



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



TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DE COMPOSIÇÕES DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARA
FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO EM ÁGUAS
ULTRAPROFUNDAS**

FRANCISCO KEGENALDO ALVES DE SOUSA

**Campina Grande, PB
Abril/2010**

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

**ESTUDO DE COMPOSIÇÕES DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARA
FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO EM ÁGUAS
ULTRAPROFUNDAS**

Francisco Kegenaldo Alves de Sousa

Tese apresentada ao Programa de Pós-
-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade Federal de
Campina Grande (UFCG), em
cumprimento às exigências para obtenção
do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadores: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande, PB

Abril/2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S725c

2010 Sousa, Francisco Kegenaldo Alves de

Estudo de composição de argilas organofílicas para fluidos de perfuração de poços de petróleo em águas ultraprofundas / Francisco Kegenaldo Alves de Sousa – Campina Grande, 2010. 124 fl. il.:

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

Referências.

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

1. Fluidos de Perfuração. 2. Reologia. 3. Delineamento de Misturas. 4. Aditivo Não Iônico. I. Título.

CDU – 532.527(043)

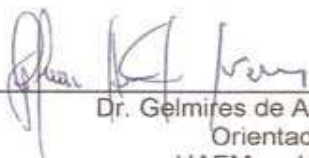
**ESTUDO DE COMPOSIÇÕES DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARA
FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO EM ÁGUAS
ULTRAPROFUNDAS**

Francisco Kegenaldo Alves de Sousa

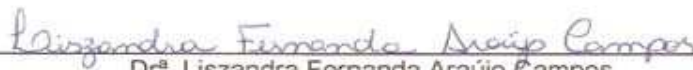
Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), em cumprimento às exigências para obtenção do grau de DOUTOR EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Tese aprovada em 14 de abril de 2010.

Banca Examinadora:



Dr. Gelmires de Araújo Neves
Orientador
UAEMa – UFCG




Dr.ª Lizabetha Fernanda Araújo Campos
Examinadora Externa
DEMA/CT/UEPB



Dr. Heber Carlos Ferreira
Examinador Interno
UAEMa/UFCG



Dr. Rafael Di Falco Cossiello
Examinador Externo
Pesquisador da OXITENO S.A. IND.E COM.
Mauá – SP



Dr. Hélio de Lucena Lira
Examinador Interno
UAEMa/UFCG



Dr. Heber Sivini Ferreira
Examinador Externo
IFPB/COMEC.

VITAE DO AUTOR

- Químico Industrial pela URNe (1986).
- Especialização em Engenharia de Produção pela UFCG (2002).
- Mestre em Engenharia de Produção pela UFPB (2005).

“Pouco conhecimento faz com que as criaturas se sintam orgulhosas.

Muito conhecimento, que se sintam humildes.

*É assim que as espigas sem grãos erguem
desdenhosamente a cabeça para o céu, enquanto que
as cheias a baixam para a terra, sua mãe.”*

(Leonardo da Vinci)

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a meu Pai, **Francisco Romualdo de Souza**, que ajudou a alimentar a realização deste sonho, por acreditar no meu potencial, mesmo quando não me achava capaz de superar as dificuldades impostas pela vida e que, infelizmente, não está mais aqui para vê-lo realizado.

A minha esposa, **Sueli**, que abriu mão do seu crescimento profissional, para cuidar da educação de nossos filhos, fazendo com que meus sonhos fossem realizados.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que tem me proporcionado.

Aos meus orientadores, Professor Dr. Gelmires de Araújo Neves, pela orientação, contribuição, incentivo e encorajamento na realização deste objetivo e ao Professor Dr. Heber Carlos Ferreira, que se mostrou amigo, mestre e que, com seu conhecimento científico, soube orientar com clareza e dedicação a idealização e realização deste trabalho.

À Professora Lyszandra Campos, agradeço pelo incentivo, pela importante colaboração na discussão do trabalho, pelas proveitosas idéias e pelas sugestões que muito contribuíram para esta forma final da tese.

À aluna de iniciação científica Alana Ramos, pela valiosa colaboração na parte experimental deste trabalho.

A todos que fazem o Laboratório de Reciclagem, meus sinceros agradecimentos pela presteza e pelas discussões em grupo, pelo incentivo e caminhada em conjunto, em especial a Jorge, por confeccionar os dispositivos necessários, viabilizando o desenvolvimento da parte experimental desta tese.

