numa análise global da figura 6, observamos que as argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Brasgel PA apresentam completa sobreposição das curvas de difração de raios X, indicando que nenhuma variável provoca mudanças significativas. Comparando-se estes resultados com os das organofílicas obtidas com o Praepagem HY, observamos que as obtidas com WB apresentam três picos característicos, o primeiro de grande intensidade com distância aproximadamente de 40Å, o segundo menos intenso com distância de cerca de 19Å e um terceiro muito pouco intenso com distância similar a original da argila com cerca de 12Å. Comparando-se estes resultados com os resultados de viscosidades aparente e plásticas apresentadas na Tabela 3 verificamos que os melhores resultados de reologia não conduzem a melhor intercalação do tensoativo.



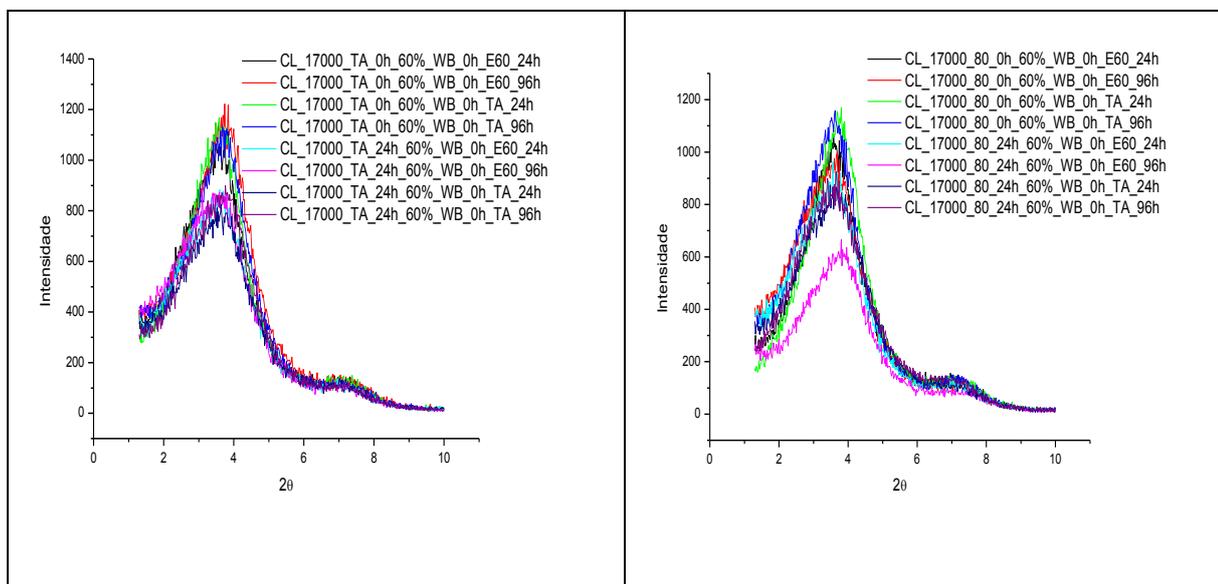


Figura 7 - Resultados da influência da velocidade e temperatura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cloisite Na⁺.

Para a argila Cloisite Na⁺ (vide Fig. 7), observamos que as maiores intensidades agora são apresentadas para as argilas organofílicas obtidas a partir das dispersões obtidas com o tempo de cura de 0h e após organofilização, apenas nas preparadas a 1500 rpm e 80°C, o tempo de cura teve influência sendo evidente os melhores resultados com 96h, já a temperatura não se mostrou influente. Observamos também que não há presença dos três picos característicos das argilas obtidas com o Praepagem WB, há um pico entre os tradicionais primeiro e segundo de distância de aproximadamente 29Å, e um segundo com distância similar a original da argila com distância de aproximadamente 12Å. Comparando-se estes resultados com os resultados de viscosidades aparente e plástica apresentados na Tabela 3, novamente verificamos, que os melhores resultados de reologia não conduzem a melhor intercalação do tensoativo.

Análise Termogravimétrica (TG)

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados estatísticos dos termogramas das argilas organofílicas obtidas a partir das argilas Brasgel PA e Cloisite Na⁺ tratadas com o tensoativo iônico Praepagem HY no teor de 60%.

Analisando a Tabela 4, e recordando - se que: 1- o tensoativo Praepagem HY® tem 40% de matéria ativa; 2 - as perdas de massa das argilas foram 6,61% e 6,82%, para Brasgel e Cloisite Na⁺ respectivamente e 3 - que a perda teórica de massa das amostras que foram de 24,7% e 24,9% para as referidas amostras na mesma ordem.

