



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE
MATERIAIS
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE – PARAÍBA**

CARLA DANTAS DA SILVA

**ANÁLISE DAS VARIÁVEIS NO PROCESSO DE
ORGANOFILIZAÇÃO DE UMA ARGILA BENTONÍTICA DE CUBATI,
PB**

Campina Grande – PB

Setembro/2012

CARLA DANTAS DA SILVA

**ANÁLISE DAS VARIÁVEIS NO PROCESSO DE
ORGANOFILIZAÇÃO DE UMA ARGILA BENTONÍTICA DE CUBATI,
PB**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de
Campina Grande (UFCG), em cumprimento às
exigências para obtenção do título de Doutor em
Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos

Orientadores: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira
Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Campina Grande – PB

Setembro/2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586a Silva, Carla Dantas da.
Análise de variáveis no processo de organofilização de uma argila Bentonítica de Cubati, PB/Carla Dantas da Silva. – Campina Grande, 2012.
72f.: il.

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

Orientadores: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira e Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves.

Referências.

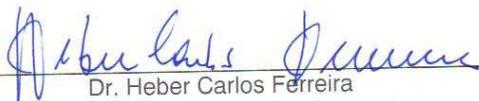
1. Argilas Bentoníticas. 2. Processo de Organofilização. 3. Análise das Variáveis. I. Título

CDU 666.322(043)

**ANÁLISE DAS VARIÁVEIS NO PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO DE UMA
ARGILA BENTONÍTICA DE CUBATI-PB.**

Carla Dantas da Silva

Tese Aprovada em 19/09/2012 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



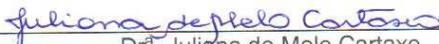
Dr. Heber Carlos Ferreira
(Orientador)
UAEMA/UFCG



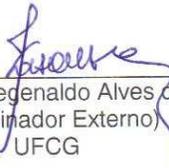
Dr. Gelmires de Araújo Neyes
(Co-Orientador)
UAEMA/UFCG



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
(Examinador Interno)
UAEMA/UFCG



Dr.^a Juliana de Melo Cartaxo
(Examinadora Externa)
Pesquisadora da UFCG



Dr. Francisco Kegenaldo Alves de Sousa
(Examinador Externo)
UFCG



Dr. Heber Sivini Ferreira
(Examinador Externo)
UFPB

RESUMO DO VITAE DA CANDIDATA

Especialização em Engenharia e Segurança do Trabalho (Em Andamento).

Engenheira Mecânica na Empresa Elfe Soluções em Serviços Ltda (2007 a 2009).

Engenharia de Desenvolvimento de Produto no Complexo Ford Industrial do Nordeste (2004 a 2007).

Mestre em Engenharia Mecânica pela UFRN (2003).

Engenheira de Materiais pela UFCG (2001).

Estágio extracurricular na Tubos Nogueira Ltda.05/2001 a 08/2001.

Estágio extracurricular na Poligran S/A 08/2000 a 05/2001.

Bolsista de projeto de Iniciação Científica PIBIC/CNPq/UFPB 08/1999 a 06/2000.

Projeto: Aproveitamento de resíduos industriais provenientes de serragem de granito para uso na composição de massas plásticas para confecção de revestimentos cerâmicos.

PUBLICAÇÕES

Periódicos

Lima, R.C.O., Silva, C.D., Silva, M.C. Neves, G.A., Lira, H.L. **Aproveitamento do resíduo de serragem de granito para fabricação de membranas cerâmicas de baixo custo.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol.6.3 (2011), págs.163-169. Disponível no site:

<http://www.dema.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/view/247/222>.

Silva, C.D., Costa, J.M.R., Lima, R.C.O., Neves, G.A., Ferreira, H.C. **Influence of Organophilization Process Variables in Bentonite Clays from Cubati-PB.** Materials Science Forum (Online), vol. 727-728, págs.1467-1472, 2012.

Lima, R.C.O., Silva, C.D., Guimarães, I.O., Farias, M.C., Neves, G.A., Lira, H.L. **Development of Ultrafiltration Tubular Ceramic Membrane Using in their Composition Granite Residue.** Materials Science Forum (Online), vol. 727-728, págs.652-656, 2012.

Costa, J.M.R., Silva, C.D., Silva, I.A., Ferreira, H.S., Neves, G.A., Ferreira, H.C. **Purification of Bentonite Clays from the District of Cubati, PB, for Obtainment of Organoclays for Use in Drilling Fluids.** Materials Science Forum (Online), vol. 727-728, págs. 1444-1450, 2012.

Publicações em Anais de Congresso

Silva, C.D., Neves, G.A., Silva, M.C. **Reciclagem de resíduos de granitos para uso na composição de massas plásticas para confecção de ladrilhoscerâmicos rústicos** - Décimo quarto Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (14. CBECIMAT/7o MICROMAT), São Pedro – SP, 3 a 6 de dezembro de 2000.

Silva, C.D., Neves, G.A., Silva, M.C. **Reciclagem de resíduos de granitos para uso na composição de massas plásticas para confecção de ladrilhos cerâmicos rústicos** - VIII Encontro de Iniciação Científica da UFPB, João Pessoa – PB, 26 a 28 de setembro de 2000.

Silva, C.D., Neves, G.A., Silva, M.C. **Reciclagem de resíduos de granitos para uso na composição de massas plásticas para confecção de ladrilhos cerâmicos rústicos** - VIII Encontro de Iniciação Científica da UFPB, vol. 1, Editora Universitária/UFPB, João Pessoa, PB, 26 a 28 de setembro de 2000.

Aquino, E. M. F., Silva, C. D., Freire Júnior, R. C. S. **Influência da presença de fibras naturais em compósitos híbridos, tipo sanduíche**. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica/CONEM, Belém/PA. Anais do CONEM/2004, vol. 01. págs. 1-10, 10 a 13 de agosto de 2004.

Aquino, E. M. F., Silva, C. D., Freire Júnior, R. C. S. **Análise de mecanismo de dano em compósitos híbridos, tipo sanduíche utilizando fibras naturais**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT/2004, Porto Alegre/RS. Anais do CBECIMAT/2004, vol. 01. págs. 1-10, 28 de novembro a 2 de dezembro de 2004.

Silva, C.D., Costa, J.M.R., Lima, R.C.O., Neves, G.A., Ferreira, H.C. **Argilas bentoníticas de Cubati organofilizadas com tensoativos iônicos visando o seu uso em fluidos de perfuração base óleo**. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica – CBC/2011, 2011, Porto de Galinhas –PE, 29 de maio a 01 de junho 2011.

Lima, R.C.O., Silva, C.D., Neves, G.A., Lira, H.L. **Desenvolvimento de membranas cerâmicas de baixo custo para tratamento de efluentes**. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica – CBC/2011, 2011, Porto de Galinhas –PE, 29 de maio a 01 de junho 2011.

Silva, C.D., Costa, J.M.R., Lima, R.C.O., Neves, G.A., Ferreira, H.C. **Influence of organofilization process variables in bentonite clays form Cubati-PB.** Eighth International Latin American Conference on Powder Technology – PTECH/2011, Florianópolis – SC, 06 a 09 de novembro de 2011.

Lima, R.C.O., Silva, C.D., Guimarães, I.O., Farias, M.C., Neves, G.A., Lira, H.L. **Development of ultrafiltration tubular ceramic membrande using in their composition granite residue.** Eighth International Latin American Conference on Powder Technology – PTECH/2011, Florianópolis – SC, 06 a 09 de novembro de 2011.

Costa, J.M.R., Silva, C.D., Silva, I.A., Ferreira, H.S., Neves, G.A., Ferreira, H.C. **Bentonite Clay purification of the district if Cubati, PB, Brazil to obtain drilling fluids organoclays.** Eighth International Latin American Conference on Powder Technology – PTECH/2011, Florianópolis – SC, 06 a 09 de novembro de 2011.

Costa, J.M.R., Araújo, J. P., Silva, C.D. Silva, I.A., Neves, G.A., Ferreira, H.C. **Purificação de argilas bentoníticas do município de Cubati, PB, para usos diversos.** 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba – PR, 03 a 06 de junho de 2012.

Silva, C.D. , Lima, R.C.O., Costa, J.M.R., Silva, I.A., Neves, G.A., Ferreira, H.C. **Organofilização de argilas bentoníticas de Cubati-PB, com tensoativos iônicos.** 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba – PR, 03 a 06 de junho de 2012.

Silva, I.A, Cardoso, M.A.F., Figueiredo, J.M.R. Silva, C.D. , Neves, G.A., Ferreira, H.C. **Organofilização de uma argila esmectítica do município de Pedra Lavrada, PB, através de tensoativos não iônicos.** 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba – PR, 03 a 06 de junho de 2012.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao Professor Dr. Heber Carlos Ferreira, pela orientação, dedicação e ensinamentos transmitidos, os quais contribuíram valiosamente para realização deste trabalho.

Aos Professores Dr. Gelmires de Araújo Neves, Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana, Prof. Dr. Francisco Kegenaldo Alves de Sousa, Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira e Prof. Tomaz Jefferson pela atenção, sugestões, informações e revisões críticas do texto.

À Coordenação do Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, na pessoa do Coordenador Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves, pelo apoio e atenção no atendimento sempre que solicitado.

Às amigas do Laboratório de Reciclagem: Amanda, Julliana Marques, Rosa, Mirtys, Isabelle Albuquerque, Illiana, Ivna, Danúbia, Wilma e Juliana Melo.

Principalmente aos meus pais, irmão, minha cunhada e Nena que me acompanharam durante todas as etapas de realização deste trabalho.

A todos os professores, colegas e funcionários que colaboraram de alguma forma para realização deste trabalho.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

RESUMO

Até a década de 60, o Brasil importava toda a argila bentonita utilizada em fluidos de perfuração. Hoje, as jazidas de Boa Vista, PB, tornam o país praticamente autossuficiente em argilas bentoníticas, sendo responsáveis por 88% de toda a produção de bentonita bruta beneficiada do Brasil. No entanto, atualmente, muitas das variedades de Boa Vista, PB, mais nobres encontram-se esgotadas ou começando a escassear. Pesquisas estão sendo feitas nas jazidas de Cubati, PB, e em Pedra Lavrada, PB como sendo uma alternativa ao curto tempo de vida útil das jazidas de Boa Vista. As argilas bentoníticas naturalmente hidrofílicas podem, através de um tratamento com um tensoativo, tornarem-se organofílicas e serem utilizadas com fluidos de perfuração base orgânica. O Brasil atualmente importa esses complexos orgânicos que são de alto custo, portanto busca-se obter um produto nacional de menor custo para a indústria do petróleo. As argilas bentoníticas depois de tratadas com tensoativos são chamadas de argilas organofílicas, e são geralmente obtidas através da adição de um tensoativo iônico cujo cátion substitui na estrutura do argilomineral, o cátion presente disponível que geralmente é o cálcio ou magnésio, constituem-se num insumo necessário à elaboração de fluidos de perfuração base orgânica. A proposta deste trabalho consistiu em realizar um estudo detalhado das variáveis envolvidas, no processo de organofilização da argila bentonítica de Cubati, PB, procurando observar a influência direta do tipo de tensoativo, presença de defloculante sódico, temperatura e velocidade de preparação, tempo de cura entre outros. Os resultados mostraram que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila, que os resultados de organofilização com os tensoativos Praepagem HY® e WB® demonstrados através da difração de raios X, evidenciam que não há uma correlação entre o grau de expansão interplanar e o teor de tensoativo incorporado, que as variáveis de processo não afetaram o processo de organofilização sendo o tipo de tensoativo influente no processo.

Palavras- chave: Variáveis de processo, Argilas organofílicas e Bentonitas.

ABSTRACT

Until 60s, Brazil imported all bentonite clay used in drilling fluids. Today, the deposits in Boa Vista, PB, make the country virtually self-sufficient in bentonite clay, accounting 88% of the total production of crude bentonite benefit of Brazil. However, currently, many of the varieties are sold out and others starting to thin. Therefore research is being done on top of deposits of Cubati, PB and Pedra Lavada, PB as an alternative to future shortages of Boa Vista deposits. The bentonite clay has been used as dispersing agents in the composition of drilling fluids, this bentonite clays naturally hydrophilic can, through treatment with a quaternary ammonium salt, become organophilic and use with oil based drilling fluids. Brazil now imports these expensive complex organics, so we can obtain a product of national least cost to the oil industry. The bentonite clay after treatment with surfactants are called organoclays, and are usually obtained through the addition of a ionic surfactant whose cation replaces the structure of the clay, the cation present available which is usually sodium, constitute a necessary input to preparation of organic-based drilling fluids. The purpose of this work was a detailed study of the variables involved in the organophilization process of bentonite clay Cubati trying to observe the direct influence of type of surfactant, presence of dispersant sodium, temperature and speed of preparation, curing time and others. The process variables studied were: temperature and velocity of preparation, the resting time, curing time and temperature of curing organophilic organophilization. The results showed that the organophilic clays have the potential and process variables do not affect the process, which from the industrial viewpoint it is of great importance since it permits the use of unit operations easier and less costly operation processing industry.

Keywords –Process variables, organoclays and bentonites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da argila bentonítica.....	5
Figura 2: Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica.....	6
Figura 3: Distribuição do consumo de bentonita bruta por uso no Brasil.....	8
Figura 4: Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, R = Radical orgânico, X = halogênio	13
Figura 5: Processo de organofilização.....	15
Figura 6: Orientações de íons alquilamônio entre galerias da argila.....	16
Figura 7: Processo geral, antes e após organofilização	18
Figura 8: Fluxograma do processo de organofilização inicial.....	33
Figura 9: Distribuição granulométrica da argila Cinza Superior	36
Figura 10: Curva de ATD e ATG da argila Cinza Superior	39
Figura 11: Difração de raios X da argila Cinza Superior	40
Figura 12: TG do Praepagem WB.....	41
Figura 13: TG do Praepagem HY.....	42
Figura 14: Difrátogramas da influência do tempo de repouso e do tempo de cura no processo de organofilização.	44
Figura 15: Difrátogramas da influência do tempo de repouso e do tempo de cura no processo de organofilização.	46
Figura 16: Difrátogramas da influência do tempo de repouso e do tempo de cura no processo de organofilização.	47
Figura 17: Difrátogramas da influência do tempo de repouso e do tempo de cura no processo de organofilização.	49
Figura 18: Difrátogramas da influência do tempo de repouso e do tempo de cura no processo de organofilização.	51
Figura 19: Difrátogramas da influência do tempo de repouso e do tempo de cura no processo de organofilização.	52
Figura 20: Difrátogramas da influência do tempo de repouso e do tempo de cura no processo de organofilização.	54
Figura 21: Difrátogramas da influência do tempo de repouso e do tempo de cura no processo de organofilização.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais produtores/fornecedores nacionais de bentonita	10
Tabela 2: Variáveis de processo a serem estudadas	33
Tabela 3: Parâmetros de distribuição granulométrica da amostra de argila natural	36
Tabela 4: Frações da distribuição granulométrica por tamanho de partículas da argila natural.....	37
Tabela 5: Composição química da argila Cinza Superior.....	38
Tabela 6: Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Óleo diesel com tensoativo WB	60
Tabela 7: Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Óleo diesel com tensoativo HY	61
Tabela 8: Média das distâncias interplanares e intensidades da argila Cinza Superior.....	57
Tabela 9: Média e desvio padrão do teor de tensoativo incorporado	59

ABREVIATURAS

® - Marca registrada

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AG – Análise granulométrica por difração de laser

ATD – Análise térmica diferencial

BFSS – Biorremediação no campo de pesquisa do sistema

BUN – Bentonit União Nordeste S.A.

CTC – Capacidade de troca de cátions

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX – Difração de raios X

EDX - Análise química por fluorescência de raios X

EPA – Environmental Protection Agency

GF – Grau de finura

PAH – Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

PR – Perda ao rubro

TG – Análise térmica gravimétrica

UFMG – Universidade Federal de Campina Grande

CS – Cinza Superior

WB – Tensoativo WB®

HY – Tensoativo HY®

D – Defloculante

TA – Temperatura ambiente

US1 – Plataforma de petróleo US1

SUMÁRIO

PUBLICAÇÕES	i
AGRADECIMENTOS.....	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
SUMÁRIO.....	x
CAPÍTULO 1	1
1.0 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS.....	3
1.1.1 Geral.....	3
1.1.2 Específicos	3
CAPÍTULO 2	4
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Bentonitas: conceito, estrutura e propriedades.....	4
2.2 Usos industriais das bentonitas	7
2.3 Mineração de bentonita no Brasil.....	9
2.4 Tensoativos	11
2.4.1 Tensoativos iônicos	13
2.5 Argilas organofílicas: conceitos, estruturas e propriedades.....	14
2.6 Processo de organofilização	17
2.7 Caracterização das argilas organofílicas	19
2.8 Variáveis de processo.....	19
2.9 Usos industriais das argilas organofílicas	21
2.8 Fluidos de perfuração	24
2.8.1. Fluidos de perfuração à base de água.....	25
2.8.2. Fluidos de perfuração à base orgânica.....	25
CAPÍTULO 3.....	28
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 Materiais	28
3.1.1 Argila bentonítica natural	28

3.1.2 Sais quaternários de amônio	28
3.1.3 Meio líquido orgânico dispersante	29
3.1.4 Defloculante.....	29
3.2 Métodos	29
3.2.1 Caracterização.	29
3.2.1.1 Análise granulométrica por difração à laser.....	29
3.2.1.2 Composição química por fluorescência de raios X.....	30
3.2.1.3 Análise térmica diferencial e análise térmica gravimétrica.....	30
3.2.1.3 Difração de raios X.....	31
3.3 Processo de organofilização	31
3.4 Caracterização das argilas organofílicas.....	34
3.4.1 Difração de raios X	34
3.4.2 Teor de tensoativo incorporado.....	35
3.4.3 Inchamento de Foster.....	35
CAPÍTULO 4	36
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1 Caracterização da argila bentonítica natural.....	36
4.1.1 Granulometria por difração à laser.....	36
4.1.2 Composição química por fluorescência de raios X	37
4.1.3 Análise térmica diferencial e termogravimétrica	38
4.1.4 Difração de raios X	40
4.1.4.1 DRX da argila natural	40
4.2 Caracterização dos tensoativos.....	41
4.3.1 Difração de raios X.....	43
4.3.2 Análise do percentual de tensoativo incorporado nas argilas organofílicas obtidas	58
4.3.3 Inchamento de Foster.....	60
CAPÍTULO 5	63
5.0 CONCLUSÕES	63
CAPÍTULO 6	65
6.0 SUGESTÕES.....	65
CAPÍTULO 7	66
7.0 REFERÊNCIAS.....	66

CAPÍTULO 1

1.0 INTRODUÇÃO

Argilas bentoníticas têm sido usadas há muitos anos como agentes dispersos na composição de fluidos de perfuração de poços de petróleo e água, desempenhando diversas funções durante todo o processo. 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 (FERREIRA, 2009).

Em perfurações sensíveis ao contato com a água torna-se necessária a utilização de fluidos de perfuração base óleo. Nestes casos, as argilas bentoníticas não podem ser usadas sem um prévio tratamento orgânico para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas pois, seu estado natural é hidrofílico. Uma vez tratadas, podem ser dispersas em meios orgânicos. Estas argilas depois de tratadas são chamadas de argilas organofílicas e são obtidas através da adição em meio aquoso, de um tensoativo (FERREIRA, 2005).

Por outro lado, até a década de 60, o Brasil importava toda a bentonita utilizada em fluidos de perfuração. Hoje, as jazidas de Boa Vista, PB, tornam o país praticamente autossuficiente em argilas bentoníticas, sendo responsáveis por 88% de toda a produção de bentonita bruta beneficiada do Brasil. Nos primeiros anos de exploração, era possível encontrar argilas de várias tonalidades, com diferentes capacidades de expansão em água e formação de géis tixotrópicos, sendo muitas delas consideradas de excelente qualidade para uso em fluidos de perfuração. No entanto, atualmente, muitas das variedades encontram-se esgotadas e outras começando a rarear, a exemplo da argila denominada localmente por Chocolate, considerada como de boa qualidade para uso em fluidos de perfuração.

Há uma grande quantidade de outras argilas, como as denominadas por Bofe e Verde-lodo, no entanto, essas argilas apresentam propriedades reológicas que limitam seu uso em fluidos de perfuração (SOUSA et al, 2011).

As variedades comerciais utilizadas atualmente apresentam um elevado grau de contaminação por minerais acessórios, o que compromete suas aplicações tecnológicas. Por outro lado, recentemente foram descobertas novas argilas esmectíticas no município de Cubati e Pedra Lavrada, PB, que podem representar uma interessante descoberta tecnológica.

Para a utilização das argilas em processos industriais é importante e indispensável uma identificação completa do tipo de argila e de suas propriedades, estabelecendo combinações de matérias primas e requisitos de beneficiamento mais adequados para se obter propriedades finais desejadas (MENEZES et al, 2009).

Valenzuela (1994), elaborou uma sistemática para o processo de organofilização que é a mais utilizada nacionalmente. Ferreira (2009) estudou diversas variáveis de processo envolvidas na dispersão da argila em água e da subsequente organofilização, dentre elas podemos citar: preparação da dispersão, velocidade de preparação da dispersão, cura da dispersão, presença de defloculante, temperatura da organofilização e seu tempo de cura. Outras variáveis que influenciam na organofilização e que não podem ser classificadas como de processo são: tipo de argila, tipo de tensoativo, etc.

Ferreira (2009), através do seu estudo concluiu que as variáveis não influenciam no processo: a temperatura ambiente é melhor do que a temperatura de 80°C no processo de preparação, a velocidade de 1500rpm é melhor do que a de 17000rpm na preparação, sem tempo de repouso para a argila antes de ser colocado o tensoativo é melhor do que o tempo de 24h, 24h de tempo de cura de organofilização é mais viável do que 96h e temperatura ambiente é a melhor temperatura de cura de organofilização. Essas variáveis, desta forma, simplificam o processo e do ponto de vista industrial aprimoram a operacionalidade e diminuem o custo de processamento industrial.

Este estudo visa utilizar a metodologia de organofilização de Ferreira (2009) utilizando uma bentonita de Cubati, PB, para com isso se avaliar se as variáveis de processo afetam ou não o processo de organofilização. Como descrito detalhadamente a seguir.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Obter uma argila organofílica a partir de uma variedade de esmectítica de Cubati, PB e analisar o efeito das variáveis de processo no processo de organofilização.

1.1.2 Específicos

Os objetivos específicos desta tese foram os seguintes:

- 1) caracterizar física e mineralogicamente a variedade de bentonita disponível no município de Cubati- PB;
- 2) transformar a bentonita em bentonita organofílica;
- 3) avaliar variáveis de processo como a presença de defloculante sódico, temperatura e velocidade de preparação, temperatura e velocidade de cura de organofilização;
- 4) avaliar a compatibilidade dos tensoativos iônicos com o meio dispersor através de uma variante do inchamento de Foster;
- 5) promover o desenvolvimento regional pela ampliação do leque de produtos adequados à industrialização.