Agradeço especialmente aos representantes das empresas: UBM – União Brasileira de Mineração S/A, pelo fornecimento da amostra de argila bentonítica Chocolate UBM, e à Mineração Bravo, pelo fornecimento das argilas Bofe e Verde-Iodo. À OXITENO, pelo fornecimento das amostras de Sal Quaternário de Amônio e do Tensoativo Não-iônico.

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

Especialmente minha família: Sueli, Matheus e Rebecca, por todo apoio, incentivo e companheirismo nesta caminhada, que souberam ter paciência e compreensão da minha ausência durante todo este período; a meus irmãos, Manoel (Necão), José (Zezinho), e a meu primo, Carlos Urtiga, pela força financeira nos momentos em que mais precisei.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

ESTUDO DE COMPOSIÇÕES DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO EM ÁGUAS ULTRAPROFUNDAS

RESUMO

Diferente do que ocorre no cenário mundial, os maiores campos petrolíferos brasileiros se encontram em alto mar, o que torna sua exploração um desafio cada vez maior visto que, a cada dia, são descobertos reservatórios sob lâminas d'água mais profundas. Nessas perfurações se torna necessária a utilização de fluidos de perfuração base orgânica por apresentarem propriedades reológicas mais estáveis, comparativamente com os fluidos de base aquosa. As argilas organofílicas se constituem um insumo imprescindível à elaboração de fluidos de perfuração base orgânica. A Paraíba possui grandes jazidas de bentonitas, sobremaneira no Município de Boa Vista onde, devido ao seu processo de exploração, as bentonitas de melhor qualidade para uso em fluidos de perfuração não são mais encontradas. Neste estudo foram organofilizadas três tipos de argilas e suas composições foram introduzidas em formulações de fluidos base parafina, éster e óleo diesel, objetivando-se a avaliação do desempenho desses fluidos para as diversas propriedades reológicas e de filtração. Os resultados mostram a importância do estudo de composições de argilas organofílicas e a viabilidade na obtenção de fluidos com comportamento reológico satisfatório, potencializando o uso das argilas de qualidade inferior. As composições de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, organofilizadas, apresentam comportamentos semelhantes ao do padrão industrializado VG-69[®], podendo substituir a industrializada, para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base orgânica. Os fluidos base éster são promissores, com propriedades que atendem a maioria das restrições da API (2005) e ainda apresentam a vantagem de causar menores impactos ambientais quando comparados com os fluidos base orgânica diesel.

Palavras-chave: Fluidos de Perfuração; Reologia; Delineamento de Misturas; Tensoativo Não Iônico.

STUDY OF THE COMPOSITIONS OF ORGANOPHILIC CLAYS FOR DRILLING FLUIDS OF OIL WELLS IN ULTRA-DEEP WATER

ABSTRACT

Unlike the global scenario, the largest Brazilian oil fields are offshore, which makes its operation a growing challenge, because every day they are discovered reservoirs in water depths deeper. These perforations becomes necessary to use organic base drilling fluid rheological properties because they have more stable, compared to water-based fluids. The organoclays constitute an essential input to the development of organic base drilling fluids. Paraíba has large deposits of bentonite, especially in the city of Boa Vista, where because of the exploration process, the bentonite better for uses in drilling fluids are no longer found. In this study organophilized three types of clay and their compositions were introduced in the formulation of paraffin based fluids, ester and diesel, aiming to evaluate the performance of these fluids for various rheological and filtration. The results show the importance of study of organoclay compositions and feasibility in obtaining fluids with satisfactory rheological behavior, increasing the use of clays of lower quality. The compositions of bentonite clays from Boa Vista, PB, organophilized, have a behavior similar to that of standard industrial VG69[®], which may replace the industrialized, for use in drilling fluids for oil wells organic basis. The ester base fluids are promising, with properties that meet the restrictions of the API (2005) and still have the advantage of causing less environmental impacts when compared with the fluid organic base diesel.