Tabela 4 - Perda de Massa (%) das argilas organofilizadas com tensoativo Praepagem HY®

Argila	Velocidade	Média (Perda Massa) (%)	Desvio Padrão	Mínimo (%)	Máximo (%)	Nº de amostras
Brasgel PA	1500rpm	28,15	±1,20	26,95	29,35	20
	17000rpm	28,01	±1,15	26,86	29,16	20
Cloisite Na	1500rpm	27,48	±0,67	26,81	28,15	20
	17000rpm	27,69	±0,69	27,00	28,38	20

Podemos observar que existiu uma pequena diferença de cerca de 3% entre a perda teórica e a experimental, provavelmente devido à presença de água nas amostras organofílicas, já que foram secas a 60°C e ao carbono residual já que as análises foram feitas em ambiente inerte. Observou-se que praticamente não há alteração da perda de massa quando da alteração do tipo de argila e das condições de

processamento, o desvio apresenta-se sempre baixo, indicando que não houve influência de nenhuma variável de processo de teor de tensoativo incorporado, que permanece constante em todas as condições.

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados estatísticos dos termogramas das argilas organofílicas obtidas a partir das argilas Brasgel PA e Cloisite Na⁺ tratadas com o tensoativo iônico Praepagen WB no teor de 60%.

Tabela 5 - Perda de Massa (%) das argilas organofilizadas com tensoativo Praepagem WB®

Argila	Velocidade	Média (Perda Massa) (%)	Desvio Padrão	Mínimo (%)	Máximo (%)	Nº de amostras
Brasgel PA	1500rpm	39,61	±0,39	39,22	40,00	20
	17000rpm	42,21	±0,63	41,58	42,84	20
Cloisite Na	1500rpm	38,84	±1,00	37,84	39,84	20
	17000rpm	39,12	±0,53	38,59	39,65	20

Analisando a Tabela 5, e recordando-se que: 1- o tensoativo Praepagem WB® tem 75% de matéria ativa; 2 - as perdas de massa das argilas foram 6,61% e 6,82%, para Brasgel e Cloisite Na⁺ respectivamente e 3 - que a perda teórica de massa das amostras que foram de 34,0% e 35,3% para as referidas amostras na mesma ordem. Observou-se para a Cloisite Na⁺ que houve um aumento da perda de massa em cerca de 3%, provavelmente devido à diferença na temperatura de secagem das amostras natural e organofilizada e ao carbono residual já que as análises foram feitas em ambiente inerte. Para Brasgel, foi perceptível que o aumento da velocidade de agitação, trás um incremento de mais 3% observado em todas as amostras preparadas à 17000rpm, como mostra o baixo valor do desvio padrão, provavelmente por se tratar de uma amostra adequada a fluidos de perfuração base óleo, e com grande afinidade com a água, ocorre uma hidratação mais intensa o que aumentou os valores de perda de massa.

Analisando conjuntamente as Tabelas 4 e 5, verificamos que de maneira geral não há grande influência de nenhuma variável de processamento no teor incorporado de tensoativo.

Inchamento de Foster

Nas Tabela 6, 7 e 8 estão apresentados os resultados estatísticos dos inchamentos de Foster das argilas organofílicas obtidas a partir das argilas Brasgel PA e Cloisite Na⁺ tratadas com o tensoativo iônico Praepagen HY no teor de 60% em óleo diesel, parafina e éster respectivamente.

Tabela 6 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Óleo Diesel e Praepagem HY

Argila		Média (mL/g)	Desvio Padrão	Mínimo (mL/g)	Máximo (mL/g)	Nº de amostras
Brasgel PA 1500rpm	SA ¹	2,46	±0,33	2,13	2,79	20
	CA ²	3,02	±0,33	2,69	3,35	20
Brasgel PA 17000rpm	SA	2,38	±0,45	1,93	2,83	20
	CA	3,14	±0,38	2,75	3,52	20
Cloisite NA 1500rpm	SA	1,72	±0,19	1,53	1,91	20
	CA	2,08	±0,31	1,77	2,39	20
Cloisite NA 17000rpm	SA	1,66	±0,27	1,39	1,93	20
	CA	2,14	±0,45	1,69	2,59	20

SA¹ – leituras sem agitação após 24h; CA² – leituras com agitação após 24h.

Analisando a Tabela 6, verificou-se que os resultados obtidos pela Brasgel foram ligeiramente maiores que aos obtidos pela Cloisite Na⁺, contudo, todos os resultados indicaram não inchamento ou inchamento baixo tanto com agitação quanto sem, justificáveis através da pouca afinidade química entre o tensoativo e

o meio dispersante. Também foi possível verificar apenas a influência do tipo de argila mesmo que pequena nos resultados de inchamento. As demais variáveis não provocaram alterações significativas fato observado pelo baixo valor do desvio padrão.