CAPÍTULO 2

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Bentonitas: conceito, estrutura e propriedades

O termo bentonita é empregado atualmente para designar argilas cujo argilomineral predominante é a montmorilonita, do grupo esmectita, uma família de argilas com propriedades semelhantes, que, em contato com a água, expandem várias vezes o seu volume (SUMÁRIO MINERAL, 2008). É formada pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água (COELHO, 2009).

Posteriormente, a bentonita passou a ser definida como uma argila esmectítica que tenha ou que nela possam ser desenvolvidas propriedades que as permita ter usos tecnológicos análogos às bentonitas tradicionais estrangeiras ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade, pode ser chamada bentonita, não importando se é ou não originária de cinzas vulcânicas ácidas. Portanto, modernamente, pode-se definir bentonita como sendo uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas especialmente a montmorilonita, não importando qual seja a origem geológica (VALENZUELA DÍAZ, 1999, SOUZA SANTOS, 1992, FERREIRA, 2009).

A bentonita pode ser denominada cálcica ou sódica. Esta última possui uma característica física muito particular: expande várias vezes o seu volume, quando em contato com a água, formando géis tixotrópicos. Alguns cátions provocam uma expansão tão intensa que as camadas dos cristais podem se separar até a sua célula unitária. O sódio provoca a expansão mais notável (COELHO, 2009).

Montmorilonita é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada pela $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. Possui partículas de tamanhos que podem variar de $2\mu m$ a tamanhos bastante pequenos como 0,1

um em diâmetro, com tamanho médio de $0,5\mu\text{m}$ e formato de placas ou lâminas. As folhas apresentam continuidade nas direções dos eixos a e b, e, geralmente, possuem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, o que confere a estrutura laminada (SILVA E FERREIRA, 2008, a).

As argilas bentoníticas são constituídas por lamelas formadas por uma folha octaédrica de Al_2O_3 entre duas folhas tetraédricas de SiO_2 , nas posições octaédricas os cátions podem ser Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , e na camada tetraédrica pode ocorrer substituições isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} , como ilustrado na Figura 1 (MARTINS et al, 2007).

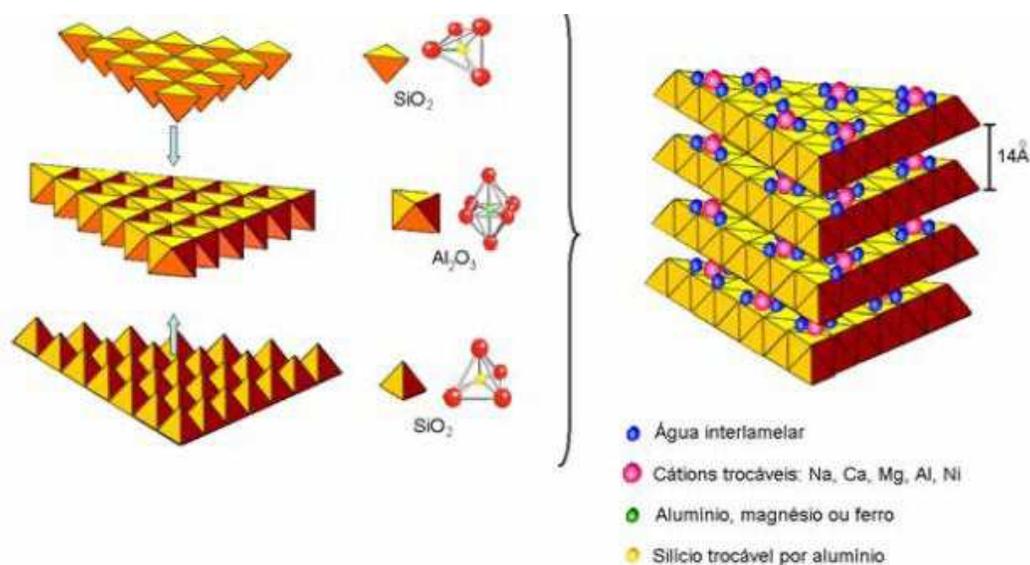


Figura 1: Estrutura da argila bentonítica.

Fonte: Martins et al, 2007

Quando as lamelas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, que são então separadas umas das outras. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. Se o cátion é o sódio, o inchamento pode progredir desde $9,8\text{Å}$, quando a argila é exposta ao ar, e a um máximo de $40,0\text{Å}$, quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido. No caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por

interações elétricas e de massa (Figura 2). A diferença no inchamento das montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas e seja então adsorvida. Esta diferença está representada na Figura 2 (LUMUS E AZAR, 1986).

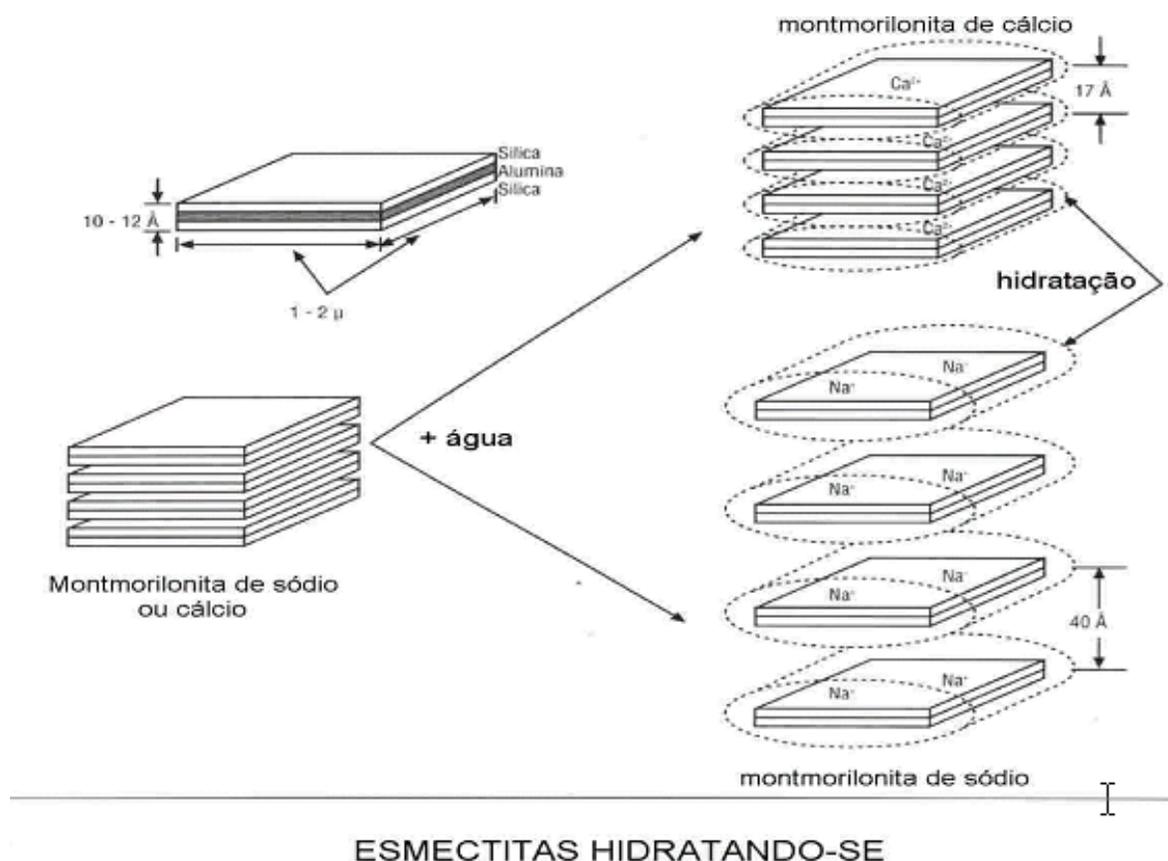


Figura 2: Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica.

Fonte: Lumus e Azar, 1986.

As bentonitas apresentam como principais propriedades as pequenas dimensões dos cristais, elevada capacidade de troca de cátions desses argilominerais e, a facilidade do aumento da distância interplanar basal d_{001} ,

fazendo com que ocorra uma facilidade de intercalação. As argilas esmectíticas, bentoníticas ou montmoriloníticas possuem mais usos industriais que todos os outros tipos de argilas industriais reunidos, sendo um material extremamente versátil e de perfil adequado para obtenção de produtos ou insumos de elevado valor agregado (SILVA E FERREIRA, 2008, b).

2.2 Usos industriais das bentonitas

Silva e Ferreira (2008,b), relatam 138 usos das argilas bentonitas, entre eles: fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, ação anti-dermatosa na indústria cosmética, agentes decorantes e clarificantes, aditivo antissedimentante para tintas, agentes de filtração, bactericida, agente de cosméticos, cerâmica branca, ceras industriais, aglomerante na preparação na areia de moldagem, graxas, cargas para polímeros e elastômeros, papel, fluidos de preparação base água, construção civil, esmaltes, fluidos de preparação base óleo, obtenção de argilas organofílicas, sabões, sabonetes, detergentes, extração de minerais, etc. No entanto, várias dessas aplicações só são melhoradas após a modificação superficial das argilas. No Brasil, dados preliminares sobre o consumo de bentonita bruta, apresentaram a seguinte distribuição: pelotização (45,2%); extração de petróleo e gás (22%); fabricação de filtros (10,5%); fundição (7,2%); construção civil (4,8%); cosméticos (3,8%); tintas, esmaltes e vernizes (1,8%), cerâmica branca (0,5%), outros não especificados (4,2%), conforme verificado na Figura 3 (COELHO,2009).

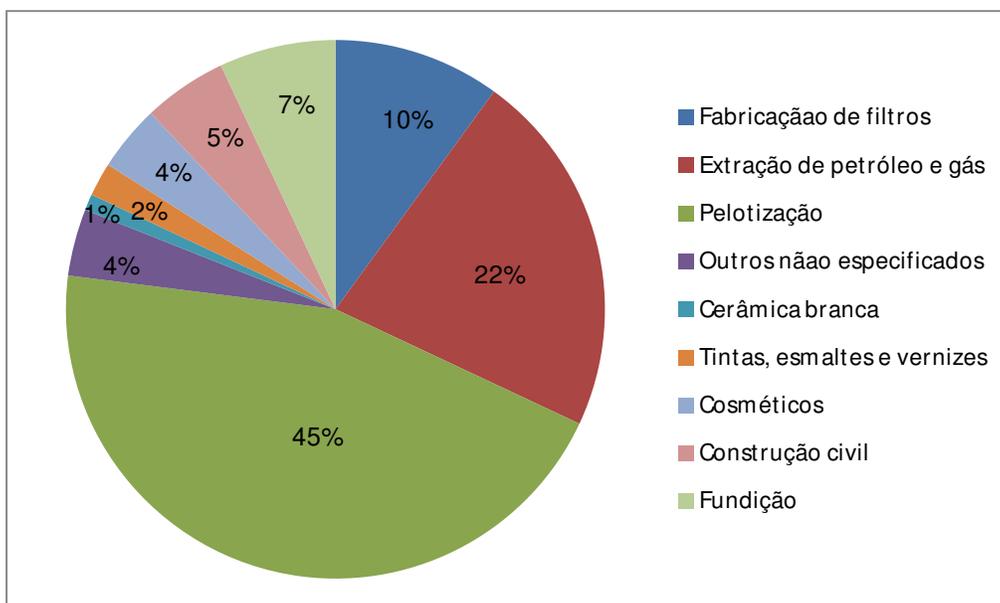


Figura 3: Distribuição do consumo de bentonita bruta por uso no Brasil.

Fonte: COELHO, 2009

As bentonitas têm sido utilizadas nos últimos anos como cargas para a preparação de nanocompósitos poliméricos por apresentar como argilomineral predominante a montmorilonita. A troca iônica dos cátions entre as camadas por cátions orgânicos, particularmente íons alquilamônio, permite a modificação das superfícies, diminuindo a energia superficial e aumentando o espaçamento intercamada para intercalação do polímero. Tendo em vista as propriedades apresentadas pelos nanocompósitos e as excelentes propriedades do PET, estudos têm sido realizados com o objetivo de desenvolver novas aplicações para este polímero e melhorar ainda mais as suas propriedades com a introdução de baixos percentuais em massa de argila (LEITE et al, 2006).

Em perfurações simples e pouco profundas um fluido constituído de água e argila bentonítica é adequado e em situações de difícil perfuração e/ou grandes profundidades é necessário um fluido mais elaborado, com introdução de um ou vários aditivos. O desenvolvimento de um fluido mais elaborado depende das propriedades finais desejadas. Sendo assim, nos fluidos hidroargilosos são utilizadas argilas bentoníticas sódicas com a finalidade de aumentar a viscosidade

do meio e formar o reboco, camada de baixa permeabilidade formada na parede do poço para impedir as perdas por filtração (NASCIMENTO et al, 2010).

2.3 Mineração de bentonita no Brasil

As reservas mundiais de bentonita são abundantes e, por isso, sua estimativa não vem sendo publicada pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS). As reservas lavráveis nacionais são de 31.388 x 10³t. Em termos de participação nas reservas, o estado do Paraná concentra 48,2% do total, o estado da Paraíba 24,5%, São Paulo 17,9% e a Bahia 9,4%. A bentonita, por ser utilizada como um mineral industrial, tem sua dinâmica de demanda/oferta profundamente afetada pelo desempenho econômico dos setores produtivos que a utilizam como insumo e, conseqüentemente, dependendo desempenho econômico dos países consumidores. A produção mundial de bentonita em 2010 aumentou em 8,87%. Esse aumento revela uma recuperação dos setores consumidores dessa substância em relação à crise iniciada em 2008, que causou diminuição no consumo e na produção no ano de 2009 (DNPM, 2011).

A produção de bentonita bruta no Brasil em 2010 aumentou sensivelmente, alcançando um patamar de 531.696t. Isso representa um aumento de produção de 101,2% em comparação com o ano anterior. Logo, percebe-se claramente a recuperação dos produtores de bentonita, além de indicativo do aumento de dinamismo dos compradores, que são essencialmente nacionais. Do total produzido, a Paraíba produziu 79,34%, a Bahia 15,12% e São Paulo 4,69%. Na produção beneficiada, a bentonita moída seca correspondeu a 34.804t, o que representou um aumento de 20,76% em relação a 2009 e a bentonita ativada a 291.623t, 54,21%, no mesmo período. A distribuição geográfica da produção de bentonita moída seca deu-se da seguinte forma: São Paulo com 87,% do total e Paraná com 13,0%. Quanto à bentonita ativada, a Paraíba produziu 78% de toda a produção nacional e a Bahia, 22% (DNPM, 2011).

O parque produtivo nacional de bentonita é composto por 14 empresas, sendo que 83% se encontram no estado da Paraíba. Os outros estados são: São

Paulo, Paraná e Bahia. A maior produtora é a Bentonit União Nordeste com 98,7 % da produção nacional. Ver Tabela 1 a seguir os principais produtores/fornecedores nacionais (COELHO,2009).

Tabela 1: Principais produtores/fornecedores nacionais de bentonita

Principais produtores/fornecedores nacionais
Algra Indústria e Comércio de Argila Ltda
Argos Extração e Beneficiamento de Minerais Ltda
BENTONISA Bentonita do Nordeste S/A
Bentonit Uniao Nordeste S/A
Bentonita do Paraná Mineração Ltda
Colorminas-Colorifico e Mineração S/A
Companhia Brasileira de Bentonita – CBB
DOLOMIL Dolomita Minerios Ltda.
DRESCON S/A
EBM - Empresa Beneficiadora de Minérios Ltda.
Laporte do Brasil
MIBRA Mineros Ltda.
MPL – Mineracao Pedra Lavrada Ltda.
NERCON
Quartzolit Weber
Schumacher Insumos

Fonte: COELHO (2009)

O aumento do consumo de bentonita e as poucas reservas conhecidas e de má qualidade não conseguem alimentar o mercado, forçando assim um grande aumento de produtos importados, principalmente da Argentina. A exaustão das principais minas do estado da Paraíba vem evidenciando a necessidade de pesquisa mineral para descobrir novas jazidas com a finalidade de abastecer este mercado interno, que cada vez possui mais empresas siderúrgicas e empresas de perfuração de poços (COELHO, 2009).

O desaparecimento das variedades de argilas de melhor qualidade e o crescente consumo de argilas para aplicação em fluidos de perfuração vem sendo uma grande motivação para o desenvolvimento de pesquisas visando aumentar o uso das argilas de "má qualidade" para fluidos de perfuração e otimizar a

utilização das que apresentam melhores características reológicas. Resultados obtidos em pesquisas realizadas anteriormente visando otimizar composições de argilas (misturas de argilas) para fluidos base água evidenciaram que a adequada formulação de composições possibilita aumentar a quantidade de argilas ditas de "má qualidade", otimizando o uso das mais nobres em fluidos de perfuração base água, ao mesmo tempo que se obtém fluidos com propriedades reológicas que atendem os requisitos para uso em fluidos de perfuração para poços de petróleo. Ainda nesse sentido, estudos, também utilizando as argilas de Boa Vista PB, evidenciaram que a purificação das argilas permite obter argilas organofílicas com maior inchamento em óleo, mesmo quando da utilização das argilas de "má qualidade" para uso em fluidos de perfuração (SOUSA et al, 2011 E CAMPOS et al, 2007)

No entanto, a purificação pode encarecer o custo da matéria-prima e ampliar significativamente o tempo de processamento do material. Diante do exposto, observa-se a necessidade da ampliação dos estudos de síntese de argilas organofílicas a partir das bentonitas de Boa Vista, visando utilizar e otimizar o uso das argilas de menor qualidade, disponíveis em maior quantidade nas jazidas, como as argilas de Cubati e de Pedra Lavrada PB, para utilização em fluidos de perfuração base orgânica (SOUSA, 2011 E CAMPOS, 2007)

2.4 Tensoativos

A modificação da superfície de minerais 2:1, por exemplo, montmorilonita de sódio (MMT), por compostos orgânicos tem sido exaustivamente estudada desde os anos 40. Chamados organo-montmorillonitas são encontrados em uma ampla variedade de aplicações industriais e científicas que vão desde agentes reológicos de controle em tintas, graxas e tintas para o tratamento de fluxos de resíduos contaminados (NAVEAU et al, 2011).

Tensoativos são importantes na química analítica devido, principalmente, à sua capacidade em modificar algumas propriedades reacionais com consequente melhoria em sensibilidade e/ou seletividade analítica. As principais características do uso de tensoativos estão relacionadas à formação de ambientes organizados, também conhecidos como ambientes micelares. Os tensoativos são frequentemente empregados para modificar o meio reacional permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e, em alguns casos, a estereoquímica destas dependendo da natureza da reação, do tipo de reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc) e do tipo e forma (catiônica, aniônica, etc) da micela (MANIASSO, 2001).

O uso de tensoativos tem sido considerado na indústria do petróleo na recuperação avançada de petróleo. Os dois principais mecanismos induzidos por tensoativos para recuperação avançada de petróleo são redução da tensão interfacial e alteração da molhabilidade. Produzir tensões interfaciais ultra baixas é um dos mais importantes mecanismos para recuperação de óleo com respeito ao influxo de tensoativos. Tensões interfaciais relacionadas à recuperação avançada de petróleo dependem de várias variáveis, que vêm sendo extensivamente estudadas, dentre elas pesos moleculares de tensoativos, concentrações de tensoativos, eletrólitos, e álcalis (SANTOS et al, 2007).

Os problemas iniciais relacionados ao uso de tensoativos nos mais diferentes produtos eram relativos ao emprego de compostos não biodegradáveis, os quais proporcionavam sérios problemas de contaminação ao meio ambiente. Para solucionar estes inconvenientes, novos tensoativos biodegradáveis denominados “produtos verdes” foram desenvolvidos (tensoativos não-iônicos). Um tensoativo típico possui a estrutura R-X, onde R é uma cadeia de hidrocarboneto variando de 8 –18 átomos (normalmente linear) e X é o grupo cabeça, polar (ou iônico). Dependendo de X, os tensoativos podem ser classificados como não-iônicos, catiônicos, aniônicos e anfóteros (MANIASSO, 2001).

2.4.1 Tensoativos iônicos

Um tensoativo iônico possui, em geral, a fórmula $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em princípio, X pode ser N, P, S, As, Te, Sb, Bi e os halogênios (SANTOS et al, 2007). Os principais representantes desta classe são os sais quaternários de amônio.

Esses sais representam o estado final na aquilação do nitrogênio das aminas, onde quatro grupos orgânicos se encontram covalentemente ligados ao átomo de nitrogênio e a carga positiva deste átomo é neutralizada por um anion, geralmente um halogênio, conforme ilustrado na Figura 4.

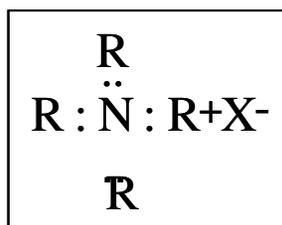


Figura 4: Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, R = Radical orgânico, X = halogênio

Fonte: Paiva et al, 2008

Os tensoativos iônicos, carboxilatos de ácidos graxos, além de apresentarem em geral os maiores fatores de recuperação, são bastante atrativos do ponto de vista econômico, podendo ser obtidos através da saponificação de óleos vegetais. O Brasil apresenta grandes vantagens para produção de oleaginosas, pois apresenta geografia favorável, situa-se em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais (SANTOS et al, 2007).

Associada à disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para produção dessas sementes. Além disso, a produção de oleaginosas em lavouras familiares torna-se uma alternativa importante para a erradicação da miséria no país. Outra grande vantagem dos tensoativos produzidos a partir de óleos vegetais é que não possuem cadeia

carbônica ramificada nem grupo aromático acoplado. Os compostos que apresentam essas características tornam-se resistentes à biodegradação, pois a ramificação forma pontos de impedimento da oxidação e reduz os elétrons disponíveis para a ação das desidrogenases específicas. Outra grande vantagem dos ácidos carboxílicos é a sua estabilidade térmica, podendo suportar altas temperaturas (SANTOS et al, 2007).

2.5 Argilas organofílicas: conceitos, estruturas e propriedades

Argilas organofílicas são argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas em suas superfícies externas. As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 1920, após a introdução da técnica de DRX em 1913. A intercalação de espécies orgânicas em esmectitas é um modo de se construir conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas únicas que são controladas por interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede (PAIVA et al, 2008).

Bentonitas organofílicas são argilas que podem ser sintetizadas a partir de bentonita sódica, que é altamente hidrofílica e, pela adição de tensoativos iônicos (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas. Nestas dispersões aquosas as partículas da argila encontram-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos que irão torná-las organofílicas. Nestas dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio da bentonita, passando-a de hidrofílica para organofílica. Após a troca catiônica, as argilas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos e têm um caráter organofílico bastante elevado. O tipo de bentonita sódica, o tipo de tensoativo e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir os solventes orgânicos nos quais as argilas irão inchar (BARBOSA et al, 2006). Um esquema desse processo está descrito na Figura 5.