Keywords: Drilling fluids; Rheology; Mixture delineament; Nonionic surfactant.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
SUMÁRIO	v
ÍNDICE DE TABELAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xv
CAPÍTULO 1	1
1.0 Introdução	1
1.1 Objetivo geral.....	3
1.2 Objetivos específicos	4
CAPÍTULO 2	5
2.0 Revisão bibliográfica	5
2.1 Fluidos de perfuração	5
2.1.1 Histórico.....	5
2.1.2 Funções dos fluidos de perfuração	6
2.1.3 Classificação dos fluidos de perfuração	8
2.1.4 Aditivos de fluidos de perfuração	9
2.2 Argilas bentoníticas.....	10
2.2.1 Estrutura	11
2.2.2 Capacidade de troca de cátions	13
2.2.3 Hidratação	14
2.3 Jazidas de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB	15
2.4 Estudos realizados com composições de argilas bentoníticas	19
2.5 Argila organofílica	20
2.5.1 Obtenção de argilas organofílicas	23
2.5.2 Usos industriais de argilas organofílicas.....	25
2.6 Planejamento de experimentos.....	26
2.6.1 O uso do delineamento de misturas	26

2.6.2 Metodologia de delineamento de misturas	29
2.6.3 Metodologia de superfície de resposta	33
2.6.3.1 Modelos de regressão	34
CAPÍTULO 3.....	36
3.0 Materiais e métodos	36
3.1 Materiais	36
3.1.1 Argilas bentoníticas	36
3.1.2 Argila organofílica	36
3.1.3 Sal quaternário de amônia.....	36
3.1.4 Tensoativo não-iônico.....	36
3.1.5 Meios líquidos orgânicos dispersantes	37
3.1.6 Aditivos	37
3.2 Métodos	38
3.2.1 Coleta e preparação das amostras	39
3.2.2 Ensaio de caracterização	39
3.2.2.1 Análise granulométrica por difração a laser (AG).....	39
3.2.2.2 Capacidade de troca de cátions (CTC) e área específica (AE) 39	
3.2.2.3 Análise química por fluorescência de raios X (EDX)	40
3.2.2.4 Difração de raios X (DRX)	40
3.2.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho (IR).....	40
3.2.2.6 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e TG)....	41
3.2.3 Transformação das argilas naturais em organofílicas	41
3.2.3.1 Inchamento de Foster (IF) e escolha do tensoativo.....	42
3.2.4 Delineamento de misturas	42
3.2.5 Preparação e análise dos fluidos de perfuração base orgânica	44
3.2.5.1 Formulação dos fluidos de perfuração	44
3.2.5.2 Escolha das emulsões.....	44
3.2.5.3 Técnica para preparação dos fluidos.....	45
3.2.6 Principais testes recomendados pela <i>American Petroleum</i>	
<i>Institute</i>	46
3.2.6.1 Peso específico (PE)	46
3.2.6.2 Estabilidade elétrica (EE)	46

3.2.6.3 Gel inicial (GI), gel final (GF), Viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (LE).....	46
3.2.6.4 Filtração.....	47
3.3 Estudo estatístico	47
3.4 Seleção de composições	48
CAPÍTULO 4.....	49
4.0 Resultados e discussão	49
4.1 Caracterização das argilas bentoníticas	49
4.1.1 Análise granulométrica (AG).....	49
4.1.2 Capacidade de troca de cátions (CTC).....	51
4.1.3 Área específica (AE).....	51
4.1.4 Análise química por fluorescência de raios X (EDX)	52
4.1.5 Difração de raios X (DRX)	54
4.1.6 Espectroscopia na região do infravermelho (IR).....	55
4.1.7 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e TG).....	56
4.2 Caracterização do tensoativo não-iônico e do sal quaternário de amônia.....	59
4.2.1 Análise termogravimétrica (TG).....	59
4.3 Argilas organofílicas.....	60
4.3.1 Inchamento de Foster (IF)	60
4.3.2 Análise do percentual de tensoativo não-iônico e do sal Quaternário de amônia	61
4.3.3 Difração de raios X (DRX)	63
4.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho (IR).....	65
4.3.5 Análise térmica diferencial (ATD)	67
4.3.6 Escolha das emulsões	69
4.3.7 Curvas de fluxo.....	70
4.3.7.1 Em meio dispersante parafina.....	70
4.3.7.2 Em meio dispersante éster.....	72
4.3.7.3 Em meio dispersante óleo diesel.....	74
4.4 Testes recomendados pelo API	76
4.4.1 Peso específico (PE)	76