Tabela 7 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Parafina e Praepagem HY

Argila		Média (mL/g)	Desvio Padrão	Mínimo (mL/g)	Máximo (mL/g)	Nº de amostras
Brasgel PA 1500rpm	SA ¹	1,84	±0,35	1,49	2,18	20
	CA ²	1,84	±0,30	1,54	2,14	20
Brasgel PA 17000rpm	SA	1,66	±0,33	1,33	1,99	20
	CA	2,03	±0,36	1,66	2,39	20
Cloisite NA 1500rpm	SA	1,60	±0,00	1,60	1,60	20
	CA	1,64	±0,07	1,57	1,70	20
Cloisite NA 17000rpm	SA	1,58	±0,20	1,32	1,78	20
	CA	1,70	±0,18	1,52	1,88	20

SA¹ – leituras sem agitação após 24h; CA² – leituras com agitação após 24h.

Analisando a Tabela 7, verificou-se novamente que os resultados obtidos pela Brasgel foram superiores aos obtidos pela Cloisite Na+, contudo, agora todos os resultados indicaram não inchamento com valores abaixo de 2mL/g tanto com agitação quanto sem, justificáveis através da afinidade química ainda menor entre o tensoativo e a parafina. Também foi possível verificar apenas a influência do tipo de argila mesmo que pequena nos resultados de inchamento. O baixo valor do desvio indica que as demais variáveis não são influentes.

Tabela 8 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Éster e Praepagem HY

Argila		Média (mL/g)	Desvio Padrão	Mínimo (mL/g)	Máximo (mL/g)	Nº de amostras
Brasgel PA 1500rpm	SA ¹	5,60	±0,78	4,82	6,38	20
	CA ²	5,39	±1,01	4,38	6,40	20
Brasgel PA 17000rpm	SA	5,32	±1,08	4,23	6,40	20
	CA	5,52	±1,18	4,34	6,69	20
Cloisite NA 1500rpm	SA	3,57	±0,35	4,00	2,98	20
	CA	2,80	±0,57	2,23	3,37	20
Cloisite NA 17000rpm	SA	2,20	±0,28	1,92	2,48	20
	CA	2,60	±0,28	2,32	2,88	20

SA¹ – leituras sem agitação após 24h; CA² – leituras com agitação após 24h.

Analisando a Tabela 8, verificou-se novamente que os resultados em ordem decrescente foram ordenados inicialmente pela Brasgel seguida pela Cloisite Na+, agora com todos os resultados indicando baixo inchamento com valores entre 3mL/g e 5 mL/g, sendo que a Cloisite Na+ apresentou valores abaixo de 2mL/g tanto com agitação quanto sem, justificáveis ainda através da baixa afinidade química entre o tensoativo e o éster. Também foi possível verificar apenas a influência do tipo de argila mesmo que pequena nos resultados de inchamento. O baixo valor do desvio indica que as demais variáveis não foram influentes. Comparando-se a Tabela 8 com as Tabelas 6 e 7, verificou-se que o tensoativo Praepagem HY® possui melhor afinidade com o éster, posteriormente com o diesel e por último com a parafina, como mostraram os resultados de inchamento de Foster.

Nas Tabelas 9, 10 e 11 estão apresentados os resultados estatísticos dos inchamentos de Foster das argilas organofílicas obtidas a partir das argilas Brasgel PA e Cloisite Na⁺ tratadas com o tensoativo iônico Praepagen WB no teor de 60% em óleo diesel, parafina e éster respectivamente.

Tabela 9 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Óleo Diesel e Praepagem WB

Argila		Média (mL/g)	Desvio Padrão	Mínimo (mL/g)	Máximo (mL/g)	Nº de amostras
Brasgel PA 1500rpm	SA ¹	7,32	±0,60	6,72	7,92	20
	CA ²	8,66	±0,80	7,86	9,46	20
Brasgel PA 17000rpm	SA	7,28	±0,71	6,57	7,99	20
	CA	8,36	±0,77	7,59	9,13	20
Cloisite NA 1500rpm	SA	6,90	±1,00	5,90	7,90	20
	CA	8,33	±1,42	6,91	9,75	20
Cloisite NA 17000rpm	SA	7,16	±0,58	6,58	7,74	20
	CA	8,52	±0,65	7,87	9,17	20

SA¹ – leituras sem agitação após 24h; CA² – leituras com agitação após 24h.

Analisando a Tabela 9, verificou-se que os resultados foram similares entre as amostras Brasgel e Cloisite Na⁺ e todos os resultados indicaram médio inchamento ou alto inchamento tanto com agitação quanto sem, justificáveis através da afinidade química entre o tensoativo e o meio dispersante. O baixo valor do desvio indica que as demais variáveis não foram influentes.