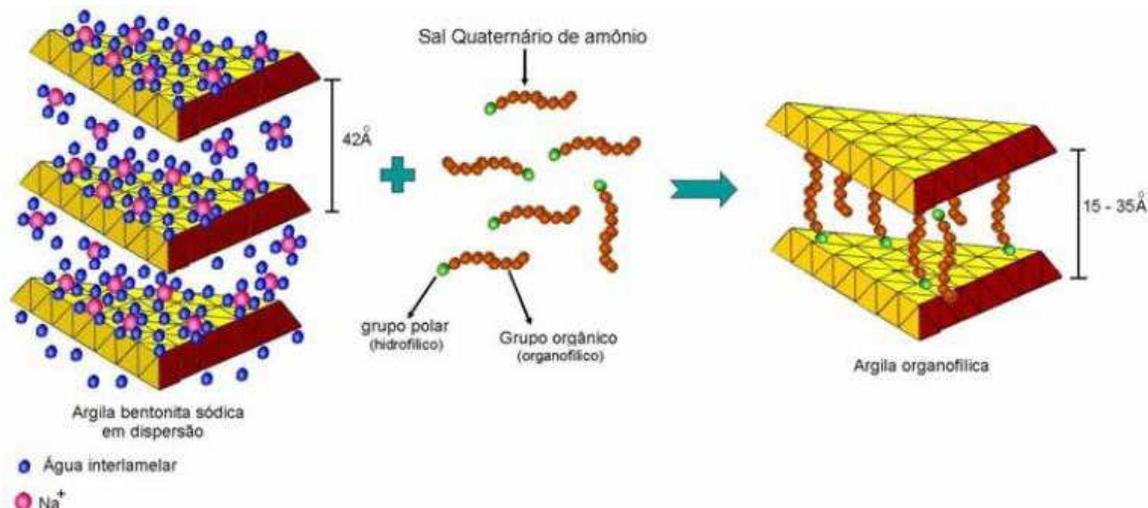


Figura 5: Processo de organofilização.

Fonte: Martins et al, 2007

Já Ferreira (2009) concluiu que a presença do defloculante, estudada apenas na amostra Chocolate, com o objetivo de favorecer a hidratação e delaminação das partículas de argila influenciando diretamente na viscosidade do sistema, não favoreceu o processo de organofilização, prejudicando a cinética e a difusividade do processo de troca catiônica, sendo possível afirmar que sua ausência favorece este processo e que o tensoativo orgânico foi capaz de realizar substituição de qualquer cátion existente nas camadas de argila e não apenas o sódio. Na UFCG temos até uma patente referente a isso (PI0901329-6 A2).

A inserção de moléculas orgânicas nas esmectitas faz com que ocorra expansão entre os planos d_{001} da argila e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica e, com isso, proporciona diversas possibilidades de aplicações para as argilas (PAIVA et al, 2008).

Dependendo da densidade de carga da argila e do íon surfactante, diferentes arranjos podem ser obtidos na estrutura da argila organofílica. Os íons de alquilamônio podem ter orientação paralela à superfície das camadas de argila como monocamada ou bicamada, ou dependendo da densidade de empacotamento os íons podem ficar em posições pseudo-tricamada ou ainda, ficar inclinados como estrutura parafínica, podendo ser monocamada ou

bicamada, conforme ilustrado na Figura 5. As orientações dos íons de alquilamônio em argilas organofílicas foram inicialmente deduzidas por medidas de DRX e infravermelho (PAIVA et al, 2008).

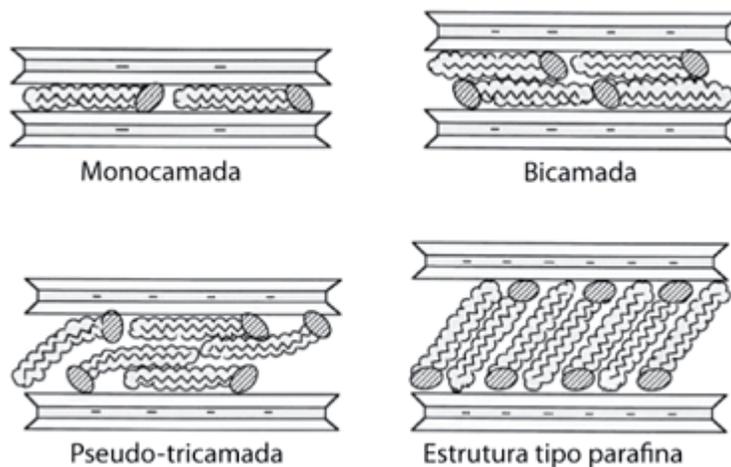


Figura 6: Orientações de íons alquilamônio entre galerias da argila.

Fonte: Paiva et al, 2008.

Com relação às propriedades das argilas organofílicas, elas têm a capacidade de inchar e dispersar em solventes orgânicos, e têm sido amplamente utilizadas em uma gama de aplicações, tais como espessamento e gelificação de tintas, lubrificantes e cosméticos, como material de filtro para purificação de água e como adsorventes na prevenção da poluição e recuperação ambiental (DELBEM et al,2010).

Uma grande fonte de argilas esmectíticas é encontrada no território brasileiro oferecendo oportunidade para o desenvolvimento de argilas organofílicas no Brasil. A maioria das obras de uso de argilas organofílicas tem origem norte-americana, japonesa e chinesa. Portanto, é de grande interesse para o estudo da organofilização de argilas brasileiras a sua resistência à temperatura. Do nosso conhecimento, um estudo sistemático sobre a estabilidade térmica de argilas organofílicas brasileiras nunca foi relatado na literatura (DELBEM et al, 2010).

2.6 Processo de organofilização

Diversas rotas podem ser empregadas na modificação de argilas. Essas técnicas incluem: troca de íons por íons de sais quaternários de amônio, adsorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, grafitação de compostos orgânicos, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intra-partícula, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação de argilas minerais esmectíticas e tratamentos físicos como liofilização, ultrassom e plasma (PAIVA et al, 2008).

A síntese de bentonitas organofílicas ou montmorilonitas propriamente ditas é geralmente feita com a técnica de troca de íons. Nesta técnica é feita a modificação superficial da argila bentonita com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila, geralmente Na^+ que é mais facilmente trocável por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais em solução aquosa. A quantidade de intercalante ligada à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila. A técnica de troca de íons consiste basicamente em dispersar a argila em água quente, adicionar o sal quaternário de amônio previamente dissolvido e manter em agitação sob determinado período, lavar para retirar o excesso de sal que não reagiu, filtrar, secar e desagregar o material obtido. Não existem condições de processamento definidas para preparação das argilas organofílicas (PAIVA et al, 2008).

Outra rota utilizada na preparação de argilas organofílicas é a técnica de intercalação íon-dipolo, técnica que começou a ser utilizada pela empresa Nanocor na década de 1990. Consiste em afixar moléculas orgânicas com grupos polares aos cátions interlamelares (trocáveis) onde as espécies negativas interagem com as cargas positivas dos cátions, formando estruturas em que são presentes regiões rígidas em torno de cada cátion, em um processo em que geralmente não se utiliza água ou outro solvente. A adsorção de moléculas polares também pode ocorrer por pontes de hidrogênio formadas com os átomos de oxigênio das camadas de silicato (PAIVA et al, 2008).

Não existem condições de processamento definidas para preparação das argilas organofílicas. Vários procedimentos de preparação de argilas organofílicas em escala de laboratório são descritos nas referências. Nas Universidades de São Paulo e Federal de Campina Grande vêm sendo realizadas, regularmente, pesquisas sobre bentonitas organofílicas e suas aplicações, utilizando bentonitas de Boa Vista, Campina Grande (Paraíba), Franca (São Paulo), da Argentina e dos EUA (COELHO et al, 2007). Na Figura 7 temos um fluxograma do processo de organofilização.

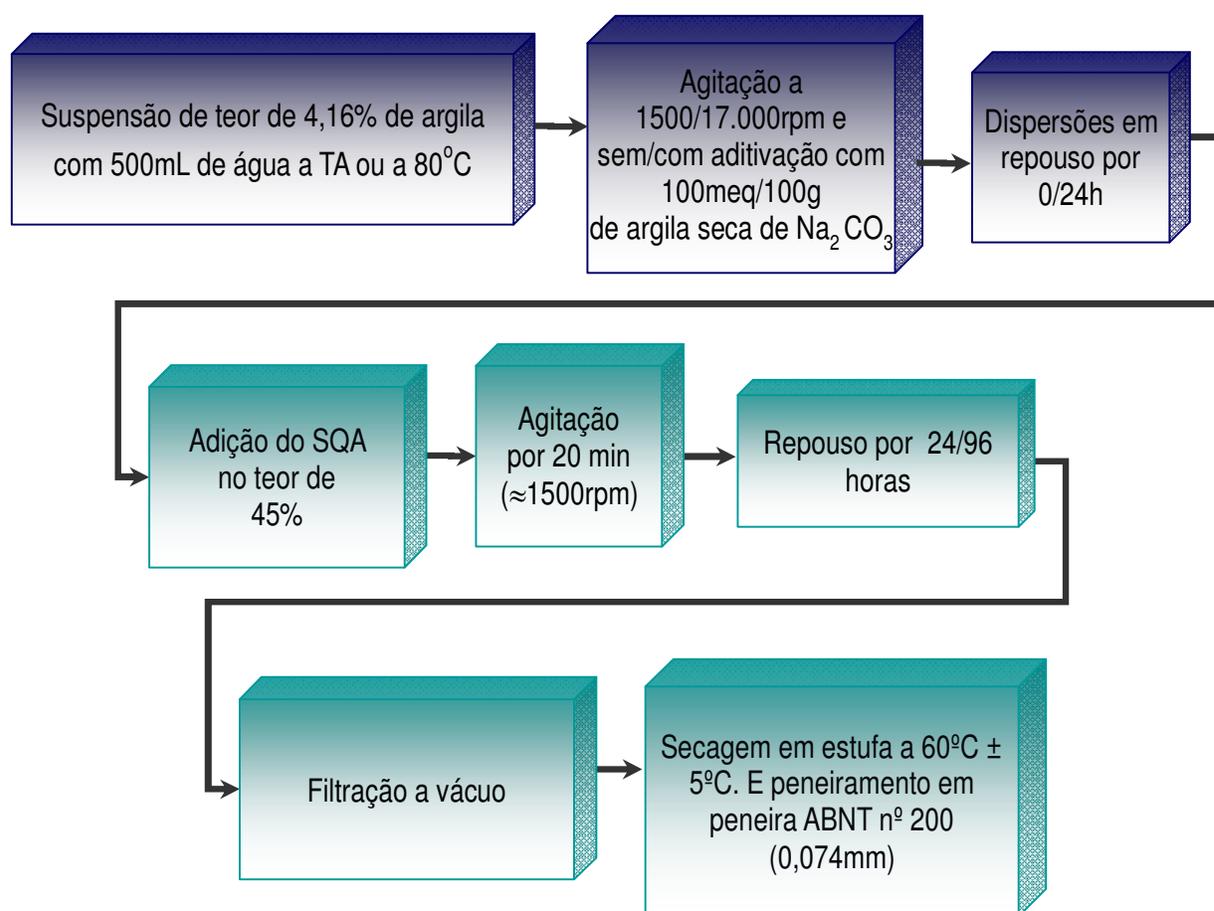


Figura 7: Processo de organofilização

2.7 Caracterização das argilas organofílicas

A efetiva intercalação dos sais quaternários de amônio entre as camadas dos argilominerais pode ser acompanhada por DRX dos materiais organofílicos, observando-se o aumento da distância interplanar basal d_{001} , que passa de valores geralmente situados entre 1,2 e 1,6 nm (dependendo da umidade da amostra) para valores situados geralmente entre 2,0 e 4,0nm (CAVALCANTI et al, 2009). A distância d_{001} depende da quantidade e da organização das moléculas do tensoativo intercalado. Quando da expansão do d_{001} determinada por DRX, tem-se um procedimento qualitativo pois, a variação de d_{001} depende da quantidade de tensoativo intercalado e da disposição das moléculas do tensoativo.

A caracterização das argilas organofílicas pode ser feita por DRX e análise termogravimétrica, ela utiliza dois dados: d_{001} e o segundo dado é a intensidade. O dado de DRX é qualitativo pois, os valores de d_{001} e intensidade dependem de duas variáveis: a quantidade de tensoativo intercalado na galeria e a organização das moléculas na galeria.

A caracterização por análise termogravimétrica é quantitativa pois, informa a quantidade de tensoativo presente na galeria.

Nos tensoativos não-iônicos tem-se um fenômeno de adsorção em todas as partículas do argilomineral. Nos tensoativos iônicos ocorre um fenômeno de troca de cátions e fundamentalmente na galeria (FERREIRA, 2009).

2.8 Variáveis de processo

As variáveis de processo são um conjunto de operações unitárias relacionadas a um processo produtivo através de causa e efeito, destinadas a produzir bens ou insumos destinados ao consumo. As variáveis de processo são cuidadosamente definidas tendo em vista a finalidade do produto obtido, sendo de fundamental importância os aspectos econômicos de forma que os produtos ou bens obtidos possam se posicionar no mercado de forma competitiva, dentro do binômio já indicado “qualidade e preço”.

Em trabalho anterior de Ferreira (2009), verificou-se que as variáveis de processo pouco interferem no processo de organofilização havendo, portanto, a possibilidade do uso de condições de processamento tecnicamente mais simples e conseqüentemente de menor custo. Resultando em um produto similar e de menor custo produtivo e com melhores condições de concorrer no mercado consumidor. Este estudo foi conduzido com um número restrito de amostras e necessita-se ampliá-lo de forma a verificar se as conclusões iniciais podem ser estendidas a novos jazimentos, com os já mencionados de Cubati, PB.

O processo de organofilização é composto de várias etapas que nem sempre garantem a obtenção de argilas organofílicas de boa qualidade, sendo importante destacar as variáveis de processo bem como a escolha das matérias-primas a serem utilizadas. Foi feito um estudo detalhado das variáveis envolvidas no processo de dispersão das argilas bentoníticas (velocidade de agitação; tempo e temperatura de cura), e também no processo de organofilização (tempo e temperatura de cura) procurando relacionar os ensaios de DRX e análise termogravimétrica com a eficiência do processo de organofilização, bem como, observar a influência de outras variáveis envolvidas diretamente no processo de organofilização (tipo de argila; tipo de tensoativo e presença de defloculante sódico). Observou-se que as variáveis de processo tanto envolvidas na dispersão das argilas quanto na organofilização, do ponto de vista da caracterização, não tiveram grande influência na intensidade e nem na posição dos deslocamentos dos picos referentes à distância interplanar basal provocados pela incorporação do tensoativo às argilas bentoníticas sendo influentes o tipo de argila e tensoativo (FERREIRA et al, 2009).

Em recente trabalho, Ferreira (2009) aprimorou a sistemática elaborada por Valenzuela (1994) e Foster (1953) para controle da organofilização de bentonitas visando seu uso em fluidos de perfuração base orgânica do tipo diesel, éster e parafina. Esta sistemática usou uma variante do tradicional inchamento de Foster possibilitando determinar a compatibilidade das argilas organofílicas com os meios dispersantes acoplados ao uso da DRX para, através da expansão interplanar basal, maximizar a adição dos sais quaternários de amônio, aprimorando assim o

processo de organofilização. O tratamento de organofilização da bentonita apresentou resultados satisfatórios e que atendem às especificações para viscosidade aparente exigidas pela Petrobras para aplicação em fluidos de perfuração base orgânica (SOUSA, 2008).

A incorporação de um silicato em camadas hidrofílico, em uma matriz polimérica orgânica, que frequentemente é hidrofóbica, resulta na obtenção de um compósito convencional. Para que um nanocompósito seja preparado, a argila geralmente é modificada por surfactantes catiônicos como sais quaternários de amônio antes de ser incorporada à matriz polimérica. Isto porque, desta forma, a superfície da argila torna-se hidrofóbica e, portanto, mais compatível com a maioria das matrizes poliméricas. Considerando que o caráter hidrofóbico da argila modificada organicamente depende de fatores como o tipo de argila, tipo e quantidade de composto orgânico (tensoativo) e da tecnologia de organofilização é que Araújo (2008) avaliou a influência da quantidade total de água usada na modificação da bentonita por troca iônica com um surfactante orgânico e na morfologia de nanocompósito PP-g-MA/bentonita.

Araújo et al (2008) estudou três distintas quantidades de água empregadas (250, 500 e 800 ml), mas a maior hidrofobicidade e, provavelmente, a maior desordem estrutural foi apresentada pela argila preparada na presença de maior quantidade de água(800 ml). O estudo também mostrou que a quantidade de água empregada na preparação da argila organofílica afetou o estado de dispersão da argila ANO na matriz de PP-g-MA. A formação de nanocompósito com alto grau de intercalação e/ou esfoliação das camadas de ANO na matriz dePP-g-MA só foi possível quando a argila organofílica preparada na presença de grande quantidade de água (800 ml).

2.9 Usos industriais das argilas organofílicas

A modificação superficial de argilas bentonitas é uma área que tem recebido bastante atenção porque permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações. O principal foco de

modificação de argilas vem sendo direcionado à ciência dos materiais, cujo objetivo é a obtenção de bentonitas organofílicas para aplicação em nanocompósitos poliméricos, adsorventes e fluidos de perfuração base orgânica (SILVA e FERREIRA, 2008, a). As argilas esmectíticas, bentoníticas ou montmoriloníticas possuem mais usos industriais que todos os outros tipos de argilas industriais reunidas, sendo um material extremamente versátil e de perfil adequado para obtenção de produtos ou insumos de elevado valor agregado. Silva (2008) cita em seu trabalho uma tabela relatando 138 aplicações das argilas bentonitas, dentre eles: absorvente higiênico para animais domésticos, ação anti-dermatosa na indústria cosmética, aditivo antissedimentante para tintas, aditivo para concreto, aglomerante na preparação da areia de moldagem, aditivos funcionais (tixotrópicos) para tintas, adsorvente de água, adsorvente de óleo, agente catalítico de craqueamento, agente ligante, agente plastificante, entre outros.

Outra utilização bastante comum dessas argilas é para a obtenção de nanocompósitos poliméricos, onde são utilizadas esmectitas, principalmente a montmorilonita. Normalmente, a fim de usar a argila em nanocompósitos esmectíticos, os cátions metálicos são substituídos por tensoativos iônicos ou outros heteroátomos de sais orgânicos. O método utilizado para troca de cátions metálicos por outros produtos orgânicos tem uma forte influência sobre a estrutura das argilas organofílicas resultantes. A utilização de argilas esmectíticas, diferentes cátions orgânicos, os níveis de adsorção e as quantidades de sais são, os principais parâmetros que controlam a obtenção das propriedades das argilas organofílicas diferentes durante a preparação de nanocompósitos poliméricos de argila contendo intercalação (DELBEM et al, 2010).

Submetendo as bentonitas a tratamentos químicos, podem-se desenvolver diversas potencialidades. Áreas contaminadas por compostos orgânicos são de grande preocupação em termos de controle ambiental, vários tipos de materiais absorventes têm sido estudados para remediar essas áreas. Dentre estes materiais argilas organofílicas obtidas a partir de esmectíticas e tensoativos iônicos representam um material promissor. Áreas contaminadas por produtos

petroquímicos representam um problema comum e ambiental grave. Segundo a EPA (Environmental Protection Agency), banco de dados - BFSS, Biorremediação no campo de pesquisa do sistema, produtos petroquímicos são responsáveis por 65% de contaminação das águas subterrâneas da US1. Fugas de reservatórios subterrâneos de combustíveis ou superficiais ocorrem devido a falhas de tubo ou corrosão (PEREIRA et al, 2005).

O uso das argilas organofílicas tem-se revelado altamente eficiente na remoção de contaminantes orgânicos e pode ser usado, por exemplo, para tratar os solos e as águas contaminadas, os reservatórios de resíduos, tratar os resíduos industriais e de óleo e combustível derramados. Estas fugas de combustível podem causar poluição ambiental, contaminação das águas subterrâneas, doenças e problemas de segurança, uma vez que pode atingir galerias pluviais e esgotos sanitários (PEREIRA et al, 2005).

As argilas organofílicas podem ser utilizadas como materiais adsorventes, pois exibem alta capacidade de remover contaminantes hidrofóbicos de soluções aquosas e por isso são agentes promissores no controle ambiental e na redução de lixiviação, fotodegradação e volatilização de herbicidas, além da alta área específica que apresentam. Também são muito utilizadas como adsorventes para remoção de p-nitrofenol e p-clorofenol. Estes compostos fenólicos são largamente usados na indústria farmacêutica, petroquímica e outros processos de manufatura química. Devido a efeitos nocivos, efluentes contaminados com compostos fenólicos devem ser tratados antes de serem descartados. Processos secundários de tratamento biológico são comumente empregados para efluentes domésticos e industriais, mas não podem tratar de maneira eficiente efluentes contendo alta concentração de compostos fenólicos. Um considerável aumento na eficiência de adsorção de fenol com o uso de uma montmorilonita modificada com brometo de hexadecil trimetil amônio foi observado. Foi verificada a adsorção de fenol por uma argila organofílica e observado que as interações entre adsorvato-adsorvente (fenol-argila organofílica) são mais favoráveis a altas concentrações de fenol por promover adsorção de mais moléculas (PAIVA et al, 2008).

Outras aplicações encontradas são agentes de controle reológico, para preparação de lacas termo-resistentes, no espessamento de tintas, adesivos, em massas de moldagem, em vernizes refratários, produtos farmacêuticos, cosméticos, componentes tixotrópicos em fluidos à base de óleo para perfuração de poços de petróleo, etc. (PAIVA et al, 2008).

2.8 Fluidos de perfuração

Os fluidos de perfuração são fluidos que circulam no poço durante as operações de perfuração de forma a viabilizarem o processo. São composições de diferentes componentes sólidos, líquidos e produtos químicos, utilizados em perfurações de poços, em que cada um dos componentes é adicionado para acrescentar aos fluidos determinadas propriedades físico-químicas e reológicas que devem ser cuidadosamente controladas de forma a garantir o bom desempenho desses fluidos durante a perfuração em funções como: limpar o fundo do poço dos cascalhos gerados pelo corte da broca e transportá-los para a superfície, exercer pressão hidrostática sobre as formações evitando o influxo de fluidos indesejáveis para dentro do poço, estabilizar as paredes do poço, resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e a broca, etc. (MARTINS et al,2007).