4.4.2 Estabilidade elétrica (EE)	77
4.4.3 Gel inicial (GI)	78
4.4.4 Gel final (GF)	80
4.4.5 Viscosidade plástica (VP)	81
4.4.6 Limite de escoamento (LE)	83
4.4.7 Volume de filtrado (VF)	84
4.5 Estudo estatístico.....	85
4.6 Superfície de resposta	88
4.7 Seleção de composições	91
CAPÍTULO 5.....	92
5.0 Conclusões	92
CAPÍTULO 6.....	94
6.0 Sugestões	94
CAPÍTULO 7.....	95
7.0 Referências	95

TABELAS

Tabela 1 –	Funções desempenhadas pelos aditivos nas lamas de perfuração.....	10
Tabela 2 –	Aditivos e meios líquidos usados no trabalho experimental.....	37
Tabela 3 –	Composições obtidas através do planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado.....	43
Tabela 4 –	Componentes usados nas formulações dos fluidos.....	44
Tabela 5 –	Aspecto e resultado da escolha do emulsificante.....	45
Tabela 6 –	Propriedades avaliadas e valores ótimos segundo API.....	47
Tabela 7 –	Análise granulométrica das amostras de argilas naturais.....	49
Tabela 8 –	Distribuição granulométrica por tamanho de partículas das argilas naturais.....	50
Tabela 9 –	Capacidade de troca catiônica das amostras de argilas naturais	51
Tabela 10 –	Área específica das amostras de argilas naturais.....	52
Tabela 11 –	Composição química das amostras de argilas naturais.....	52
Tabela 12 –	Resultados dos ensaios de inchamento de Foster das argilas organofílicas obtidas a partir das argilas Chocolate UBM, Verde-lodo e Bofe, tratadas com tensoativos WB [®] e TA50 [®]	60
Tabela 13 –	Resultados dos ensaios de inchamento de Foster da argila organofílica VG-69 [®]	61
Tabela 14 –	Análise do percentual de tensoativo incorporado das argilas organofílicas e a padrão.....	62
Tabela 15 –	Valores de peso específico dos fluidos estudados.....	76
Tabela 16 –	Equações correlacionando os valores de GI, GF, VP, LE e VF com as frações mássicas das argilas organofílicas Bofe, Chocolate UBM e Verde-lodo.....	85
Tabela 17 –	Estatísticas relevantes para análise de variância das variáveis	

GI, GF, VP, LE e VF, todas ajustadas ao Modelo Cúbico Especial.....	86
Tabela 18 – Resultados dos testes de falta de ajuste para as variáveis estudadas (Modelo Cúbico Especial).....	87

FIGURAS

Figura 1 –	Representação esquemática da (a) folha de silicato tetraédrica e da (b) folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita.....	11
Figura 2 –	Representação esquemática da folha de silicato tetraédrica e da folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita.....	12
Figura 3 –	Hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica	15
Figura 4 –	Camada tipo 2:1.....	22
Figura 5 –	Síntese da argila organofílica a partir da esmectita sódica.....	24
Figura 6 –	Espaçamento basal da argila após modificação com sal quaternário de amônio.....	24
Figura 7 –	Espaço experimental para processos com três variáveis independentes, superfície de resposta e curvas de níveis.....	31
Figura 8 –	Arranjo simplex para três componentes, sem e com ponto centróide.....	32
Figura 9 –	Fluxograma do trabalho.....	38
Figura 10 –	Sistema ternário mostrando o triângulo das argilas organofílicas Bofe, Chocolate UBM, Verde-lodo e os pontos simplex.....	43
Figura 11 –	Análises granulométricas das argilas Chocolate UBM, Verde-lodo e Bofe.....	50
Figura 12a –	Difratograma de raios X da amostra de argila bentonítica natural Chocolate UBM.....	56
Figura 12b –	Difratograma de raios X da amostra de argila bentonítica natural Verde-lodo.....	56
Figura 12c –	Difratograma de raios X da amostra de argila bentonítica natural Bofe.....	56