Tabela 10 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Parafina e Praepagem WB

Argila		Média (mL/g)	Desvio Padrão	Mínimo (mL/g)	Máximo (mL/g)	Nº de amostras
Brasgel PA 1500rpm	SA ¹	2,21	±0,30	1,91	2,51	20
	CA ²	2,70	±0,21	2,49	2,90	20
Brasgel PA 17000rpm	SA	2,12	±0,32	1,80	2,44	20
	CA	2,56	±0,20	2,36	2,75	20
Cloisite NA 1500rpm	SA	1,90	±0,21	1,70	2,11	20
	CA	2,34	±0,21	2,13	2,55	20
Cloisite NA 17000rpm	SA	1,94	±0,20	1,74	2,14	20
	CA	1,30	±0,18	2,12	2,48	20

SA¹ – leituras sem agitação após 24h; CA² – leituras com agitação após 24h.

Analisando a Tabela 10, verificou-se que os resultados foram novamente similares entre as amostras Brasgel e Cloisite Na⁺ e todos os resultados indicam agora, sem inchamento ou baixo inchamento tanto com agitação quanto sem, justificáveis através da pouca afinidade química entre o tensoativo e o meio dispersante. O baixo valor do desvio indica que as demais variáveis não foram influentes.

Tabela 11 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Éster e Praepagem WB

Argila		Média (mL/g)	Desvio Padrão	Mínimo (mL/g)	Máximo (mL/g)	Nº de amostras
Brasgel PA	SA ¹	7,92	±0,44	7,48	8,36	20

1500rpm	CA ²	6,54	±0,37	6,17	6,91	20
Brasgel PA 17000rpm	SA	7,44	±0,75	6,69	8,19	20
	CA	6,46	±0,64	5,82	7,10	20
Cloisite NA 1500rpm	SA	7,20	±0,66	6,54	7,86	20
	CA	7,02	±0,64	6,38	7,66	20
Cloisite NA 17000rpm	SA	7,94	±0,55	7,39	8,49	20
	CA	7,50	±0,48	7,02	7,98	20

SA¹ – leituras sem agitação após 24h; CA² – leituras com agitação após 24h.

Analisando a Tabela 11, verificou-se que os resultados outra vez foram similares entre as amostras Brasgel e Cloisite Na⁺ e todos os resultados indicam médio inchamento ou alto inchamento tanto com agitação quanto sem, cuja afinidade química entre o tensoativo e o meio dispersante é sua justificativa. E as demais variáveis não se mostraram influentes, fato evidenciado pelo baixo valor do desvio padrão.

Uma análise conjunta das Tabelas 6 à 11 mostraram que as variáveis de processamento não causaram alterações significativas nos valores de inchamento de Foster, sendo de maior importância o tipo de tensoativo e sua compatibilidade com o meio orgânico, fato que pode ser observado através das amostras que apresentaram inchamentos médios e altos.

É importante destacar que a análise do inchamento de Foster é meramente qualitativa, sendo impossível quantificar o quanto existe de afinidade química entre os tensoativos e os meios dispersantes. Para tal, seria necessária uma análise dos grupos químicos que formam as moléculas dos tensoativos e dos dispersantes, e, sendo os dispersantes compostos químicos de natureza heterogênea formados por um conjunto de hidrocarbonetos de diferentes formas e tamanhos torna-se extremamente complexa a tarefa de quantificar suas afinidades químicas, o que também não é objetivo deste trabalho.

Viscosidade aparente dos fluidos não aquosos

As condições escolhidas comparam basicamente métodos extremos de preparação das dispersões, como forma de se obter uma maior diferença entre as viscosidades, visto que as demais variáveis apresentaram-se pouco influentes.

Na Tabela 12 e 13 estão apresentadas as 8 amostras escolhidas.

Tabela 12 - Amostras tratadas com o Praepagem HY

B_1500_TA_0h_60%_HY_0h_TA_24h
CL_1500_TA_0h_60%_HY_0h_TA_24h
B_17000_80_24h_60%_HY_0h_TA_24h
CL_17000_80_24h_60%_HY_0h_TA_24h

Tabela 13 - Amostras tratadas com o Praepagem WB

B_1500_TA_0h_60%_WB_0h_TA_24h
CL_1500_TA_0h_60%_WB_0h_TA_24h
B_17000_80_24h_60%_WB_0h_TA_24h
CL_17000_80_24h_60%_WB_0h_TA_24h

Na Figura 8 estão apresentados os resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com a parafina e as amostras tratadas com o Praepagem HY.