Os fluidos de perfuração consistem em uma fase líquida contínua, tratada quimicamente de forma a adequar suas propriedades às operações de perfuração. Suas propriedades principais são massa específica, viscosidade, homogeneidade, reatividade, filtrado e salinidade (SOUSA, 2010). É impossível a perfuração rotativa sem um fluido de circulação, o que o torna um dos elementos mais importantes na operação de perfuração (AMORIM, 2003).

Tradicionalmente, os fluidos de perfuração são classificados de acordo com o seu constituinte principal em: fluidos à base de gás, fluidos à base de óleo e fluidos à base de água. Os fluidos à base de gás são constituídos de um fluxo de ar ou gás natural injetado no poço a alta velocidade. Os fluidos à base de óleo são aqueles cuja fase líquida contínua é constituída por óleo, enquanto que nos fluidos à base de água, a fase contínua é constituída por água (AMORIM, 2003).

2.8.1. Fluidos de perfuração à base de água

Os fluidos à base de água ou aquosos, como são conhecidos, são definidos de acordo com a natureza da água e os aditivos químicos empregados no seu preparo. Dentre os fluidos aquosos, destacam-se os hidroargilosos e os levemente tratados, recomendados para perfuração de camadas rochosas superficiais compostas, na maioria das vezes, de sedimentos inconsolidados. Contudo, podem e são empregados em perfurações mais profundas, a exemplo de camadas rochosas compostas por arenitos de granulometria média a grossa com intercalações de folhelhos e argilitos (MEDEIROS et al, 2008).

Nos fluidos hidroargilosos são tradicionalmente utilizadas argilas bentoníticas sódicas com a finalidade de aumentar a viscosidade do meio e formar o reboco, camada de baixa permeabilidade formada na parede do poço para impedir as perdas por filtração, enquanto que nos fluidos levemente tratados, utilizam-se polímeros viscosificantes e redutores de filtrado, podendo estes serem empregados em conjunto com as argilas bentoníticas. A composição do fluido depende, portanto, das exigências particulares de cada perfuração. Segundo Lummus e Azar (1986), em perfurações simples e pouco profundas um fluido constituído de água e argila bentonítica é adequado e em situações de difícil perfuração e/ou grandes profundidades é necessário um fluido mais elaborado, com introdução de um ou vários aditivos.

2.8.2. Fluidos de perfuração à base orgânica

Os fluidos de perfuração base óleo foram desenvolvidos para perfurações de formações constituídas de rochas ativas, bem como em perfurações sob condições de altas temperaturas e pressões, em poços profundos e direcionais, muito frequentes em exploração *offshore*. Há 21 patentes depositadas no Brasil protegendo o uso de argilas organofílicas para a formulação de fluidos de

perfuração base óleo (NETO, 2009). A Universidade Federal de Campina Grande possui uma patente depositada (PI0901329-6 A2, 2011).

Nas décadas de 70 e 80, se usavam, predominantemente, os fluidos à base de óleo. Devido à alta concentração salina em sua fase aquosa, esses fluidos eram capazes de prevenir o transporte osmótico de água para dentro do folhelho, capeando a parede do poço com uma fina camada de óleo, que atua como membrana semipermeável, no entanto, em virtude da alta toxicidade associada à elevada concentração de aromáticos e à sua não-biodegradabilidade, conjuntamente com o crescente rigor da legislação ambiental, o uso desses fluidos tem sido muito restrito, sendo ainda usado em situações especiais. Se comparados com os fluidos à base de água os à base de óleo são mais caros e possuem efeitos ambientais negativos (SOUSA, 2010).

Em substituição ao óleo diesel, inicialmente por questões de toxicidade e segurança e para minimizar riscos de incêndio, são estudados os fluidos de médio conteúdo aromático, formados principalmente por ésteres desenvolvidos a partir do refino do óleo cru com processo de destilação ainda mais controlado para reduzir as concentrações totais de hidrocarbonetos aromáticos. As parafinas sintéticas são normalmente utilizadas para produção de fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. Os óleos minerais altamente processados possuem propriedades das parafinas sintéticas (MARTINS et al, 2007).

2.9. Análise Crítica

Analisando todas as etapas da presente pesquisa, concluiu-se que um ponto forte deste trabalho é o uso pioneiro das argilas provenientes do município de Cubati, PB no processo de organofilização, visto que o Brasil apresenta uma carência deste tipo de argila e, embora as jazidas localizadas na Paraíba apresentem potenciais para este fim, ainda são pouco estudadas, e as que já se conhecem como o caso das argilas de Boa Vista-PB, estão se tornando cada vez mais escassas. Este estudo destacou-se ainda pelo uso de 45% da parte ativa da

matéria ativa, abrindo espaço para que novas pesquisas fossem testadas em outras porcentagens.

De acordo com as variáveis de processo, o principal foco deste trabalho, um conjunto de operações unitárias foram relacionadas a um processo produtivo através de causa e efeito, destinadas a produzir bens ou insumos destinados ao consumo. As variáveis de processo foram cuidadosamente definidas tendo em vista a finalidade do produto obtido, sendo de fundamental importância os aspectos econômicos, de forma que os produtos ou bens obtidos possam se posicionar no mercado de forma competitiva, dentro do binômio já indicado “qualidade e preço”. A distância d_{001} depende da quantidade e da organização das moléculas do tensoativo intercalado.

Em resumo, pode-se concluir que, esta pesquisa contribui para a expansão do estudo em organofilização, proporcionando um novo campo de pesquisa referente a novas jazidas na Paraíba.

CAPÍTULO 3

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

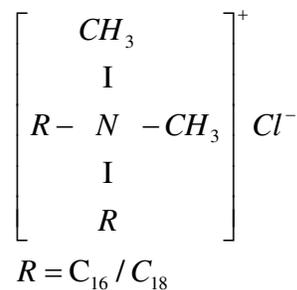
3.1 Materiais

3.1.1 Argila bentonítica natural

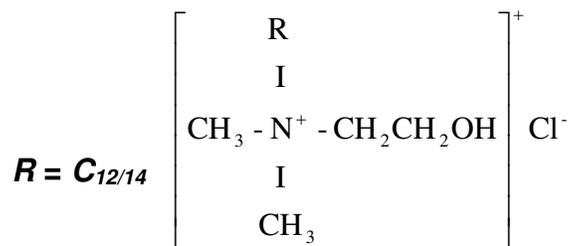
Argila cinza superior – argila natural, policatiônica, proveniente da Fazenda Campos Novos, localizada no município de Cubati PB.

3.1.2 Sais quaternários de amônio

- Praepagem WB® (cloreto de diestearil dimetil amônio), com 75% de matéria ativa.



- Praepagem HY® (cloreto de alquil hidroxietil dimetil amônio) com 40% de matéria ativa.



provenientes da empresa fabricante CLARIANT, localizada São Paulo, SP.

3.1.3 Meio líquido orgânico dispersante

Utilizou-se como meio líquido orgânico dispersante o óleo diesel fornecidos por postos de gasolina da região de Campina Grande.

3.1.4 Defloculante

Utilizou-se como defloculante o carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3). Fornecido pela fabricante Cinética.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização

3.2.1.1 Análise granulométrica por difração à laser

Pelo método da granulometria, as partículas são dispersas num fluido em movimento causando descontinuidades no fluxo do fluido, que são detectadas por uma luz incidente e correlacionada com o tamanho das partículas. Ao atingir uma quantidade de partículas, a luz incidente sofre uma interação segundo quatro diferentes fenômenos (refração, reflexão e absorção) (PAPINI & LEAL NETO, 2006) formando um invólucro tridimensional de luz. O formato e o tamanho deste invólucro são afetados pelo índice de refração relativo da partícula no meio dispersante, pelo comprimento de onda da luz, e pelo tamanho e formato da partícula. Detectores estrategicamente posicionados medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada. O sinal dos detectores é então convertido para a distribuição de tamanho de partículas através de algoritmos matemáticos (PAPINI & LEAL NETO, 2006).

O método da análise granulométrica por difração à laser (AG) consiste na dispersão das partículas do material em fase líquida utilizando um processo de medida óptica. Neste método é feita uma relação entre a difração do laser e a concentração e tamanho das partículas (SOUSA, 2008). Para realização deste ensaio, passou-se as argilas bentoníticas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm), em seguida, dispersou-se em 250mL de água destilada em um agitador Hamilton

Beach N5000 por 20min, logo após, 15mL foram separados, 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.

3.2.1.2 Composição química por fluorescência de raios X

O espectrômetro por EDX determina, semi-quantitativamente, os elementos presentes na forma de óxidos em uma determinada amostra, através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos raios X fluorescentes emitidos por cada um dos elementos químicos presentes na amostra. Depois de secas, as amostras foram passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e submetidas a análise química por EDX no equipamento EDX-720 Shimadzu.

A técnica de EDX baseia-se no princípio de que a absorção de raios X pelo material provoca a ionização interna dos átomos, gerando uma radiação característica conhecida como “fluorescência”. Nesta análise são obtidos os óxidos presentes (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Ti_2O , entre outros).

3.2.1.3 Análise térmica diferencial e análise térmica gravimétrica

As análises termogravimétrica (TG) termodiferencial (ATD) são úteis em processos de produção cerâmica para indicar as faixas de temperaturas onde ocorrem as perdas de massas e as temperaturas em que ocorrem transformações endo e exotérmicas. As argilas bentoníticas e as argilas organofílicas foram peneiradas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e posteriormente analisadas através de um sistema de Análises Térmicas do equipamento TA60H Shimadzu, com razão de aquecimento $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$ e range de temperatura ambiente a 1000°C . O padrão utilizado na ATD foi óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado e o gás, foi o gás atmosférico.

3.2.1.3 Difração de raios X

Através do difratograma pode-se determinar os parâmetros da célula unitária e os pontos de simetria e fazer também uma análise quantitativa das fases presentes no material estudado, auxiliando na identificação das substâncias presentes. Quanto a uma correta avaliação das posições dos picos num DRX é possível fazer uma identificação qualitativa das substâncias presentes no material em análise.

As formas e larguras dos picos num DRX podem caracterizar as tensões as quais a amostra foi submetida, ou seja, se o material sofreu deformações como compressão, tração e torção, e também fazer uma identificação dos defeitos presentes no material em análise. A intensidade dos picos, após o processo de organofilização, vai depender de duas variáveis: quantidade de tensoativo intercalado e dispersão das moléculas na distância interplanar basal.

O aparecimento de populações com diferentes espaçamentos basais para diferentes quantidades de sal intercalado deve-se, provavelmente, a água adsorvida entre as galerias de argilas parcialmente organofílicas proporcionando a separação das camadas da argila e surgimento de novos picos. Assim, se cátions em grandes quantidades (superiores à CTC) são utilizados no tratamento de organofilização, o processo de lavagem remove os cátions em excesso.

Peneirou-se as argilas bentoníticas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e prensou-se manualmente em porta amostra de Al para análise por DRX, a análise foi feita com range de 2° a 60° em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. K α /Cu.

Todos os ensaios foram realizados no Laboratório da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

3.3 Processo de organofilização

As amostras de argila Cinza Superior foram recebidas na forma bruta, em seguida colocadas em estufa para retirada do excesso de água. Como

precisávamos de uma quantidade grande, na faixa de 25kg, as amostras tiveram de ser moídas em moinho giratório, em seguida colocadas novamente na estufa pois, como a argila é hidrofílica ele absorve água facilmente. Novamente secas começou-se o processo de peneiramento em peneira ABNT n°200 (0,0074mm).

Seguida esta etapa começou-se o processo de organofilização em si seguindo a metodologia de Ferreira (2009), a suspensão no teor de 4,16% de argila seca foi adicionado a 500mL de água deionizada a temperatura ambiente (TA) ou a 80°C. Como uma variável a ser estudada foi a presença ou não de defloculante fizemos a ativação da bentonita, originalmente cálcica com Na₂CO₃, para depois organofilizar. O processo de organofilização iniciou-se com a dispersão pronta (argila + água com/sem Na₂CO₃ - defloculante), na temperatura ambiente ou a 80°C. A emulsão foi agitada a 1500/17000rpm e deixada em repouso por 0/24h. Em seguida, o tensoativo iônico foi adicionado com o teor de 45% de matéria ativa para os dois tensoativos. A agitação foi mantida por 20min. Após a agitação estudou-se a influência do tempo de cura da organofilização (24h e 96h) e da temperatura de cura (TA e 60°C) e em seguida a argila já organofílica foi submetida à filtração a vácuo, e secou-se a torta em estufa a 60°C ± 5°C por aproximadamente 48h. Com a amostra filtrada e seca fez-se novamente o peneiramento em peneira ABNT n°200 (0,0074mm), para com isso se fazer a caracterização do material organofilizado.

O tempo e a temperatura de cura do processo de organofilização tiveram novamente influência na cinética da reação de troca catiônica realizada agora entre o cátion Na⁺ e o cátion da molécula orgânica, proveniente do tensoativo iônico (SILVA E FERREIRA, 2008, a). A metodologia inicial utilizada seguiu o fluxograma descrito a seguir (Figura 8):

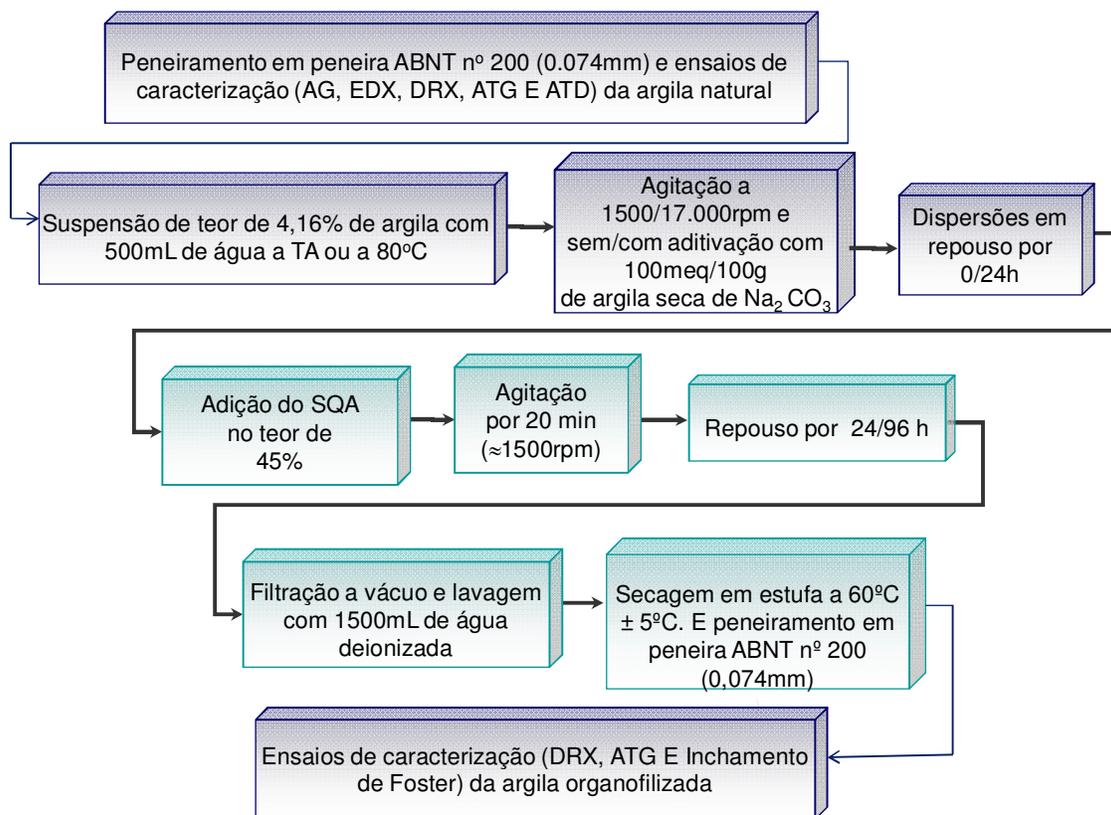


Figura 8: Fluxograma do processo de organofilização

Dentro deste fluxograma, de acordo com a Tabela 2, as variáveis de processo estudadas foram:

Tabela 2: Variáveis de processo a serem estudadas

Argila	Velocidade de agitação da dispersão (rpm)	Temperatura de preparação da dispersão	Tempo de repouso da dispersão	Teor de tensoativo	Tipo de tensoativo	Temperatura de cura de organofilização	Tempo de cura de organofilização	Presença de defloculante
Cinza Superior	1500	TA*	0h	45%	WB	60°C	24h	CD**
	17000	80°C	24h	45%	HY	TA	96h	SD***

* temperatura ambiente **com defloculante e ***sem defloculante.

- ✓ temperatura de preparação, temperatura ambiente (TA e 80°C). A temperatura da água antes da adição da argila, tem importância fundamentada devido a influência do calor. A hidratação das argilas ocorre de maneira mais rápida que em temperatura ambiente, permitindo obtenção de um comportamento reológico adequado em menor tempo: na temperatura de 80°C a água age como catalisadora do sistema, ou seja, acelera a reação;
- ✓ velocidade de preparação, (1500rpm e 17000rpm); velocidade do agitador durante os 20min necessários para que a argila se disperse na água, que tem influência na quantidade de energia disponível para agitar o sistema, promover a hidratação da argila e destruir os aglomerados já existentes e os novos formados pela presença da água;
- ✓ tempo de repouso, (0h e 24h); tempo que a dispersão permanece em repouso antes da organofilização, que pode influenciar na cinética da reação da troca catiônica e no tempo necessário para completa hidratação da argila para as demais amostras;
- ✓ tempo de cura de organofilização (24 e 96h); tempo em que a dispersão já organofilizada é deixada em repouso para em seguida, ser filtrada;
- ✓ temperatura de cura de organofilização (TA e 60°C); temperatura em que a dispersão já organofilizada é deixada em repouso para ,em seguida, ser filtrada;
- ✓ e após a filtração a dispersão foi deixada em estufa para secagem e posterior peneiramento.

3.4 Caracterização das argilas organofilicas

3.4.1 Difração de raios X

Peneirou-se as argilas bentoníticas organofilizadas em peneira ABNT n° 200 (0,074mm) e prensou-se manualmente em porta amostra de Al para análise por DRX, a análise foi feita com range de 1,5° a 10° em equipamento XRD 6000 da Shimadzu com radiação K α /Cu.

Todos os ensaios foram realizados no Laboratório da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

3.4.2 Teor de tensoativo incorporado

Estudou-se através da análise termogravimétrica o comportamento dos tensoativos em estudo. De acordo com a análise termogravimétrica dos tensoativos WB e HY observamos as faixas de temperaturas de volatilização de líquidos e de decomposição dos sais em estudo. O conhecimento das decomposições é importante para possíveis adequações dos sais às temperaturas de uso dos fluidos de perfuração.

Com o conhecimento da faixa de temperatura de decomposição dos sais, podemos utilizar suas respectivas perdas de massa para com esses dados se fazer o cálculo de teor de tensoativo incorporado.

3.4.3 Inchamento de Foster

Os testes de inchamento de Foster foram realizados segundo indicações de (VALENZUELA DIAZ, 1994, FOSTER, 1953). As medidas do inchamento de Foster foram realizadas em óleo diesel comercial. Em uma proveta, foi adicionado lentamente argila bentonita organofílica ao dispersante a ser estudado. O sistema foi deixado em repouso por 24h e então foi efetuada a leitura do inchamento “sem agitação”. Depois a dispersão foi mecanicamente agitada sendo, em seguida, o sistema novamente deixado em repouso por mais 24h e então efetuada a leitura do inchamento “com agitação”. Valores iguais ou inferiores a 2mL/g foram considerados como “não inchamento”; acima de 2 e abaixo de 6mL/g como “inchamento baixo”; de 6 a 8mL/g como “inchamento médio” e acima de 8mL/g como “inchamento alto”.

Este método mostra a compatibilidade do meio estudado com as argilas organofílicas obtidas com os diversos sais quaternários de amônio.

CAPÍTULO 4

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para o desenvolvimento deste projeto.

4.1 Caracterização da argila bentonítica natural

4.1.1 Granulometria por difração à laser

A Tabela 3 e a Figura 9 apresentam os resultados da AG da argila.

Tabela 3: Parâmetros de distribuição granulométrica da amostra de argila natural

Amostra	Diâmetro médio (µm)	Diâmetro a 50% (µm)	Diâmetro a 90% (µm)	Massa acumulada (%) – diâmetro abaixo de 2 µm
Cinza Superior	7,87	5,00	19,28	15,90

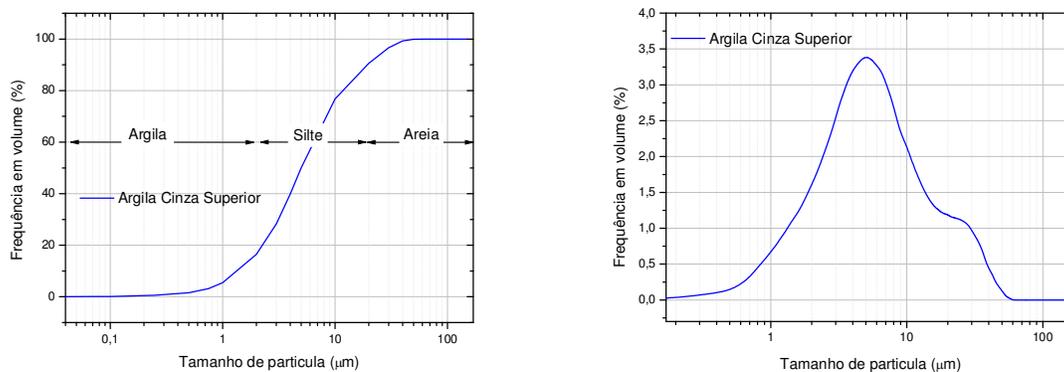


Figura 9: Distribuição granulométrica da argila Cinza Superior

Silva, C.D Análise das variáveis no processo de organofilização de uma argila bentonítica de Cubati, PB

Tabela 4: Frações da distribuição granulométrica por tamanho de partículas da argila natural

Amostras	Argila (%) ($x < 2\mu\text{m}$)	Silte (%) ($2\mu\text{m} < x < 20\mu\text{m}$)	Areia (%) ($x > 20\mu\text{m}$)
Cinza Superior	15,90	71,93	12,17

X = Fração acumulada

Na Tabela 3, estão apresentados os valores dos tamanhos de partículas, por difração à laser da argila Cinza Superior natural. Através da AG da amostra Cinza Superior (Tabela 3 e Figura 9), observou-se que o diâmetro médio das partículas é de $7,87\mu\text{m}$, apresentando cerca de 15,90% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$, que corresponde à fração argila, 71,93% correspondente ao teor de silte, diâmetro a 50% de $5,00\mu\text{m}$ e 90% de $19,28\mu\text{m}$ e maior concentração de partículas entre 4 e $10\mu\text{m}$.