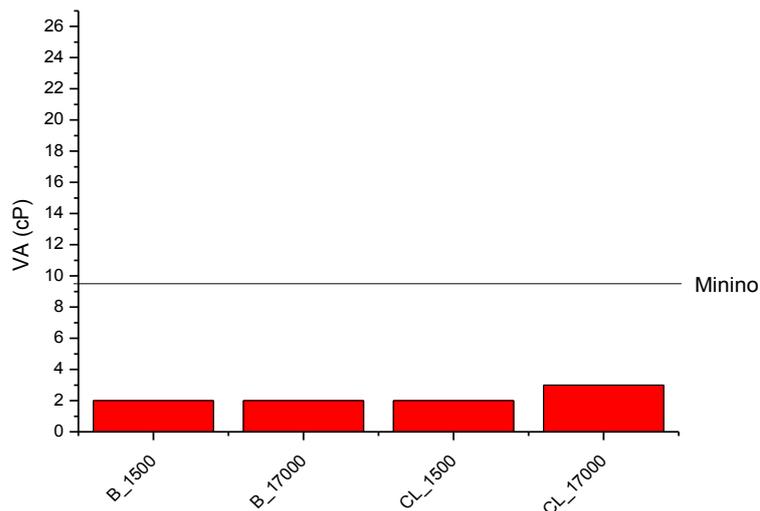


Figura 8 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com a parafina e amostras tratadas com o Praepagem HY

Analisando a Figura 8, observa-se que nenhuma das amostras atingiu o limite mínimo normatizado, resultado esperado, como visto na Tabela 7, existe pouca afinidade química entre o tensoativo Praepagem HY e a parafina. Portanto neste caso, não há influência, nos resultados de VA, de nenhuma variável envolvida no processo de dispersão quanto de organofilização.

Na Figura 9 estão apresentados os resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com a parafina e as amostras tratadas com o Praepagem WB.

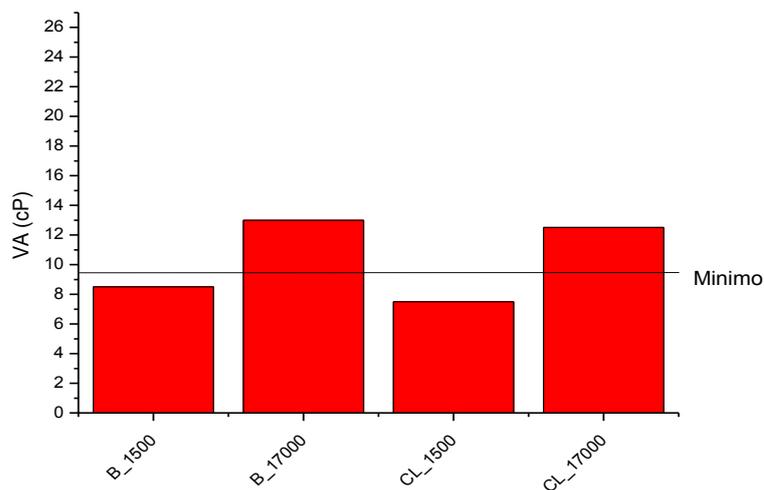


Figura 9 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com a parafina e amostras tratadas com o Praepagem WB

Analisando a Figura 9, podemos observar que apenas algumas amostras atingiram o limite mínimo normatizado. Embora os resultados de inchamento indiquem baixa afinidade, conforme Tabela 10, existe uma afinidade um pouco melhor entre o Praepagem WB e a parafina que entre o Praepagem HY e o mesmo dispersante, resultado refletido nos valores mais elevados de VA. Tanto para a Brasgel como para a Cloisite, houve sensível melhora dos resultados de VA, obtidos com as amostras preparadas à 17000_80_24h, e analisando os difratogramas das Figuras 6 e 7 observamos que praticamente não houve diferença de intensidade nem de distância d_{001} nas amostras, indicando, que as variáveis de preparação da dispersão que tem relação com a viscosidade do sistema antes da organofilização, tem influência na VA dos fluidos. Este fato se deve provavelmente, a maior delaminação das partículas do sistema antes da organofilização e maior intercalação do tensoativo no interior das lamelas, o que não pode ser observado através dos ensaios de caracterização efetuados neste trabalho.

Na Figura 10 estão apresentados os resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o diesel e as amostras tratadas com o Praepagem HY.