Uma análise dos resultados evidenciou que a amostra estudada apresentou distribuição de tamanhos de partículas com valores próximos e com presença de finos e grande quantidade de partículas de tamanho superiores a $10\mu\text{m}$, presentes mesmo após a dispersão.

A argila estudada apresentou distribuição granulométrica similar às análises de argilas bentoníticas de estudos anteriores (CAMPOS, 2007).

4.1.2 Composição química por fluorescência de raios X

Na Tabela 5, estão apresentadas as composições químicas por fluorescência de raios X (EDX) da amostra de argila bentonítica natural Cinza Superior.

Tabela 5: Composição química da argila Cinza Superior

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO	CaO	K ₂ O	Outros óxidos	PR (%)
Cinza Superior	59,83	29,21	4,08	0,81	0,89	0,81	0,35	10,47

PR= Perda ao Rubro (dado obtido da TG)

Analisando os valores contidos na Tabela 5, verificou-se que a amostra apresentou teor de SiO₂ de 59,83% e Al₂O₃ de 29,21%, Fe₂O₃ de 4,08%. Esses teores (no caso da argila natural) são provavelmente dos argilominerais do grupo da esmectita, ou seja, montmorilonita ou membro da série isomórfica nontronitabedelita, segundo dados de SOUZA SANTOS (1989).

O teor TiO foi de 0,81%, enquanto que o teor de óxido de cálcio (CaO), foi de 0,89% na argila Cinza Superior.

A amostra apresentou teor de K₂O de 0,81%. A presença do potássio pode interferir no comportamento reológico de argilas bentoníticas caso o processo de secagem das amostras seja realizado a temperaturas superiores a 60°C. Quando isto ocorre, parte da água interlamelar é expulsa e a argila pode adquirir a estrutura cristalina próxima à da mica muscovita. Sob esta condição, a penetração de água entre as camadas fica dificultada, não sendo possível a dispersão da argila em água (SOUZA SANTOS, 1989). Contudo, a secagem das amostras foi controlada e realizada a temperatura de aproximadamente 60°C, de forma a evitar problemas de rehidratação.

A argila estudada apresentou composição química similar às análises de argilas bentoníticas de estudos anteriores (CAMPOS, 2007).

4.1.3 Análise térmica diferencial e termogravimétrica

A Figura 10 apresentou a curva de ATD e TG da argila bentonítica Cinza Superior.

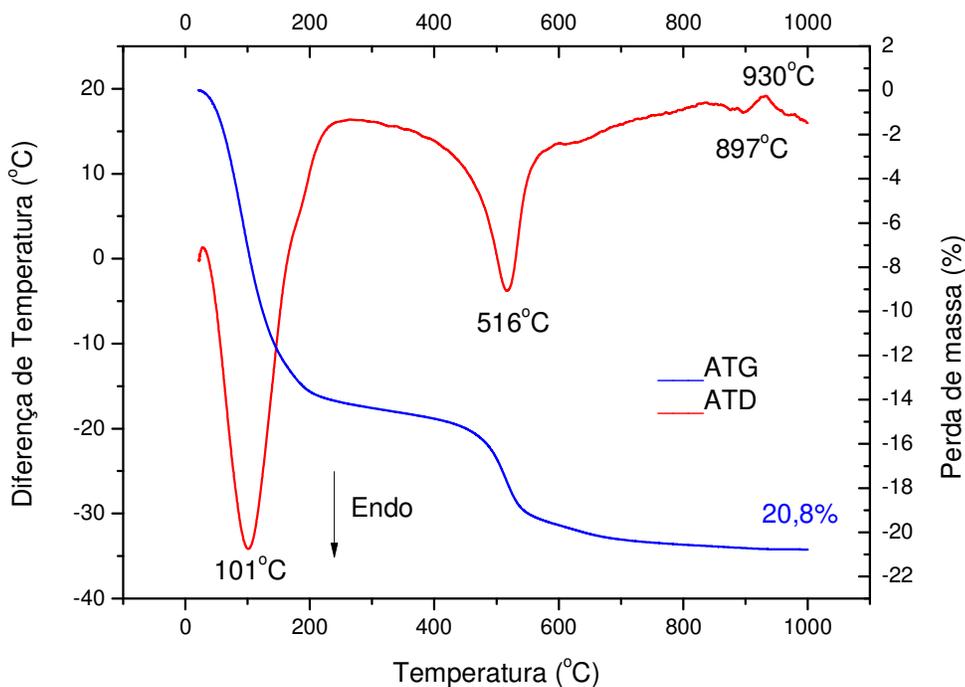


Figura 10: Curva de ATD e ATG da argila Cinza Superior

Analisando a curva de ATD da argila Cinza Superior, Figura 10, foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico entre 27°C e 180°C característico da presença de água livre e adsorvida; pico exotérmico entre 180°C e 454°C indicando a decomposição de matéria orgânica, pico endotérmico entre 454°C e 580°C característico da presença de hidroxilas; pico endotérmico entre 832°C e 913°C característica da destruição do retículo cristalino e pico exotérmica entre 913°C e 962°C característico da nucleação da mulita com liberação do quartzo β .

Através da curva termogravimétrica da argila cinza superior, podem-se observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 180°C, perda de massa correspondente à perda de água livre e coordenada; 180°C e 454°C característicos da decomposição da matéria orgânica, enquanto que no intervalo de 454°C e 580°C a perda de massa correspondente à perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Cinza superior 20,8%.

A argila estudada apresentou comportamento térmicos similares às análises de argilas bentoníticas de estudos anteriores (CAMPOS, 2007).

4.1.4 Difração de raios X

4.1.4.1 DRX da argila natural

Na Figura 11, está apresentado o difratograma da amostra de argila bentonítica natural Cinza Superior:

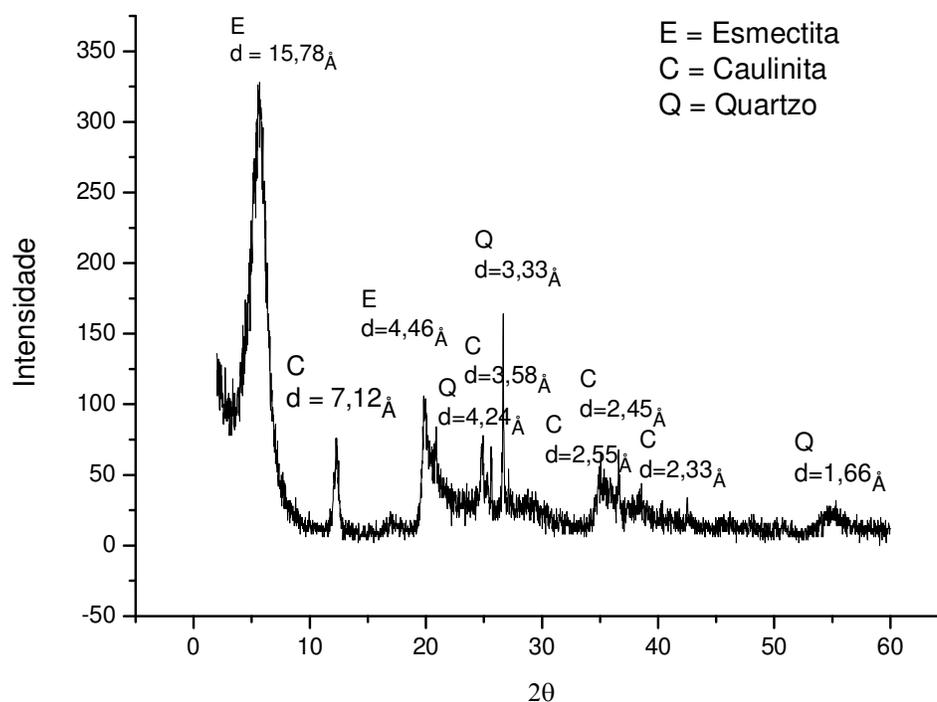


Figura 11: Difração de raios X da argila Cinza Superior

Analisando-se o difratograma da Figura 11, observou-se presença de esmectita com distância interplanar basal de 15,78 Å e 4,46 Å, presença do argilomineral caulinita, caracterizado pelas distâncias interplanares de 7,12Å, 3,58Å, 2,45Å e 2,33Å, presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 4,24Å e 1,66Å.

De maneira global verificou-se que as argilas possuem difratogramas típicos das argilas bentoníticas (SOUZA SANTOS, 1992; AMORIM, 2003; CAMPOS, 2007).

4.2 Caracterização dos tensoativos

As Figuras 12 e 13 apresentam os resultados de termogravimetria dos tensoativos.

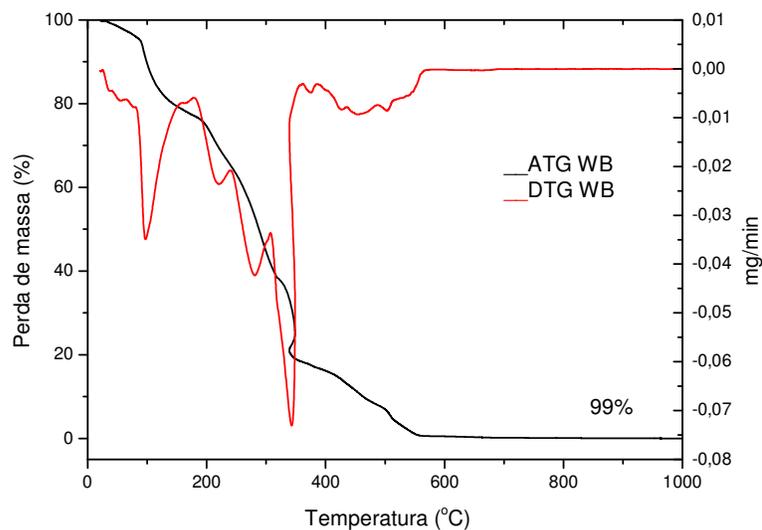


Figura 12: TG do Praepagem WB

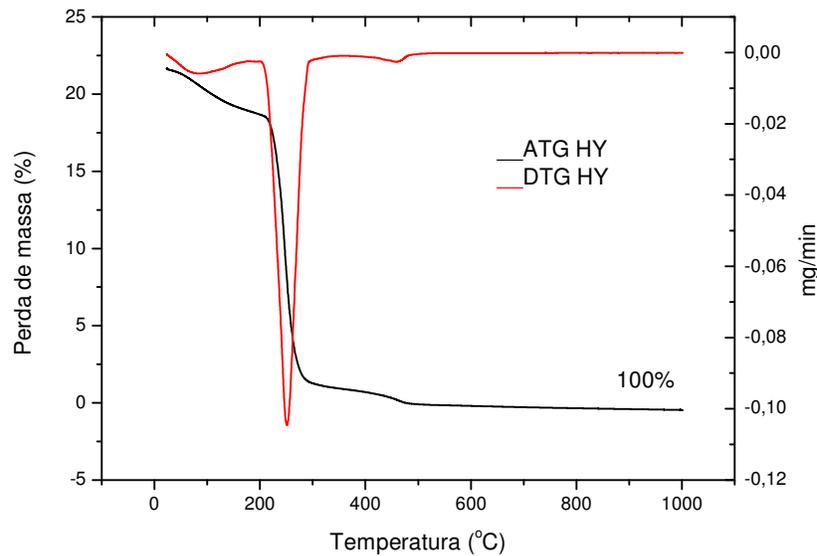


Figura 13: TG do Praepagem HY

Os resultados de TG indicam as possíveis temperaturas de volatilização de líquidos e de decomposição dos sais em estudo. O conhecimento das decomposições é importante para possíveis adequações dos sais as temperaturas de uso dos fluidos de perfuração.

Para o Praepagem WB (Figura 12) observou-se entre 23°C e 160°C perda de solvente, provavelmente água, entre 160°C e 400°C ocorre decomposição da estrutura orgânica, com perda total de massa de 99%.

Analisando a Figura 13 para o Praepagem HY, observou-se entre 30°C e 200°C perda de solvente, provavelmente água, entre 200°C e 300°C ocorre decomposição da estrutura orgânica.

Com os resultados foi observado as faixas de decomposição dos sais em estudo (200°C – 600°C para o WB e 200°C – 400°C para o HY) e com estes dados calcular o teor de tensoativo incorporado nas argilas após o processo de organofilização.

4.3 Caracterização da Cinza Superior organofilizada

4.3.1 Difração de raios X

A Figura 14 apresenta os resultados da influência do tempo de repouso (0/24h) e do tempo de cura (24/96h) no processo de organofilização para dispersões da argila Cinza Superior, com defloculante (CD), preparadas à temperatura ambiente (TA) nas velocidades de 1500rpm (a,b) e 17000rpm (c,d). O tensoativo utilizado no processo de organofilização foi o WB.

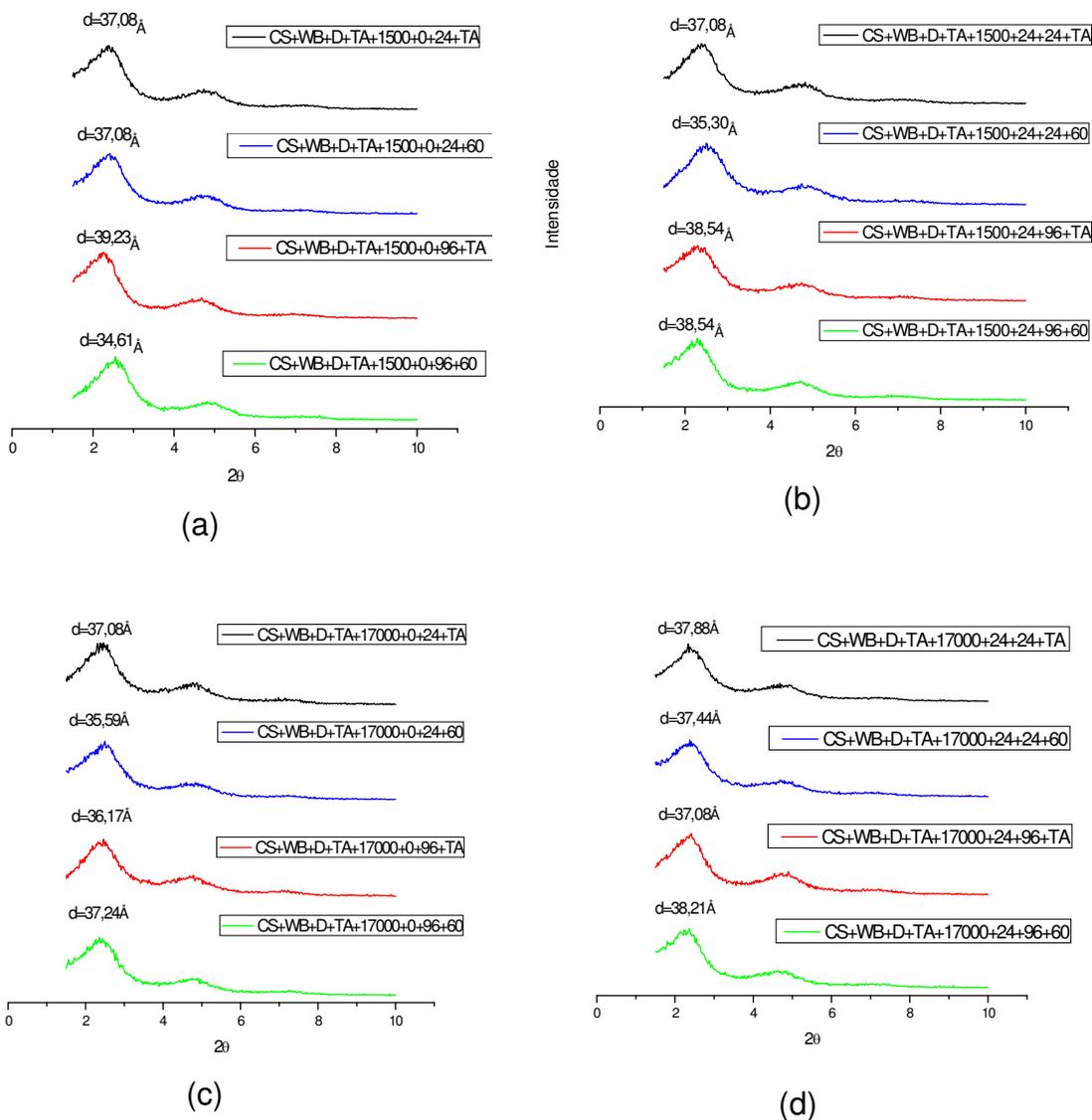


Figura 14: Difratomogramas da influência do tempo de repouso e do tempo de cura no processo de organofilização.

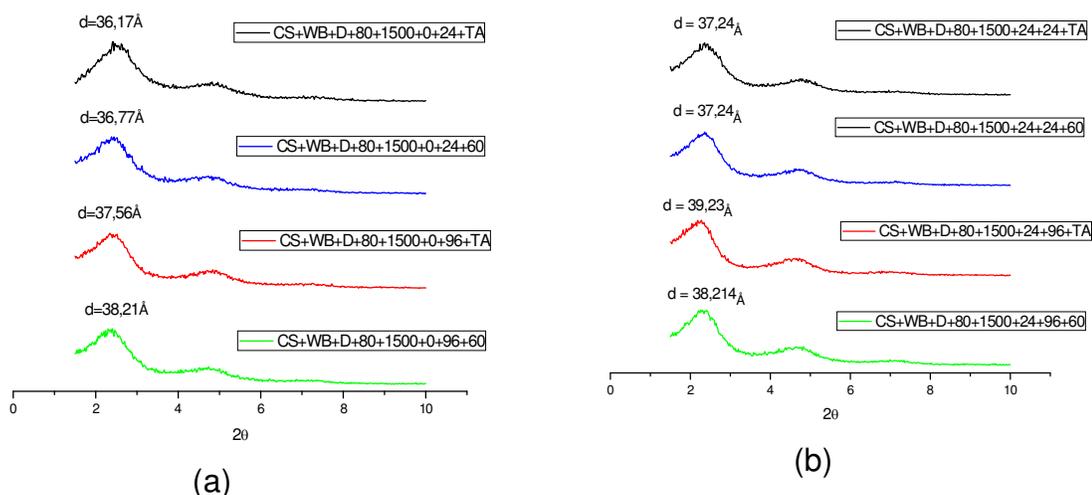
Analisando os difratogramas das argilas organofílicas, na Figura 14, obtidas a partir de dispersões da Cinza Superior e tratadas com 45% do tensoativo iônico Praepagen WB, foi verificado que nas amostras a distância original aumentou de cerca de 17\AA para $39,23\text{\AA}$ (a), $38,54\text{\AA}$ (b), $37,24\text{\AA}$ (c) e $38,21\text{\AA}$ (d). O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do

tensoativo iônico na fração argila, o melhor resultado apresentado foi sem tempo de repouso (antes de inserir o tensoativo), com 96h de tempo de cura após a inserção do tensoativo e amostras preparadas a TA.

Podemos notar que as intensidades relativas referentes às amostras deixadas em repouso por 96h os valores de distância interplanar basal foram maiores que as demais, evidenciando que o tempo de cura após a organofilização de 96h em qualquer um dos casos, favoreceu o aumento de intensidade dos picos. Não houve destaque significativo para a presença ou não do defloculante.

Os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da argila Cinza Superior preparadas a 1500rpm pudemos observar que a velocidade de agitação da dispersão elevou a distância interplanar obtida nas amostras organofilizadas, provavelmente devido ao maior grau de delaminação da argila sem o efeito do aumento da viscosidade causado pela cura e dispersão à temperatura ambiente.

A Figura 15 apresenta os resultados da influência do tempo de repouso (0/24h) e do tempo de cura (24/96h) no processo de organofilização para dispersões da argila Cinza Superior, com defloculante (CD), preparadas a 80°C nas velocidades de 1500rpm (a,b) e 17000rpm (c,d). O tensoativo utilizado no processo de organofilização foi o WB.



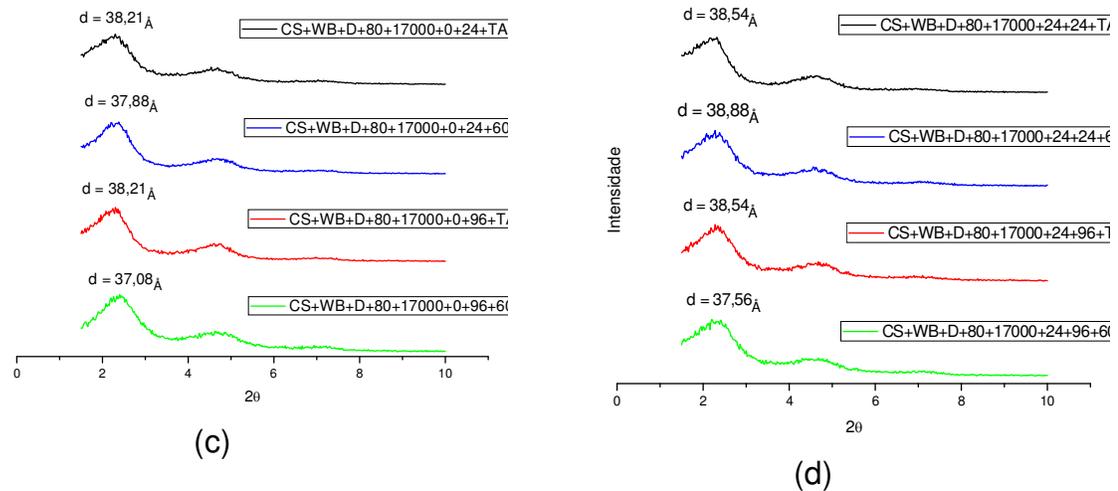


Figura 15: Difratomogramas da influência do tempo de repouso e do tempo de cura no processo de organofilização.

Analisando os difratogramas das argilas organofílicas, na Figura 15, obtidas a partir de dispersões da Cinza Superior e tratadas com 45% do tensoativo iônico Praepagen WB, foi verificado que nas amostras a distância original aumentou de cerca de 17 \AA para cerca de $38,21 \text{ \AA}$ (a), $39,23 \text{ \AA}$ (b), $38,21 \text{ \AA}$ (c) e $38,88 \text{ \AA}$ (d). O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila, o melhor resultado apresentado foi com 24h de tempo de cura após a inserção do tensoativo e amostras preparadas a TA.

Analisando os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Cinza Superior preparadas a 1500rpm e 80°C sem cura. Ocorreu variação distância interplanar basal menor que 1 \AA , e disparidade, ainda que pequena, nos valores de intensidade. Comparando-se os resultados de dispersões preparadas em TA pode-se observar que as intensidades dos picos referentes a distância interplanar basal mostraram-se pouco alterados.

Ferreira (2009) nos difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas a 17000rpm e 80°C sem cura, comparando-se com os mesmo resultados obtidos a 1500rpm, observou-se que a velocidade de agitação da dispersão também provocou aumento da viscosidade e conseqüente redução de intensidades dos picos.

Silva, C.D Análise das variáveis no processo de organofilização de uma argila bentonítica de Cubati, PB

A Figura 16 apresenta os resultados da influência do tempo de repouso (0/24h) e do tempo de cura (24/96h) no processo de organofilização para dispersões da argila Cinza Superior, sem defloculante (SD), preparadas à temperatura ambiente (TA) nas velocidades de 1500rpm (a,b) e 17000rpm (c,d). O tensoativo utilizado no processo de organofilização foi o WB.

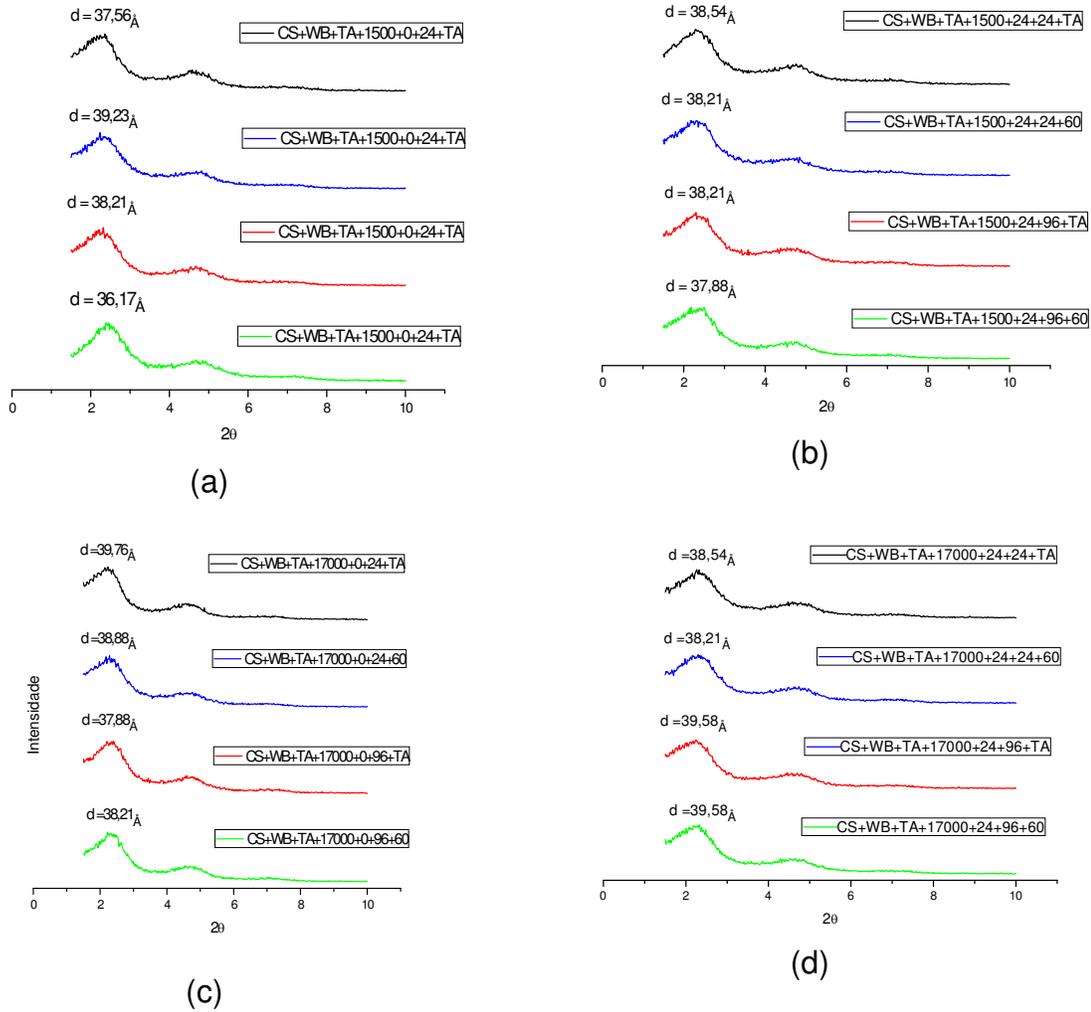


Figura 16: Difratogramas da influência do tempo de repouso e do tempo de cura no processo de organofilização.

Analisando os difratogramas das argilas organofílicas, na Figura 16, obtidos a partir de dispersões da Cinza Superior e tratadas com 45% do tensoativo iônico Praepagen WB, foi verificado que as amostras a distância original aumentou de cerca de 17Å para cerca de 39,23Å (a), 38,54Å (b), 39,76Å (c) e 39,58Å (d). O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila, o melhor resultado apresentado foi sem tempo repouso, com 24h de tempo de cura após a inserção do tensoativo e amostras preparadas a TA.

Analisando os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Cinza Superior preparadas a 1500rpm e TA sem cura, as amostras deixadas com 24hs de repouso apresentaram maior aumento de distância interplanar basal. Nas amostras preparadas com 96hs de repouso as intensidades relativas referentes a distância interplanar basal foram maiores que as demais, evidenciando que o tempo de cura após a organofilização de 96h favoreceu o aumento da distância interplanar basal. Não houve destaque significativo para a presença ou não do defloculante. Comparando-se os gráficos (a),(b),(c) e (d) podemos observar que a velocidade de agitação da dispersão elevou a distância interplanar obtida nas amostras organofilizadas, sem influência nas intensidades, provavelmente devido ao maior grau de delaminação da argila sem o efeito do aumento da viscosidade causado pela cura e dispersão à 80°C.

A Figura 17 apresenta os resultados da influência do tempo de repouso (0/24h) e do tempo de cura (24/96h) no processo de organofilização para dispersões da argila Cinza Superior, sem defloculante (SD), preparadas a 80°C nas velocidades de 1500rpm (a,b) e 17000rpm (c,d). O tensoativo utilizado no processo de organofilização foi o WB.

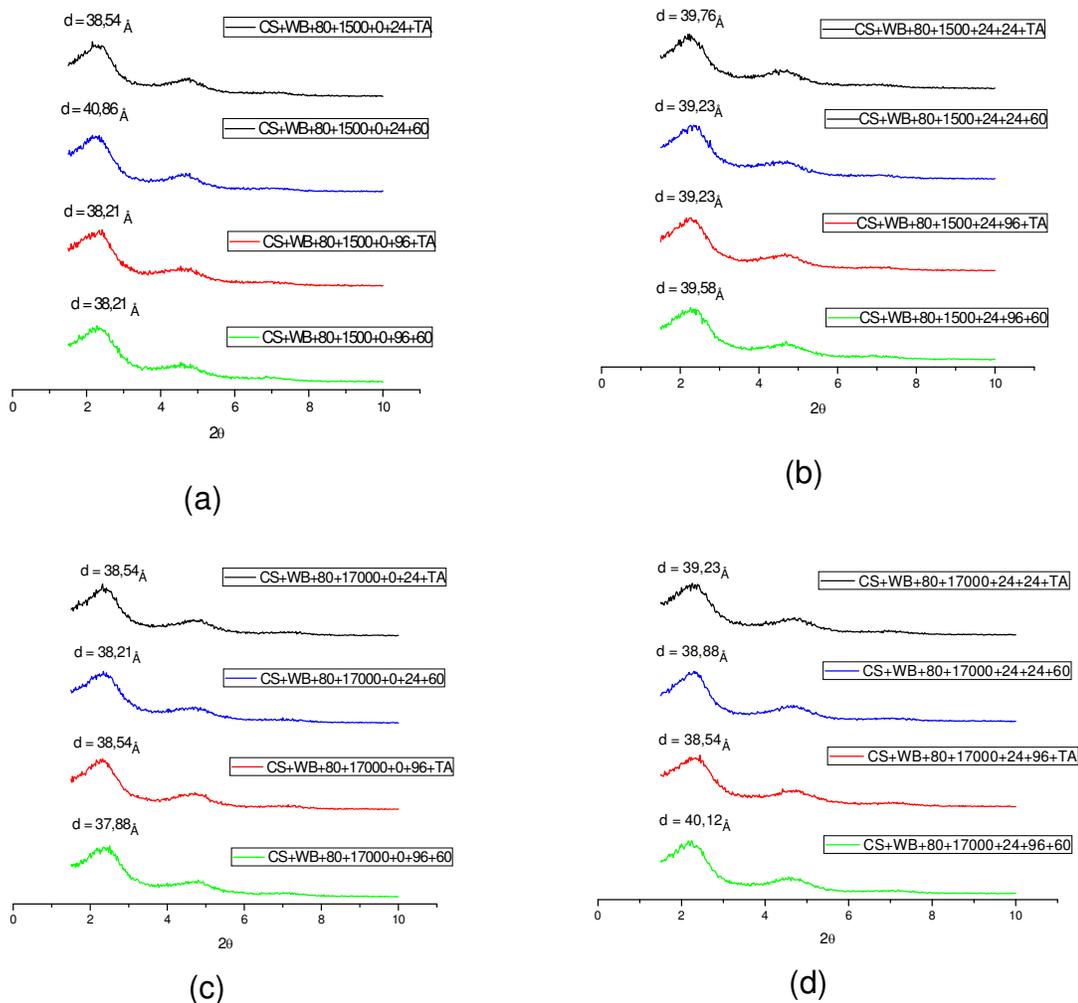


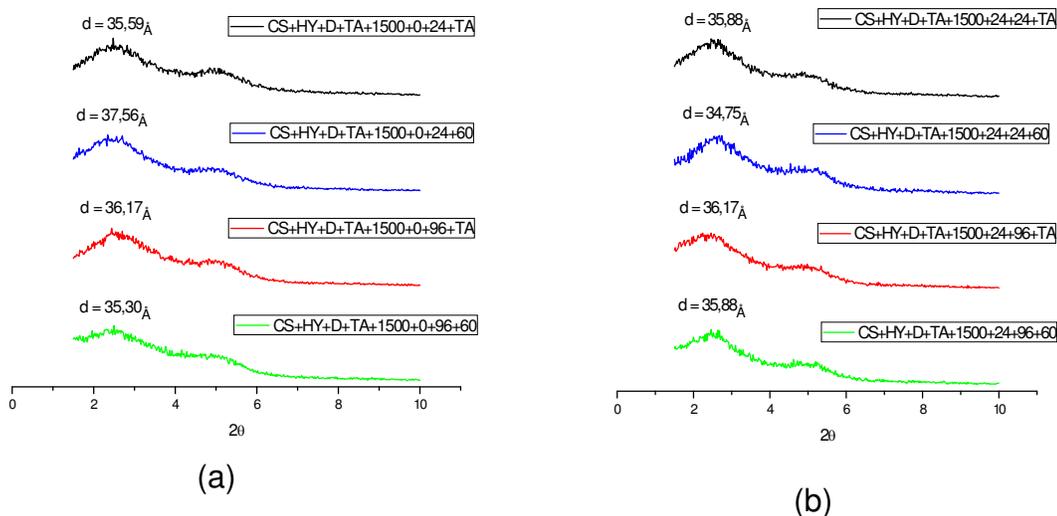
Figura 17: Difratomogramas da influência do tempo de repouso e do tempo de cura no processo de organofilização.

Analisando os difratogramas das argilas organofílicas, na Figura 17, obtidas a partir de dispersões da Cinza Superior e tratadas com 45% do tensoativo iônico Praepagen WB, foi verificado que nas amostras a distância original aumentou de cerca de 17Å para cerca de 40,86Å (a), 39,76Å (b), 38,54Å (c) e 40,12Å (d). O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila, o melhor resultado apresentado foi com 24h de tempo de cura após a inserção do tensoativo e amostras preparadas a TA.

Pelos difratogramas podemos observar que não houve, destaque significativo para a presença ou não do defloculante. Comparando-se aos resultados de dispersões preparadas em TA onde podemos observar que as intensidades dos picos foram pouco alteradas.

Foram analisados os difratogramas das organofílicas obtidas a partir de dispersões da preparadas a 17000rpm e 80°C sem cura. Comparando-se os mesmos resultados obtidos a 1500rpm, observou-se que a velocidade de agitação da dispersão também provocou aumento da viscosidade e conseqüente redução de intensidades dos picos. Foi possível perceber a influência da temperatura que a dispersão foi preparada, a elevação da viscosidade produziu organofílicas com distâncias e intensidades de picos menores.

A Figura 18 apresenta os resultados da influência do tempo de repouso (0/24h) e do tempo de cura (24/96h) no processo de organofilização para dispersões da argila Cinza Superior, com defloculante (CD), preparadas à temperatura ambiente (TA) nas velocidades de 1500rpm (a,b) e 17000rpm (c,d). O tensoativo utilizado no processo de organofilização foi o HY.



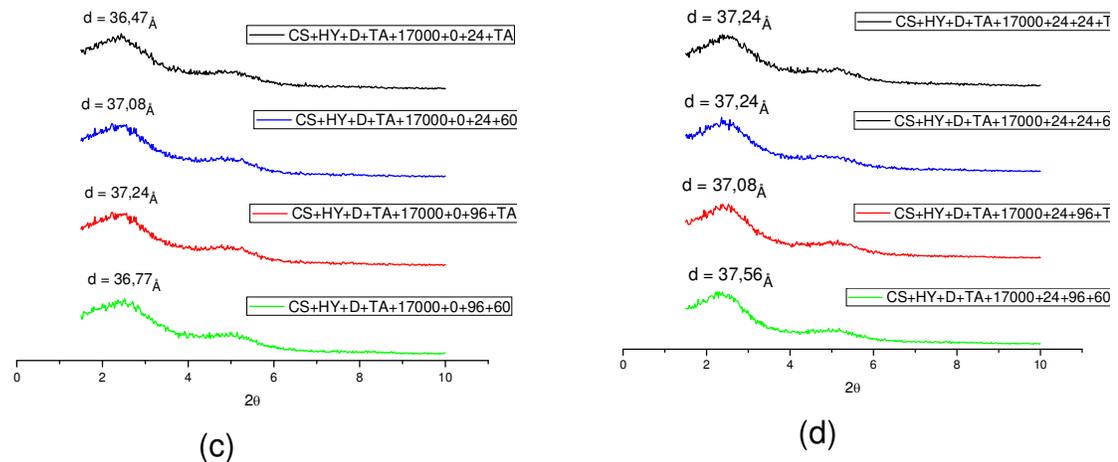


Figura 18: Difratomogramas da influência do tempo de repouso e do tempo de cura no processo de organofilização.

Analisando os difratogramas das argilas organofílicas, na Figura 18, obtidos a partir de dispersões da Cinza Superior e tratadas com 45% do tensoativo iônico Praepagen HY, foi verificado que as amostras a distância original aumentou de cerca de 17Å para cerca de 37,56Å (a), 36,17Å (b), 37,24Å (c) e 37,56Å (d). O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila, o melhor resultado apresentado foi com 24h de tempo repouso, com 96h de tempo de cura após a inserção do tensoativo e amostras preparadas a 60°C.

Foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Cinza Superior preparadas a 17000rpm e TA sem cura. Podemos observar que a presença do defloculante aumentou a viscosidade da dispersão, e reduziu o grau de organização das moléculas, fato este, perceptível através da redução das intensidade dos picos de difração referentes a distancia interplanar basal. Comparando-se os mesmo resultados obtidos a 1500rpm, observou-se que não houve modificação dos resultados.

A Figura 19 apresenta os resultados da influência do tempo de repouso (0/24h) e do tempo de cura (24/96h) no processo de organofilização para dispersões da argila Cinza Superior, com defloculante (CD), preparadas a 80°C

nas velocidades de 1500rpm (a,b) e 17000rpm (c,d). O tensoativo utilizado no processo de organofilização foi o HY.

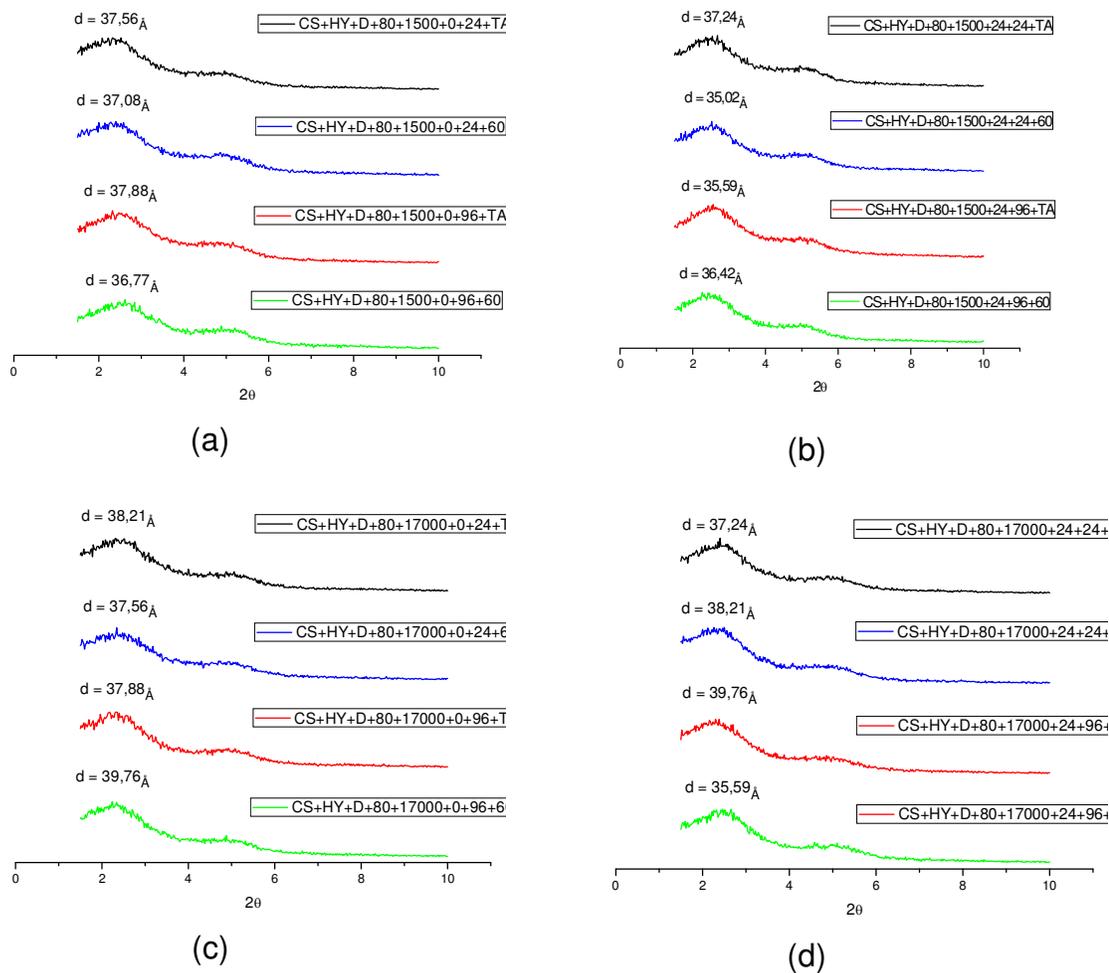


Figura 19: Difratomogramas da influência do tempo de repouso e do tempo de cura no processo de organofilização.

Analisando os difratogramas das argilas organofílicas, na Figura 19, obtidas a partir de dispersões da Cinza Superior e tratadas com 45% do tensoativo iônico Praepagen HY, foi verificado que as amostras a distância original aumentou de cerca de 17Å para cerca de 37,88Å (a), 37,24Å (b) ,39,76Å (c) e 39,76Å (d). O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila, o melhor resultado apresentado

foi com 24h de tempo repouso, com 96h de tempo de cura após a inserção do tensoativo e amostras preparadas a TA.

Foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Cinza Superior preparadas a 17000rpm e 80 sem cura. Podemos observar que a presença do defloculante aumentou a viscosidade da dispersão, e reduziu o grau de organização das moléculas, fato este, perceptível através da redução das intensidade dos picos de difração referentes a distancia interplanar basal. Comparando-se os mesmo resultados obtidos a 1500rpm, observou-se que não houve modificação dos resultados.

A Figura 20 apresenta os resultados da influência do tempo de repouso (0/24h) e do tempo de cura (24/96h) no processo de organofilização para dispersões da argila Cinza Superior, sem defloculante (SD), preparadas à temperatura ambiente (TA) nas velocidades de 1500rpm (a,b) e 17000rpm (c,d). O tensoativo utilizado no processo de organofilização foi o HY.

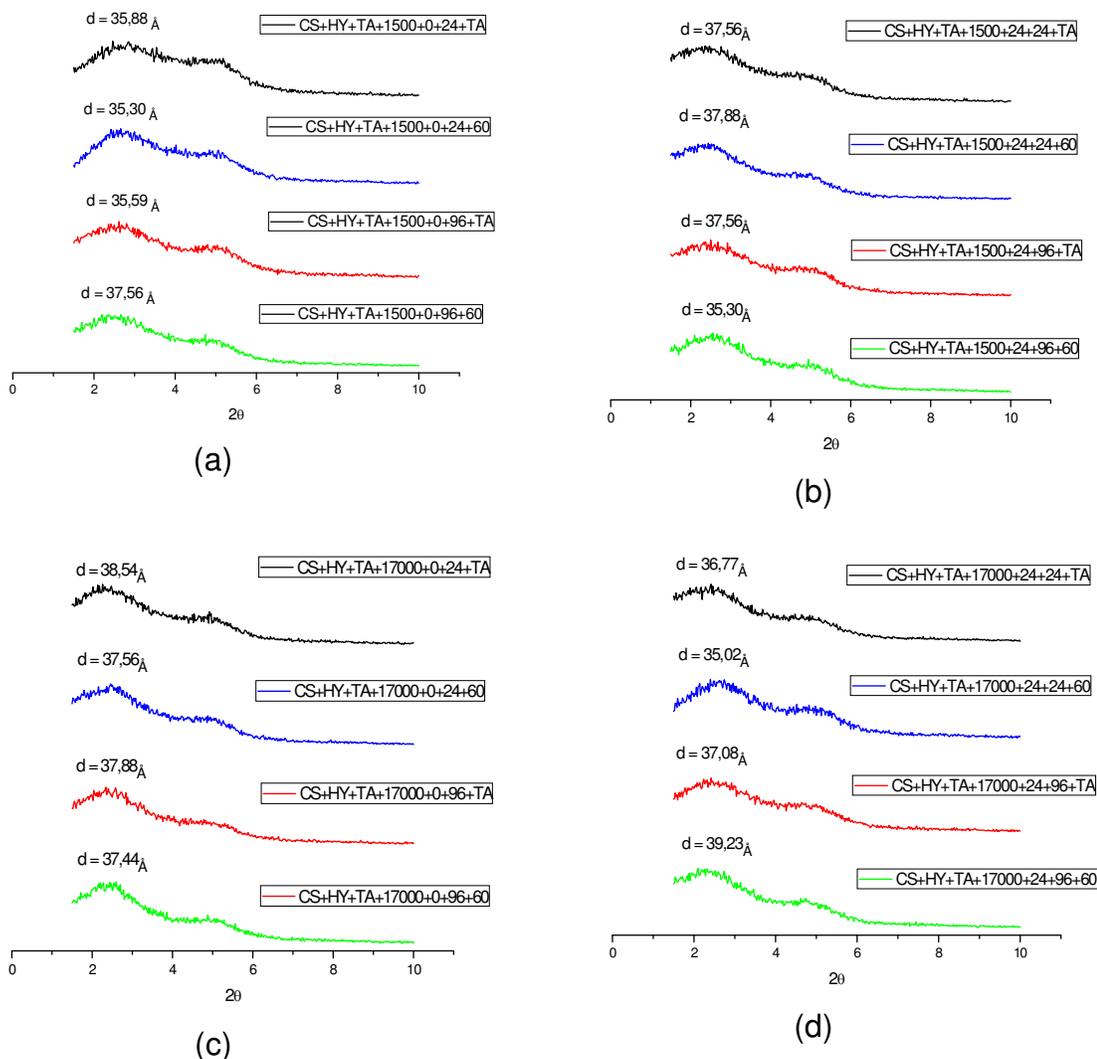


Figura 20: Difratoigramas da influência do tempo de repouso e do tempo de cura no processo de organofilização.