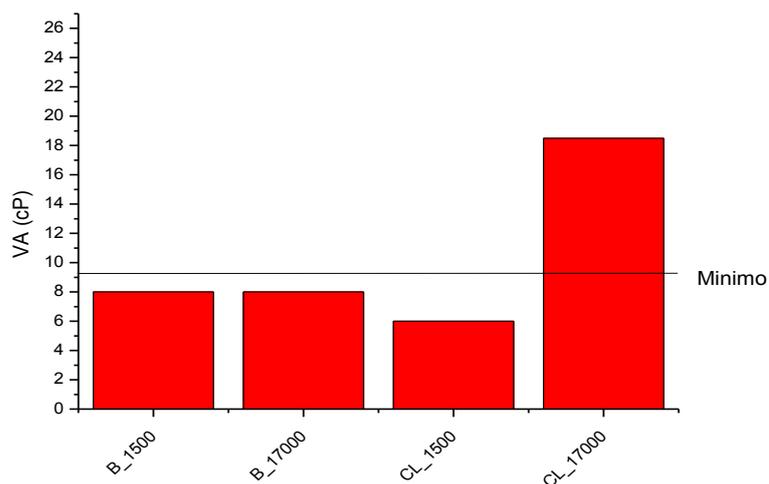


Figura 10 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o diesel e amostras tratadas com o Praepagem HY.

Analisando a Figura 10, podemos observar que apenas uma amostra atingiu o limite mínimo normatizado. Os resultados de inchamento indicam novamente baixa afinidade, conforme Tabela 6, com valores ligeiramente maiores que obtidos com a parafina e o Praepagem HY resultado refletido em valores mais elevados de VA em comparação com os dados da Figura 8. Para o caso da Cloisite Na+, onde houve sensível melhora dos resultados de VA, obtidos com as amostras preparadas à 17000_80_24h, e analisando o difratograma da Figura 5 observamos que praticamente não houve diferença de distância d001 entretanto grande aumento de intensidade nas amostras preparadas à 17000_80_24h, indicando, que amostras com intensidades difratadas maiores possuem VA dos fluidos com valores mais elevados, evidenciando a influência das variáveis de dispersão dos fluidos. Para a Brasgel não houve influência de nenhuma variável.

Na Figura 11 estão apresentados os resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o diesel e as amostras tratadas com o Praepagem WB.

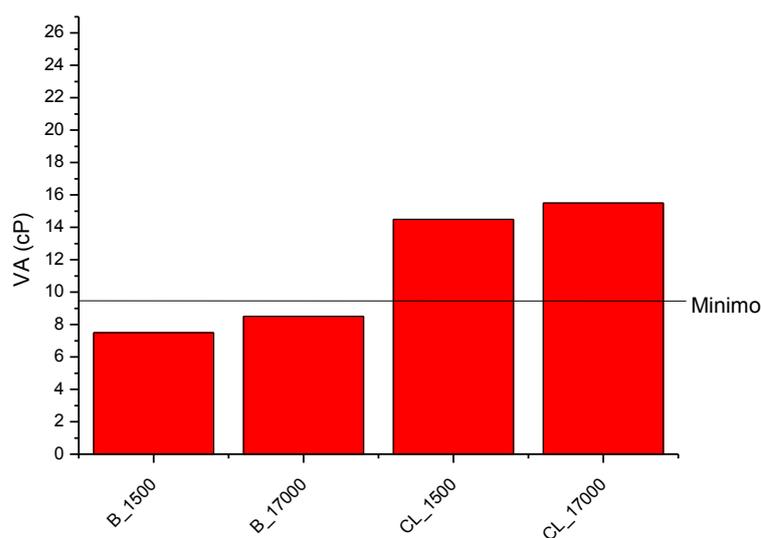


Figura 11 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o diesel e amostras tratadas com o Praepagem WB.

Analisando a Figura 11, podemos observar que apenas as amostras da Cloisite Na+ atingiram o limite mínimo normatizado. Os resultados de inchamento indicam média e alta afinidade, conforme Tabela 9, o que justifica os melhores resultados de VA em comparação com os dados da Figura 9. Para o caso da Cloisite Na+, praticamente não houve diferença de intensidade nem de distância d001 nas amostras, observando-se os difratogramas da Figura 7 indicando, que houve influência do tipo de argila nos valores de VA dos fluidos, provavelmente devido à maior pureza da argila em relação às outras amostras estudadas. Para a Brasgel verificou-se uma tendência ao aumento da VA com a modificação das condições de

preparação de 1500_TA_0h para 17000_80_24h, provavelmente, devido a maior delaminação das partículas do sistema antes de organofiliação e maior intercalação do tensoativo no interior das lamelas.

Na Figura 12 estão apresentados os resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o éster e as amostras tratadas com o Praepagem HY.