Analisando os difratogramas das argilas organofílicas, na Figura 20, obtidos a partir de dispersões da Cinza Superior e tratadas com 45% do tensoativo iônico Praepagen HY, foi verificado que as amostras a distância original aumentou de cerca de 17Å para cerca de 37,56Å (a), 37,88Å (b), 38,54Å (c) e 39,23Å (d). O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila, o melhor resultado apresentado foi com 24h de tempo repouso, com 96h de tempo de cura após a inserção do tensoativo e amostras preparadas a 60°C.

Analisando os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Cinza Superior preparadas a 1500rpm , sem defloculante e sem cura. Comparando-se os resultados de dispersões preparadas em TA pode-se observar que as intensidades dos picos referentes a distância interplanar basal mostraram-se pouco alteradas. Foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidos a partir de dispersões preparadas a 17000rpm e sem cura. Foram novamente perceptíveis as diferenças entre a forma, intensidade e posição dos picos referentes a distancia interplanar basal entre as amostra da Figura 20, fatos atribuídos à ausência de defloculante e suas consequências Comparando-se os resultados similares obtidos a 1500rpm, observou-se que a velocidade de agitação da dispersão não apresentou-se influente.

Ferreira (2009) estudou com a argila Chocolate as mesmas variáveis e obteve resultados similares.

A Figura 21 apresenta os resultados da influência do tempo de repouso (0/24h) e do tempo de cura (24/96h) no processo de organofilização para dispersões da argila Cinza Superior, sem defloculante (SD), preparadas à temperatura ambiente (TA) nas velocidades de 1500rpm (a,b) e 17000rpm (c,d). O tensoativo utilizado no processo de organofilização foi o HY.

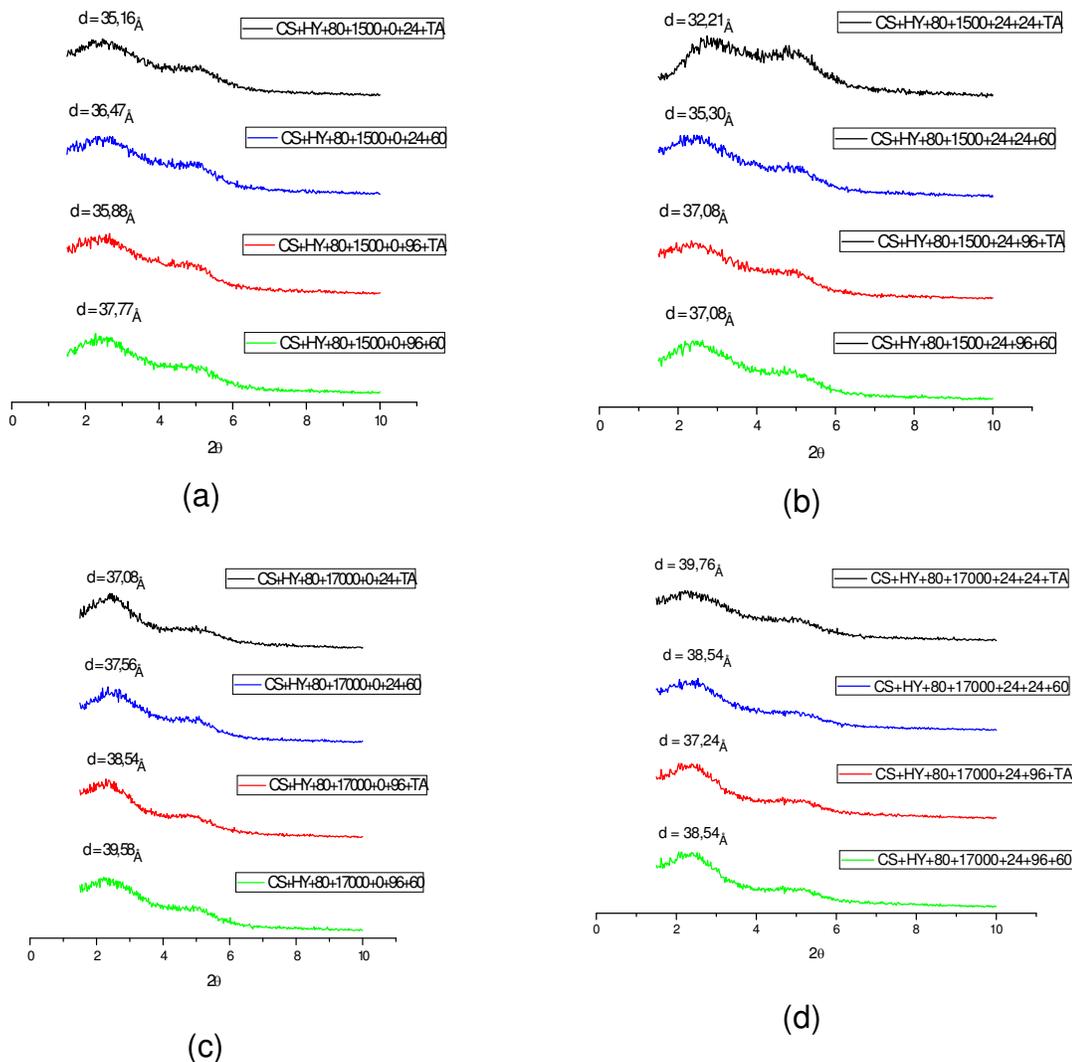


Figura 21: Difratomogramas da influência do tempo de repouso e do tempo de cura no processo de organofilização.

Analisando os difratogramas das argilas organofílicas, na Figura 21, obtidas a partir de dispersões da Cinza Superior e tratadas com 45% do tensoativo iônico Praepagen HY, foi verificado que as amostras a distância original aumentou de cerca de 17Å para cerca de $36,77\text{Å}$ (a), $37,08\text{Å}$ (b), $39,58\text{Å}$ (c) e $39,76\text{Å}$ (d). O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila, o melhor resultado apresentado foi com 24h de tempo repouso, com 24h de tempo de cura após a inserção do tensoativo e amostras preparadas a TA.

Analisando os difratogramas das argilas organofílicas obtidos a partir de dispersões da Chocolate preparadas a 1500rpm e 80°C com cura de 24h. apresentaram pico menos definido, mais largo. Foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões preparadas a 17000rpm e 80°C com cura de 24h. Os resultados obtidos a 1500rpm foram similares, observou-se que a velocidade de agitação da dispersão reduziu bastante a dispersão dos dados. Foi possível perceber a influência do tempo de cura da dispersão, neste caso também reduzindo a dispersão dos dados.

Ferreira (2009) estudou a argila Chocolate com as mesmas variáveis e obteve resultados similares.

A Tabela 6 apresenta um resumo dos valores apresentados das Figuras 14 a 21 com médias das distâncias interplanares e médias das intensidades

Tabela 6: Média das distâncias interplanares e intensidades da argila Cinza Superior

Argilas		Tensoativo	Média das distâncias interplanares (Å)	Médias das intensidades (CPS)
Cinza Superior	CD	WB	37,49 ± 1,09	848,06 ± 103,70
		HY	36,93 ± 1,18	502,37 ± 50,71
	SD	WB	38,69 ± 0,88	813,18 ± 64,69
		HY	37,02 ± 1,56	437,28 ± 58,26

Onde: CD = Com defloculante e SD = Sem defloculante

Analisando-se a Tabela 6, com e média de 128 amostras, podemos observar que as distâncias interplanares aumentaram de cerca de 17Å para 36,93Å a 38,69Å. Observaram-se perfis similares com pequena redução de intensidade dos picos referentes a distância interplanar basal nas amostras cuja dispersão teve cura de 24h. O tempo de cura das dispersões que tem como objetivo permitir uma completa reação de troca.

A temperatura e o tempo de cura do processo de organofilização que têm por objeto favorecer a cinética da reação de troca do cátion sódio pela molécula orgânica do tensoativo, quando associadas à alta viscosidade inicial do sistema,

são essenciais para minimizar seus efeitos, por outro lado, partindo de sistemas pouco viscosos, estas variáveis provocaram o fenômeno da reversibilidade à reação de troca, onde o tensoativo cedeu, novamente, lugar ao sódio ou outros cátions trocáveis disponíveis em meio aquoso reduzindo inicialmente a intensidade dos picos referentes a distância interplanar basal difratados e em ultimo caso, suas distâncias.

Ferreira (2009) obteve resultados similares em seu trabalho com a argila Chocolate de Boa Vista, PB.

Quanto ao tipo de tensoativo: observou-se uma completa mudança no perfil das curvas de difração quando da troca do tensoativo. Quando comparados os dois tensoativos verificou-se que o WB® produz organofilicas com distâncias ligeiramente maiores devido ao maior tamanho de sua cadeia, com dois grupos C18, tendo o HY® apenas um grupo C12.

De forma geral, pode-se afirmar que a variável mais influente no processo de organofilização de argilas bentoníticas, do ponto de vista da difração de raios X, foi o tipo de tensoativo; e os resultados de organofilização com os tensoativos Praepagen HY® e WB®, demonstrados através da difração de raios X, mostraram que esta foi uma análise apenas qualitativa, não havendo uma correlação entre o grau de expansão interplanar e o teor de tensoativo incorporado. Fato importante também foi que não foi observada uma influência com a presença do defloculante.

4.3.2 Análise do percentual de tensoativo incorporado nas argilas organofilicas obtidas

A Tabela com os dados detalhados segue no Apêndice 2. Na Tabela 7, apresentamos as médias e desvios padrões para os teores de tensoativos incorporados para a argila Cinza Superior:

Tabela 7: Média e desvio padrão do teor de tensoativo incorporado

Argila	Tensoativo	Média teor de tensoativo incorporado (%)	Desvio Padrão do teor de tensoativo (%)
Cinza Superior	WB	27,48	±1,40
	HY	19,59	±2,19

Analisando a Tabela 7, e recordando-se que: 1- o tensoativo Praepagem WB® tem 75% de matéria ativa e para o Tensoativo HY® é de 40%; 2 - a perda de massa da argila foi de 6,04%; 3 – a perda de massa teórica da amostra foi de 38,5%. Temos que a média do teor de tensoativo incorporado para a argila Cinza Superior com WB foi de 27,48% ± 1,40% com o tensoativo HY foi de 19,59% ± 2,19%. Com base nos resultados de TG (análise quantitativa), podemos observar que as variáveis de processo não afetaram o processo de organofilização.

Ferreira et al (2012) estudou a argila Cloisite Na+® com o tensoativo Praepagem WB® e perda de massa da argila de 6,82% e perda teórica de massa da amostra de 34,0%. Observou que para todas as amostras 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. Observou também que praticamente não houve alteração da perda de massa quando da alteração do tipo de argila e das condições de processamento, o desvio padrão apresentou-se sempre baixo, indicando que não houve influência de nenhuma variável de processo de teor de tensoativo incorporado, que permaneceu constante em todas as condições.

Com o tensoativo Praepagen HY® Ferreira et al (2012) observou 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 e as análises foram feitas em ambiente inerte. Observou que praticamente não houve 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.

4.3.3 Inchamento de Foster

No Apêndice 1, estão apresentados todos os resultados de Inchamento de Foster detalhadamente e as Tabelas 8 e 9 apresentam os resultados médios dos inchamentos de Foster das argilas organofílicas obtidas a partir da argila Cinza Superior tratadas com o tensoativo iônico Praepagen WB e HY respectivamente, no teor de 45% em óleo diesel, com todas as variações de processo apresentadas na Tabela 2 (Pág.34).

Tabela 8: Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Óleo diesel com tensoativo WB

Argila		Média (mL/g)	Desvio Padrão	Mínimo (mL/g)	Máximo (mL/g)	Nº de amostras
Cinza Superior 1500	SA	7,56	±1,00	6,00	9,80	32,00
	CA	8,52	±0,54	7,00	10,00	
Cinza Superior 17000	SA	7,94	±1,11	5,50	10,00	32,00
	CA	8,85	±1,06	7,20	11,00	

SA = Sem agitação e CA = Com agitação

Conforme já foi mencionado anteriormente, valores iguais ou inferiores a 2mL/g foram considerados como “não inchamento”; acima de 2 e abaixo de 6mL/g como “inchamento baixo”; de 6 a 8mL/g como “inchamento médio” e acima de 8mL/g como “inchamento alto”.

Analisando a Tabela 8, verificou-se que os resultados obtidos pela Cinza Superior indicaram inchamento médio sem agitação tanto a 1500 rpm quanto a 17000rpm e inchamento alto com agitação a 1500 e 17000 rpm, justificáveis

através da afinidade química entre o tensoativo e o meio dispersante. As variáveis de processo não provocaram alterações significativas fato observado pelo baixo valor do desvio padrão.

Podemos então observar que a argila com defloculante, óleo diesel e o tensoativo WB apresentou resultados similares entre as amostras e todos os resultados indicaram médio inchamento ou alto inchamento, justificáveis através da afinidade química entre o tensoativo e o meio dispersante (óleo diesel). Com relação aos valores de agitação de 1500 e 17000rpm podemos observar que os valores foram similares, indicando que estes variáveis não foram representativas nesse ensaio. O baixo valor do desvio indicou que as demais variáveis não foram influentes.

Ferreira (2009) analisou as argilas Brasgel, Cloisite Na⁺ e Chocolate com defloculante, óleo diesel e o tensoativo WB e verificou-se que os resultados foram similares

Tabela 9: Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Óleo diesel com tensoativo HY

Argila	Velocidade	Média (mL/g)	Desvio Padrão	Mínimo (mL/g)	Máximo (mL/g)	Nº de amostras
Cinza Superior	SA	6,17	±1,09	4,00	8,00	32,00
	1500 CA	8,60	±0,96	7,00	10,00	
Cinza Superior	SA	5,61	±0,97	5,00	7,50	32,00
	17000 CA	7,89	±1,22	7,00	10,00	

Onde: SA = sem agitação e CA = com agitação

Analisando a Tabela 9, verificou-se novamente que os resultados obtidos, agora todos os resultados, indicaram inchamento médio sem agitação (SA) a 1500 rpm e inchamento baixo a 17000rpm sem agitação e inchamento alto com agitação (CA) a 1500rpm e inchamento médio a 17000rpm. O baixo valor do desvio indica que as demais variáveis não são influentes.

Podemos novamente observar que a argila com defloculante, óleo diesel e o tensoativo HY apresentou resultados similares entre as amostras e todos os resultados indicaram médio e baixo e alto inchamento sem agitação e com agitação, justificáveis através da afinidade química entre o tensoativo e o meio dispersante (óleo diesel). Com relação aos valores de agitação de 1500 e 17000rpm podemos observar que os valores foram similares, indicando que estes variáveis não foram representativas nesse ensaio. O baixo valor do desvio indicou que as demais variáveis não foram influentes.

Ferreira (2009) analisou as argilas Brasgel, Cloisite Na⁺ e Chocolate com defloculante, óleo diesel e o tensoativo HY e verificou que os resultados obtidos foram similares.

É importante destacar que a análise do inchamento de Foster é qualitativa, não sendo possível quantificar o quanto existe de afinidade química nos tensoativos e nos 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 heterogênia 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.

CAPÍTULO 5

5.0 CONCLUSÕES

Frente aos resultados obtidos, concluiu-se que:

- ✓ os ensaios de caracterização por difração a laser, EDX, DRX, ATD e ATG evidenciaram que a amostra é constituída por argilominerais do grupo da esmectita, com a presença do mineral acessório, quartzo e pequena contaminação de caulinita, podendo ser classificada com uma argila do tipo bentonítica;
- ✓ os difratogramas das argilas organofílicas obtidos a partir de dispersões das argilas Cinza Superior, tratadas com 45% dos tensoativos iônicos Praepagen WB® e HY®, apresentaram aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indicando que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila;
- ✓ os resultados de organofilização com os tensoativos Praepagem HY® e WB® demonstrados através da difração de raios X, mostraram que esta foi uma análise apenas qualitativa, não havendo uma correlação entre o grau de expansão interplanar e o teor de tensoativo incorporado;
- ✓ pode-se afirmar que o fator variável mais influente no processo de organofilização de argilas bentoníticas, do ponto de vista da difração de raios X para as variáveis de processo pesquisadas, não foram as variáveis de processo e sim o tipo de tensoativo, a presença de defloculante não foi um fator significativo;
- ✓ com base nos resultados de ATG (análise quantitativa), podemos observar que as variáveis de processo não afetaram o processo de organofilização;

- ✓ com o tensoativo WB®, a argila Cinza Superior indicou inchamento médio sem agitação, tanto a 1500 rpm quanto a 17000rpm e inchamento alto com agitação a 1500 e 17000 rpm. Já com o tensoativo HY®, verificou-se novamente que os resultados indicaram inchamento médio sem agitação a 1500 rpm e inchamento baixo a 17000rpm sem agitação e inchamento alto com agitação a 1500rpm e inchamento médio a 17000 rpm. Fatores estes que indicam a compatibilidade dos tensoativos com o meio dispersor (óleo diesel);
- ✓ a partir desse estudo pode-se modificar o processo de organofilização mantendo-se a mesma sequência de operações unitárias, porém, com as condições de processamento mais econômicas. Obtendo-se o produto organofilizado com as mesmas constantes técnicas, porém, com condições operacionais menos onerosas tornando o produto final mais competitivo comercialmente.

CAPÍTULO 6

6.0 SUGESTÕES

Sugerimos as seguintes etapas para a continuidade a este trabalho:

1. Estender o estudo para diferentes tipos de argilas
2. Estudar outros tensoativos.
3. Estudar quantidades diferentes de tensoativo.
4. Através dos Inchamentos de Foster escolher as melhores amostras e fazer fluidos.
5. Fazer estudo da viscosidade aparente e plástica dos fluidos.
6. Quantificar a afinidade química entre os tensoativos e os meios dispersantes.
7. Quantificar a presença de tensoativo livre e adsolvido nas argilas modificadas.

CAPÍTULO 7

7.0 REFERÊNCIAS

AMORIM, L. V., **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo**, Tese de Doutorado apresentada do Curso de Engenharia de Processos/CCT/UFCG – Dezembro de 2003

ARAÚJO, E. M., KOJUCH, L. R., BARBOSA, R., NÓBREGA, K.C., MÉLO T. J. A. **Influência das Condições de Processamento em Nanocompósitos de PE/Argila Organofílica**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol.3.3, págs, 20-25, 2008.

BARBOSA, R., ARAÚJO, E.M., de OLIVEIRA, A.D., de MELO, T.J.A., **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional**, Cerâmica vol,52 n°. 324 São Paulo, 2006.

CAMPOS, L. F. A., **Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo**, Tese apresentada do Curso de Engenharia de Processos/CCT/UFCG – Maio de 2007.

CAVALCANTI, J. V.F.L., Abreu, C.A.M., Sobrinho, M.A.M., Baraúna, O. S., Portela, L.A.P. **Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol**. Química nova, vol. 32, n°. 8, págs. 2051-2057, 2009.

COELHO, A.C., SANTOS, P. S., SANTOS, H. S. **Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão**, *Quim, Nova*, Vol, 30, N°. 5, 1282-1294, 2007.

COELHO, J.M., **Ministério de Minas e Energia – MME, Secretária de geologia, mineração e transformação mineral – SGM, banco mundial, banco internacional para a reconstrução e desenvolvimento – BIRD produto 28, relatório Técnico 43, perfil da bentonita**, disponível no site: http://www,mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_br_asileira/P28_RT43_Perfil_da_Bentonita.pdf, 2009, acesso em maio/2011.

DELBEM, M. F., VALERA, T.S.; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; DEMARQUETTE, N,R, **Modification of a Brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts**. Química Nova vol,33 n°. 2 São Paulo, 2010.

DNPM, Sumário Mineral,

2011 https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=6358

FERREIRA, H. S., ***Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo.*** Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Novembro de 2005.

FERREIRA, H.S., ***Otimização do processo de organofilização de bentonitas visando o seu uso em fluidos de perfuração não aquosos,*** Tese de Doutorado apresentada na unidade acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG, Novembro 2009.

FERREIRA, H.S., CAMPOS, L.F.A., MENEZES, R.R., CARTAXO, I.N., SANTANA, N.I., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C. ***Influência das variáveis de processo na obtenção de argilas organofílicas (process variables influence in organoclays obtaining).*** no prelo, cerâmica, 2012.

FOSTER, M. D., ***Geochemical studies of clay minerals, Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite,*** Amer, Miner, 38, 994, 1953.

LEITE, I.F., RAPOSO C. M., CARVALHO, H., SILVA, S.M.L., ***Efeitos de diferentes argilas organofílicas nas propriedades de compósitos PET/Bentonita,*** Matéria, vol,11 n°.3 Rio de Janeiro, versão On-line, 2006.

LUMMUS, J.L.& AZAR, J.J. ***Drillings fluids optimization a practical field approach,*** PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1986.

MANIASSO, N. ***Ambientes micelares em química analítica,*** Química Nova, Vol, 24, N°.1, págs. 87-93, 2001.

MARTINS, A.B., FERREIRA, H.S., FERREIRA, H.C., NEVES, G.A. ***Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo teor aromático,*** 4º PDPETRO, Campinas, SP, 21-24 de Outubro de 2007.

MEDEIROS, R. C. A., AMORIM L. V., SANTANA, L. N. L. ***Avaliação de aditivos lubrificantes em fluidos aquosos para perfuração de poços de petróleo*** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol. 3, n°. 3, págs. 56-64, 2008.

MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., SANTANA, L. N. L., NEVES, G. A. KIMINAMI, G.A., FERREIRA, H.C. ***Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: caracterização física e mineralógica,*** Cerâmica vol. 55 n°.334. São Paulo Apr./June 2009.