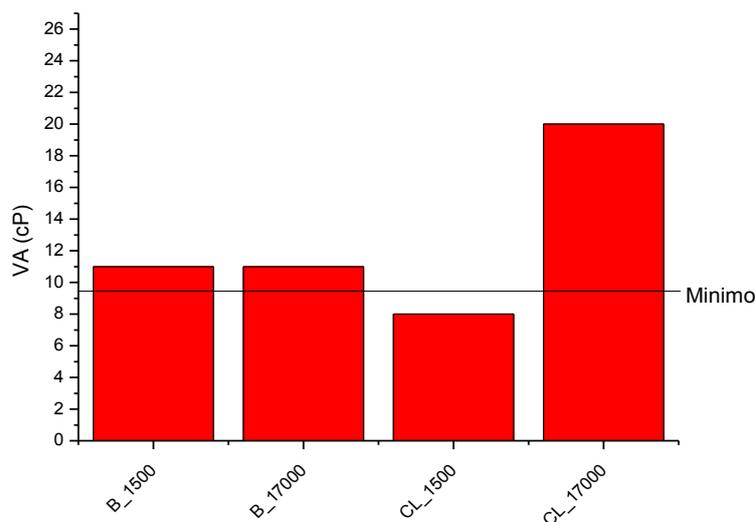


Figura 12 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o éster e amostras tratadas com o Praepagem HY.

Analisando a Figura 12, podemos observar que todas as amostras atingiram o limite mínimo normatizado com exceção da Cloisite Na⁺ produzida à 1500_TA_0h. Os resultados de inchamento indicam novamente baixa afinidade, conforme Tabela 8, entretanto o éster possui uma maior viscosidade da emulsão que a parafina e o óleo diesel (Ferreira, 2005), o que justifica os valores de viscosidade mais elevados. Para o caso da Cloisite Na⁺, onde houve sensível melhora dos resultados de VA, obtidos com as amostras preparadas à 17000_80_24h, e analisando novamente o difratograma da Figura 5 observamos que praticamente não houve diferença de distância d_{001} entretanto grande aumento de intensidade nas amostras preparadas à 17000_80_24h, indicando que, amostras com intensidades difratadas maiores possuem VA dos fluidos com valores mais elevados, como já visto, evidenciando a influência das variáveis de dispersão nos fluidos. Para a Brasgel não houve influência de nenhuma variável.

Na Figura 13 estão apresentados os resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o éster e as amostras tratadas com o Praepagem WB.

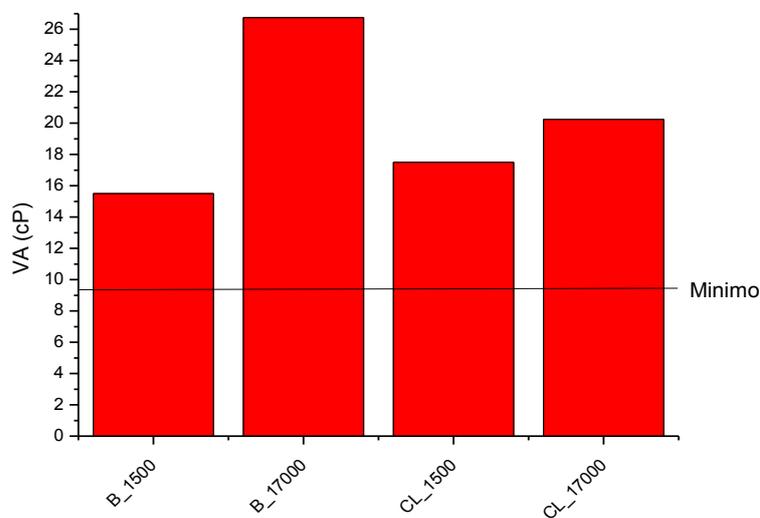


Figura 13 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o éster e amostras tratadas com o Praepagem WB.

Analisando a Figura 13, podemos observar que todas as amostras ultrapassaram o limite mínimo normatizado. Os resultados de inchamento indicam novamente média e alta afinidade, conforme Tabela 11,

o que, em comparação com os dados da Figura 12, resulta em valores de viscosidade maiores. Observou-se novamente uma tendência à melhores resultados nas amostras preparadas à 17000_80_24h, e através dos difratogramas das Figuras 6 e 7 verificou-se que praticamente não houveram alterações de intensidade e d_{001} nas amostras, indicando novamente que, uma maior delaminação das partículas provocada pela alta energia de agitação, maior temperatura e maior tempo de cura, promovem uma maior intercalação do tensoativo no interior das lamelas o que resulta em maiores valores de VA.