Silva, C.D Análise das variáveis no processo de organofilização de uma argila bentonítica de Cubati, PB

NASCIMENTO, R. C. A. M., AMORIM, L. V., SANTANA, L. N. L. **Desenvolvimento de fluidos aquosos com bentonita para perfuração de poços de petróleo onshore.** Cerâmica vol. 56, págs. 179-187, 2010.

NAVEAU, E., CALDERG, C., DETREMBLEUR, C., JÉRÔME, C., ALEXANDRE, M. **Organomodification of montmorillonite in supercritical carbon dioxide.** Applied Clay Science, vol. 51, págs. 467- 472, 2011.

NETO, E. T., NETO, A. A. T. **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado,** Química Nova vol,32, nº.3, São Paulo, 2009.

PAIVA, L.B., MORALES, A.R., DÍAZ VALENZUELA, F.R. **Organoclays: Properties, preparation and applications.** . Applied Clay Science, vol. 42, págs. 8- 24, 2008.

PAPINI, C. J., LEAL NETO, R. M. **Análise granulométrica de pós metálicos por difração de laser via seca.** 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. págs. 5024-5035, 15 a 19 de Novembro de 2006.

PEREIRA K. R. de O. HANNAR. A., VIANNAM. M. G. R., PINTO.C.A., RODRIGUES.M. G. F., VALENZUELA-DIAZ.F.R. **Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons.** Articles presented at the II SBPMAT. Rio de Janeiro. 26-29 de outubro/2003. Mat. Res. vol.8 nº.1 São Carlos jan./mar. 2005.

PI0901329-6 A2. Titular (ES): Associação Técnica Científica Ernesto Luiz de Oliveira Júnior – ATECEL, Oxiteno S/A Indústria e Comércio. Inventor (ES): SILVA, A.L.C, COSTA, D.L., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C., FERREIRA, H.S., COSSIELLO, R.F., MELO, T.J.A. **Processo de Obtenção de Filossilicatos Organofílicos, Filossilicatos Organofílicos e Usos.** RPI 2087, 2011.

SANTOS. F. K. G., ALVES. J. V. A., NETO. T. N. C., DÚNIOR. J. T.V.D., NETO. E. L. B. **Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo.** 4º PDPETRO. Campinas. SP 2.1.72 – 1, 21-24 de Outubro de 2007.

SILVA. A. R. V., FERREIRA. H.C. **Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais.** Revista eletrônica de materiais e processos. vol.33, págs. 01-11. 2008 (a).

SILVA. A.R.V., FERREIRA. H.C. **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e**

Silva, C.D Análise das variáveis no processo de organofilização de uma argila bentonítica de Cubati, PB

produtores/fornecedores nacionais e internacionais. Revista eletrônica de materiais e processos. vol.3. nº2 , págs 26-35.2008 (b).

SOUSA. F. K. A. **Composição de argilas organofílicas para fluidos de perfuração de base orgânica para poços de petróleo em águas ultra profundas.** Plano de Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, 2008.

SOUSA. F. K. A. **Estudos de composições de argilas organofílicas para fluidos de perfuração de petróleo em águas ultra profundas.** Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, 2010.

SOUSA. F. K. A., RAMOS, A. P., CAMPOS, L. F. A., MENEZES, R. R., FERREIRA, H. S., NEVES, G. A. **Composição de argilas organofílicas obtida com tensoativo não-iônico para fluidos de perfuração base orgânica. Cerâmica**, vol.57 no.342, São Paulo Apr./June 2011.

SOUZA SANTOS, P., **Tecnologia de argilas**, Ed. Edgard Blücher, Vol 3, São Paulo, 1992.

SOUZA SANTOS, P., **Tecnologia de argilas**, Ed. Edgard Blücher, Vol 1, São Paulo, 1989.

SUMÁRIO MINERAL 2000 a 2008. Brasília: DNPM.2000 a 2008.

VALENZUELA Diaz. F. R. **Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectita e do sal quaternário de amônio "ARQUAD 2HT-75".** Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis-SC., 2 a 5 de julho de 1999.

VALENZUELA Diaz. F. R. **Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas.** Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994.

APÊNDICE 1

INCHAMENTO DE FOSTER	Sem agitação (ml)		Com agitação (ml)	
CS+WB+Defloculante+TA+1500+0+24+TA	6	4	9	4
CS+WB+Defloculante+TA+1500+0+24+60	7	3	8	3
CS+WB+Defloculante+TA+1500+0+96+TA	7	3	8	3
CS+WB+Defloculante+TA+1500+0+96+60	8	3	9	4
CS+WB+Defloculante+TA+1500+24+24+TA	9	4	9	4
CS+WB+Defloculante+TA+1500+24+24+60	7	3	8	3
CS+WB+Defloculante+TA+1500+24+96+TA	7	3	7	3
CS+WB+Defloculante+TA+1500+24+96+60	8	3	8	3
CS+WB+Defloculante+TA+17000+0+24+TA	7	3	8	3
CS+WB+Defloculante+TA+17000+0+24+60	7,3	3	8	3
CS+WB+Defloculante+TA+17000+0+96+TA	7,5	3	9	4
CS+WB+Defloculante+TA+17000+0+96+60	7	3	8,2	4
CS+WB+Defloculante+TA+17000+24+24+TA	6,5	3	7,2	3
CS+WB+Defloculante+TA+17000+24+24+60	7	3	7	3
CS+WB+Defloculante+TA+17000+24+96+TA	5,5	2	6	3
CS+WB+Defloculante+TA+17000+24+96+60	8	3	9	4
CS+WB+Defloculante+80+1500+0+24+TA	7,2	3	8	3
CS+WB+Defloculante+80+1500+0+24+60	8	3	9	4
CS+WB+Defloculante+80+1500+0+96+TA	6	3	7	3
CS+WB+Defloculante+80+1500+0+96+60	6,5	3	8,5	3
CS+WB+Defloculante+80+1500+24+24+TA	6	3	7,5	3
CS+WB+Defloculante+80+1500+24+24+60	6,5	3	7,5	3
CS+WB+Defloculante+80+1500+24+96+TA	10	4	9,5	4
CS+WB+Defloculante+80+1500+24+96+60	7	3	8	3

CS+WB+Defloculante+80+17000+0+24+TA	10	4	10	4
CS+WB+Defloculante+80+17000+0+24+60	8,4	3	9	4
CS+WB+Defloculante+80+17000+0+96+TA	9,1	4	9,2	4
CS+WB+Defloculante+80+17000+0+96+60	9	4	10	4
CS+WB+Defloculante+80+17000+24+24+TA	8	3	9	4
CS+WB+Defloculante+80+17000+24+24+60	9	4	10	4
CS+WB+Defloculante+80+17000+24+96+TA	7,8	3	8	3
CS+WB+Defloculante+80+17000+24+96+60	7	3	8	3
CS+WB+TA+1500+0+24+TA	7,5	3	8	3
CS+WB+TA+1500+0+24+60	7	3	9	4
CS+WB+TA+1500+0+96+TA	9,8	4	10	4
CS+WB+TA+1500+0+96+60	7	3	9	4
CS+WB+TA+1500+24+24+TA	7,5	3	8	3
CS+WB+TA+1500+24+24+60	7,5	3	9	4
CS+WB+TA+1500+24+96+TA	7,5	3	9	4
CS+WB+TA+1500+24+96+60	7	3	9	4
CS+WB+TA+17000+0+24+TA	8,5	3	9	4
CS+WB+TA+17000+0+24+60	9	4	10	4
CS+WB+TA+17000+0+96+TA	9	4	9,5	4
CS+WB+TA+17000+0+96+60	7	3	8	3
CS+WB+TA+17000+24+24+TA	6,5	3	8	3
CS+WB+TA+17000+24+24+60	8	3	9	4
CS+WB+TA+17000+24+96+TA	6	3	9	4
CS+WB+TA+17000+24+96+60	9	4	10	4
CS+WB+80+1500+0+24+TA	8	3	9	4
CS+WB+80+1500+0+24+60	8	3	8,2	3
CS+WB+80+1500+0+96+TA	8	3	8,5	3
CS+WB+80+1500+0+96+60	7	3	9	4
CS+WB+80+1500+24+24+TA	9	4	9,5	4
CS+WB+80+1500+24+24+60	8	3	9	4

CS+WB+80+1500+24+96+TA	9	4	9,5	4
CS+WB+80+1500+24+96+60	8	3	8	3
CS+WB+80+17000+0+24+TA	7	3	8	3
CS+WB+80+17000+0+24+60	7	3	9	4
CS+WB+80+17000+0+96+TA	9	4	9	4
CS+WB+80+17000+0+96+60	9,5	4	10,2	4
CS+WB+80+17000+24+24+TA	9	4	11	4
CS+WB+80+17000+24+24+60	8	3	9	4
CS+WB+80+17000+24+96+TA	9	4	10,2	4
CS+WB+80+17000+24+96+60	8,5	3	9	4
CS+HY+Defloculante+TA+1500+0+24+TA	6	3	7	3
CS+HY+Defloculante+TA+1500+0+24+60	6	3	9	4
CS+HY+Defloculante+TA+1500+0+96+TA	6	3	8	3
CS+HY+Defloculante+TA+1500+0+96+60	5	2	7	3
CS+HY+Defloculante+TA+1500+24+24+TA	5	2	7	3
CS+HY+Defloculante+TA+1500+24+24+60	7	3	9	4
CS+HY+Defloculante+TA+1500+24+96+TA	7,5	3	9,5	4
CS+HY+Defloculante+TA+1500+24+96+60	7	3	9	4
CS+HY+Defloculante+TA+17000+0+24+TA	7,5	3	9	4
CS+HY+Defloculante+TA+17000+0+24+60	5,5	2	7,5	3
CS+HY+Defloculante+TA+17000+0+96+TA	5	2	6	3
CS+HY+Defloculante+TA+17000+0+96+60	7	3	9	4
CS+HY+Defloculante+TA+17000+24+24+TA	7	3	8	3
CS+HY+Defloculante+TA+17000+24+24+60	6	3	8	3
CS+HY+Defloculante+TA+17000+24+96+TA	6	3	7	3
CS+HY+Defloculante+TA+17000+24+96+60	6	3	7	3
CS+HY+Defloculante+80+1500+0+24+TA	8	3	9	4
CS+HY+Defloculante+80+1500+0+24+60	6	3	8,5	3
CS+HY+Defloculante+80+1500+0+96+TA	8	3	9,5	4
CS+HY+Defloculante+80+1500+0+96+60	7	3	9	4

CS+HY+Defloculante+80+1500+24+24+TA	7	3	10	4
CS+HY+Defloculante+80+1500+24+24+60	6	3	9	4
CS+WB+Defloculante+80+1500+24+96+TA	7	3	9	4
CS+HY+Defloculante+80+1500+24+96+60	6	3	8	3
CS+HY+Defloculante+80+17000+0+24+TA	5	2	7	3
CS+HY+Defloculante+80+17000+0+24+60	5	2	7	3
CS+HY+Defloculante+80+17000+0+96+TA	4	2	8	3
CS+HY+Defloculante+80+17000+0+96+60	7	3	8	3
CS+HY+Defloculante+80+17000+24+24+TA	5	2	6	3
CS+HY+Defloculante+80+17000+24+24+60	5	2	6	3
CS+HY+Defloculante+80+17000+24+96+TA	4,8	2	5	2
CS+HY+Defloculante+80+17000+24+96+60	6	3	6	3
CS+HY+TA+1500+0+24+TA	5	2	8	3
CS+HY+TA+1500+0+24+60	6	3	8	3
CS+HY+TA+1500+0+96+TA	4	2	6	3
CS+HY+TA+1500+0+96+60	6	3	8	3
CS+HY+TA+1500+24+24+TA	4	2	9	4
CS+HY+TA+1500+24+24+60	4	2	9	4
CS+HY+TA+1500+24+96+TA	5	2	9	4
CS+HY+TA+1500+24+96+TA	7	3	8	3
CS+HY+TA+17000+0+24+TA	6	3	8	3
CS+HY+TA+17000+0+24+60	5	2	10	4
CS+HY+TA+17000+0+96+TA	5	2	9	4
CS+HY+TA+17000+0+96+60	5	2	7	3
CS+HY+TA+17000+24+24+TA	6	3	9	4
CS+HY+TA+17000+24+24+60	4	2	9	4
CS+HY+TA+17000+24+96+TA	6	3	9	4
CS+HY+TA+17000+24+96+60	6	3	8	3
CS+HY+80+1500+0+24+TA	6	3	9	4
CS+HY+80+1500+0+24+60	6	3	9	4

CS+HY+80+1500+0+96+TA	6	3	8	3
CS+HY+80+1500+0+96+60	7	3	10	4
CS+HY+80+1500+24+24+TA	6	3	8	3
CS+HY+80+1500+24+24+60	7	3	10	4
CS+HY+80+1500+24+96+TA	8	3	10	4
CS+HY+80+1500+24+96+60	6	3	9	4
CS+HY+80+17000+0+24+TA	5	2	10	4
CS+HY+80+17000+0+24+60	6	3	8	3
CS+HY+80+17000+0+96+TA	7	3	9	3
CS+HY+80+17000+0+96+60	6	3	9	4
CS+HY+80+17000+24+24+TA	3	2	9	4
CS+HY+80+17000+24+24+60	6	3	8	3
CS+HY+80+17000+24+96+TA	6	2	8	3
CS+HY+80+17000+24+96+60	6	2	8	3

Legenda:

Não Inchamento	>2
Inchamento baixo	3 a 5
Inchamento médio	6 a 8
Inchamento alto	<8

APÊNDICE 2

Análise de percentual de tensoativo incorporado das argilas naturais e das argilas organofilizadas

Argila	Tensoativo	Perda de massa (%)	Teor de tensoativo (%)
CINZA SUPERIOR	Cinza Superior Natural	6,040	
	CS+WB+Defloculante+TA+1500+0+24+TA	35,550	29,510
	CS+WB+Defloculante+TA+1500+0+24+60	35,642	29,602
	CS+WB+Defloculante+TA+1500+0+96+TA	34,418	28,378
	CS+WB+Defloculante+TA+1500+0+96+60	32,367	26,327
	CS+WB+Defloculante+TA+1500+24+24+TA	34,806	28,766
	CS+WB+Defloculante+TA+1500+24+24+60	32,413	26,373
	CS+WB+Defloculante+TA+1500+24+96+TA	32,264	26,224
	CS+WB+Defloculante+TA+1500+24+96+60	33,111	27,071
	CS+WB+Defloculante+TA+17000+0+24+TA	33,092	27,052
	CS+WB+Defloculante+TA+17000+0+24+60	33,060	27,020
	CS+WB+Defloculante+TA+17000+0+96+TA	32,580	26,540
	CS+WB+Defloculante+TA+17000+0+96+60	32,815	26,775
	CS+WB+Defloculante+TA+17000+24+24+TA	34,659	28,619
	CS+WB+Defloculante+TA+17000+24+24+60	32,443	26,403
	CS+WB+Defloculante+TA+17000+24+96+TA	30,801	24,761
	CS+WB+Defloculante+TA+17000+24+96+60	35,154	29,114
	CS+WB+Defloculante+80+1500+0+24+TA	32,434	26,394
	CS+WB+Defloculante+80+1500+0+24+60	33,450	27,410
	CS+WB+Defloculante+80+1500+0+96+TA	32,190	26,150
	CS+WB+Defloculante+80+1500+0+96+60	32,269	26,229
	CS+WB+Defloculante+80+1500+24+24+TA	34,742	28,702
	CS+WB+Defloculante+80+1500+24+24+60	33,459	27,419
	CS+WB+Defloculante+80+1500+24+96+TA	35,739	29,699
	CS+WB+Defloculante+80+1500+24+96+60	31,160	25,120
	CS+WB+Defloculante+80+17000+0+24+TA	35,588	29,548
	CS+WB+Defloculante+80+17000+0+24+60	33,014	26,974
	CS+WB+Defloculante+80+17000+0+96+TA	35,380	29,340
	CS+WB+Defloculante+80+17000+0+96+60	32,728	26,688
	CS+WB+Defloculante+80+17000+24+24+TA	36,456	30,416
	CS+WB+Defloculante+80+17000+24+24+60	33,079	27,039

CS+WB+Defloculante+80+17000+24+96+TA	35,452	29,412
CS+WB+Defloculante+80+17000+24+96+60	32,041	26,001
CS+WB+TA+1500+0+24+TA	34,648	28,608
CS+WB+TA+1500+0+24+60	31,080	25,040
CS+WB+TA+1500+0+96+TA	32,336	26,296
CS+WB+TA+1500+0+96+60	32,729	26,689
CS+WB+TA+1500+24+24+TA	33,146	27,106
CS+WB+TA+1500+24+24+60	32,769	26,729
CS+WB+TA+1500+24+96+TA	32,313	26,273
CS+WB+TA+1500+24+96+60	32,995	26,955
CS+WB+TA+17000+0+24+TA	35,572	29,532
CS+WB+TA+17000+0+24+60	32,224	26,184
CS+WB+TA+17000+0+96+TA	33,380	27,340
CS+WB+TA+17000+0+96+60	34,013	27,973
CS+WB+TA+17000+24+24+TA	33,647	27,607
CS+WB+TA+17000+24+24+60	33,110	27,070
CS+WB+TA+17000+24+96+TA	33,652	27,612
CS+WB+TA+17000+24+96+60	33,786	27,746
CS+WB+80+1500+0+24+TA	33,777	27,737
CS+WB+80+1500+0+24+60	35,350	29,310
CS+WB+80+1500+0+96+TA	33,387	27,347
CS+WB+80+1500+0+96+60	33,408	27,368
CS+WB+80+1500+24+24+TA	34,148	28,108
CS+WB+80+1500+24+24+60	34,745	28,705
CS+WB+80+1500+24+96+TA	33,766	27,726
CS+WB+80+1500+24+96+60	33,037	26,997
CS+WB+80+17000+0+24+TA	33,924	27,884
CS+WB+80+17000+0+24+60	32,119	26,079
CS+WB+80+17000+0+96+TA	30,323	24,283
CS+WB+80+17000+0+96+60	33,361	27,321
CS+WB+80+17000+24+24+TA	33,311	27,271
CS+WB+80+17000+24+24+60	37,607	31,567
CS+WB+80+17000+24+96+TA	33,033	26,993
CS+WB+80+17000+24+96+60	34,442	28,402
CS+HY+Defloculante+TA+1500+0+24+TA	23,704	17,664
CS+HY+Defloculante+TA+1500+0+24+60	20,347	14,307
CS+HY+Defloculante+TA+1500+0+96+TA	20,221	14,181
CS+HY+Defloculante+TA+1500+0+96+60	19,764	13,724

CS+HY+Defloculante+TA+1500+24+24+TA	18,574	12,534
CS+HY+Defloculante+TA+1500+24+24+60	20,598	14,558
CS+HY+Defloculante+TA+1500+24+96+TA	20,037	13,997
CS+HY+Defloculante+TA+1500+24+96+60	19,157	13,117
CS+HY+Defloculante+TA+17000+0+24+TA	19,636	13,596
CS+HY+Defloculante+TA+17000+0+24+60	23,370	17,330
CS+HY+Defloculante+TA+17000+0+96+TA	22,047	16,007
CS+HY+Defloculante+TA+17000+0+96+60	23,450	17,410
CS+HY+Defloculante+TA+17000+24+24+TA	21,058	15,018
CS+HY+Defloculante+TA+17000+24+24+60	22,425	16,385
CS+HY+Defloculante+TA+17000+24+96+TA	23,061	17,021
CS+HY+Defloculante+TA+17000+24+96+60	24,038	17,998
CS+HY+Defloculante+80+1500+0+24+TA	24,449	18,409
CS+HY+Defloculante+80+1500+0+24+60	21,900	15,860
CS+HY+Defloculante+80+1500+0+96+TA	20,764	14,724
CS+HY+Defloculante+80+1500+0+96+60	20,277	14,237
CS+HY+Defloculante+80+1500+24+24+TA	21,060	15,020
CS+HY+Defloculante+80+1500+24+24+60	21,231	15,191
CS+WB+Defloculante+80+1500+24+96+TA	21,847	15,807
CS+HY+Defloculante+80+1500+24+96+60	21,470	15,430
CS+HY+Defloculante+80+17000+0+24+TA	20,810	14,770
CS+HY+Defloculante+80+17000+0+24+60	22,026	15,986
CS+HY+Defloculante+80+17000+0+96+TA	21,530	15,490
CS+HY+Defloculante+80+17000+0+96+60	23,244	17,204
CS+HY+Defloculante+80+17000+24+24+TA	22,426	16,386
CS+HY+Defloculante+80+17000+24+24+60	23,720	17,680
CS+HY+Defloculante+80+17000+24+96+TA	23,050	17,010
CS+HY+Defloculante+80+17000+24+96+60	23,141	17,101
CS+HY+TA+1500+0+24+TA	23,643	17,603
CS+HY+TA+1500+0+24+60	19,308	13,268
CS+HY+TA+1500+0+96+TA	20,519	14,479
CS+HY+TA+1500+0+96+60	20,424	14,384
CS+HY+TA+1500+24+24+TA	19,308	13,268
CS+HY+TA+1500+24+24+60	20,519	14,479
CS+HY+TA+1500+24+96+TA	20,424	14,384

CS+HY+TA+1500+24+96+60	21,527	15,487
CS+HY+TA+17000+0+24+TA	21,515	15,475
CS+HY+TA+17000+0+24+60	20,122	14,082
CS+HY+TA+17000+0+96+TA	20,804	14,764
CS+HY+TA+17000+0+96+60	21,515	15,475
CS+HY+TA+17000+24+24+TA	21,515	15,475
CS+HY+TA+17000+24+24+60	20,122	14,082
CS+HY+TA+17000+24+96+TA	20,119	14,079
CS+HY+TA+17000+24+96+60	20,515	14,475
CS+HY+80+1500+0+24+TA	19,579	13,539
CS+HY+80+1500+0+24+60	20,509	14,469
CS+HY+80+1500+0+96+TA	19,606	13,566
CS+HY+80+1500+0+96+60	20,834	14,794
CS+HY+80+1500+24+24+TA	19,460	13,420
CS+HY+80+1500+24+24+60	20,681	14,641
CS+HY+80+1500+24+96+TA	19,940	13,900
CS+HY+80+1500+24+96+60	20,422	14,382
CS+HY+80+17000+0+24+TA	21,478	15,438
CS+HY+80+17000+0+24+60	20,870	14,830
CS+HY+80+17000+0+96+TA	21,239	15,199
CS+HY+80+17000+0+96+60	22,231	16,191
CS+HY+80+17000+24+24+TA	20,899	14,859
CS+HY+80+17000+24+24+60	21,415	15,375
CS+HY+80+17000+24+96+TA	31,081	25,041
CS+HY+80+17000+24+96+60	31,081	25,041