Uma análise conjunta das Figuras 8 à 13 indicam, do ponto de vista reológico (VA), que existe influência do método de preparação das dispersões argilosas, mesmo quando os métodos de caracterização não são capazes de detectar tais diferenças, sendo mais indicado preparações com 17000 rpm, na temperatura de 80°C com 24h de cura, que existe também influência do tipo de tensoativo, sendo indicados aqueles que possuem mais afinidade com os meios dispersantes, neste caso o Praepagem WB, e que existe influência do tipo de argila, sendo mais indicadas para organofilização as amostras mais puras, neste caso a Cloisite Na+.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho podemos concluir que:

- as argilas, após caracterização, são consideradas amostras de argilas bentoníticas com argilominerais do grupo das esmectitas, provavelmente montmorilonita, com presença do minerais quartzo e caulinita na amostra nacional e em pequenas quantidades, e que são adequadas para organofilização;
- os resultados de viscosidade aparente e plástica indicam que altas velocidades somadas ao aquecimento da água provocam melhor delaminação da argila, porém não há indicação que este fato otimize o processo de organofilização;
- as melhores viscosidade, tanto aparente quanto plástica, foram obtidas na maioria dos casos à 17000rpm, 80°C com 24h de repouso, entretanto altas viscosidades não favoreceram o processo de organofilização, do ponto de vista da caracterização, visto que os resultados obtidos com dispersões muito viscosas apresentam-se inferiores;
- os resultados de organofilização com os tensoativos Praepagem HY e WB demonstrados através da difração de raios X, mostraram que não há significativa influência de nenhuma variável, sendo significativas as mudanças que ocorrem com as diferentes amostras de argila;
- os resultados de organofilização com os tensoativos Praepagem HY e WB observados através da análise termogravimétrica, mostraram novamente que não há significativa influência de nenhuma variável no teor de tensoativo incorporado;
- os resultados de organofilização com os tensoativos Praepagem HY e WB observados através do inchamento de Foster, outra vez mostraram que não há significativa influência de nenhuma variável nos inchamentos medidos;
- os resultados de reologia (VA) dos fluidos, indicam que existe influência do 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 e do tipo de argila.

A partir destas conclusões, verifica-se que foi possível otimizar o processo de organofilização, evidenciando a importância das variáveis de processo nos resultados reológicos (VA), e de maneira geral, a importância do tipo de argila, e do tipo de tensoativo, para a obtenção de argilas organofílicas para fluidos de perfuração não aquosos com os dispersantes óleo diesel, éster e parafina que satisfazem as especificações vigentes para perfuração de poços de petróleo.

AGRADECIMENTOS

Ao PIBIC/Cnpq pela bolsa de Iniciação Científica, a OXITENO, a FIEP e a todos que contribuíram para a execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMORIM L. V.; GOMES C. M.; SILVA F. L. H.; FERREIRA H. C., **Comportamento reológico de dispersões de argilas bentoníticas: efeitos do tipo de ferramenta, velocidade e tempo de agitação**, Cerâmica vol.48 no. 308 São Paulo Oct. /Dec. 2002.
- AMORIM, Luciana V., **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo**, Tese de Doutorado apresentada no Curso de Engenharia de Processos/CCT/UFCG, Dezembro de 2003.
- ARAÚJO, P.E.R., RAPOSO, C. M. O., SILVA, S. M. L., **Síntese de Nanocompositos PET/Silicatos em Camadas**, III Congresso de Iniciação Científica da UFCG, Outubro - 2006.

- BOYDE, S. A., MORTLAND, M. M., CHIOU, C. T., **Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite**, Soil Science Society. American Journal 54, p. 652-657, 1988.
- CAENN, R., CHILLINGAR, G. V., **Drilling fluids: state of the art**, Journal of Petroleum Science and Engineering 14, pg. 221 e 230, 1996.
- CAMPOS, L. F. A., **Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo**, Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Engenharia de Processos/CCT/UFCG, 2007.
- Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), **Bentonita**, Sumário Mineral Brasileiro 2007.
- 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 purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo**, Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Novembro, 2005.
- FERREIRA, H.S., BRANQUINHO, A.M., NEVES, G. A., FERREIRA, H.C., **Uso da difração de raios X para controle do processo de organofilização**, Revista Eletrônica de Materiais e Processos v.1, 1 (2006) 28-36.
- 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.
- JOSÉ, C. L. V., **Characterization and adsorption of phenol by organophilic clays**, International Latin-American Conference on Powder Technology v. 3, 2001.
- Paiva, L.B., Morales, A.R., Valenzuela Diaz, F., **Argilas organofílicas: rotas de obtenção e suas aplicações**, no prelo.
- PEREIRA¹ K. R. O.; RODRIGUES² M. G. F.; VALENZUELA DIAZ F. R., **Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos**, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.2.2 (2007)01-08.
- SOUZA SANTOS, P., **Tecnologia de argilas**, Ed. Edgard Blücher, Vol. 3, São Paulo, 1992.
- VALENZUELA DÍAZ, F. R., SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H., **A Importância das argilas industriais brasileiras**, Química Industrial, 42, 33-37, 1999.