Figura 13 –	Espectro de infravermelho das argilas bentoníticas estudadas....	56
Figura 14 –	Curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais da argila bentonítica Chocolate UBM.....	57
Figura 15 –	Curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais da argila bentonítica Verde-lodo.....	57
Figura 16 –	Curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais da argila bentonítica Bofe.....	58
Figura 17 a –	Resultado de termogravimetria do TA50 [®]	59
Figura 17 b –	Resultado de termogravimetria do Praepagem WB [®]	59
Figura 18 –	Difratogramas da argila Bofe modificada com o tensoativo não-iônico.....	63
Figura 19 –	Difratogramas da argila Chocolate UBM modificada com o tensoativo não-iônico.....	63
Figura 20 –	Difratogramas da argila Verde-lodo modificada com o tensoativo não-iônico.....	64
Figura 21 –	Espectro de infravermelho da argila Chocolate UBM organofilizada e natural e a padrão VG-69 [®]	65
Figura 22 –	Espectro de infravermelho da argila Verde-lodo organofilizada e natural e a padrão VG-69 [®]	66
Figura 23 –	Espectro de infravermelho da argila Bofe organofilizada e natural e a padrão VG-69 [®]	67
Figura 24 –	Curvas de análises térmicas diferenciais das argilas organofílicas Chocolate, Verde-lodo e Bofe.....	68
Figura 25 –	Curvas de fluxo dos fluidos (base parafina) das argilas Bofe, Chocolate UBM, Verde-lodo, organofilizadas com tensoativo não-iônico, e da VG-69 [®]	71
Figura 26 –	Curvas de fluxo dos fluidos (base parafina): BC (50,0% +	

	50,0%), BV (50,0% + 50,0%), CV(50,0% + 50,0%) e VG-69 [®]	71
Figura 27 –	Curva de fluxo dos fluidos (base parafina): BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%), BCV (16,7% + 16,7% + 66,7%), BCV (16,7% + 66,7% + 16,7%), BCV (66,7% + 16,7% + 16,7) e VG-69 [®]	72
Figura 28 –	Curvas de fluxo dos fluidos (base éster) das argilas Bofe, Chocolate UBM, Verde-lodo, organofilizadas com tensoativo não-iônico, e da VG-69 [®]	73
Figura 29 –	Curvas de fluxo dos fluidos (base éster): BC (50,0% + 50,0%), BV (50,0% + 50,0%), CV (50,0% + 50,0%) e VG-69 [®]	73
Figura 30 –	Curva de fluxo dos fluidos (base éster): BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%), BCV (16,7% + 16,7% + 66,7%), BCV (16,7% + 66,7% + 16,7%), BCV (66,7% + 16,7% + 16,7) e VG-69 [®]	74
Figura 31 –	Curvas de fluxo dos fluidos (base orgânica) das argilas Bofe, Chocolate UBM, Verde-lodo, organofilizadas com tensoativo não-iônico, e da VG-69 [®]	74
Figura 32 –	Curvas de fluxo dos fluidos (base orgânica): BC (50,0% + 50,0%), BV (50,0% + 50,0%), CV (50,0% + 50,0%) e VG-69 [®]	75
Figura 33 –	Curva de fluxo dos fluidos (base orgânica): BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%), BCV (16,7% + 16,7% + 66,7%), BCV (16,7% + 66,7% + 16,7%), BCV (66,7% + 16,7% + 16,7) e VG-69 [®]	75
Figura 34 –	Estabilidade elétrica dos fluidos formulados com as composições de argilas e com a argila VG-69 [®] . Fluido 1: B (100%); Fluido 2: C (100%); Fluido 3: V (100%); Fluido 4: BC (50% + 50%); Fluido 5: BV (50% + 50%); Fluido 6: CV (50% + 50%); Fluido 7: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%); Fluido 8: BCV (66% +16% + 16%); Fluido 9: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 10: BCV (16% + 16% + 66%).....	78
Figura 35 –	Gel inicial dos fluidos formulados com as composições de argilas e com a argila VG-69 [®] . Fluido 1: B (100%); Fluido 2: C	

- (100%); Fluido 3: V (100%); Fluido 4: BC (50% + 50%); Fluido 5: BV (50% + 50%); Fluido 6: CV (50% + 50%); Fluido 7: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%); Fluido 8: BCV (66% +16% + 16%); Fluido 9: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 10: BCV (16% + 16% + 66%)..... 79
- Figura 36 – Gel final dos fluidos formulados com as composições de argilas e com a argila VG-69[®]. Fluido 1: B (100%); Fluido 2: C (100%); Fluido 3: V (100%); Fluido 4: BC (50% + 50%); Fluido 5: BV (50% + 50%); Fluido 6: CV (50% + 50%); Fluido 7: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%); Fluido 8: BCV (66% +16% + 16%); Fluido 9: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 10: BCV (16% + 16% + 66%)... 81
- Figura 37 – Viscosidade plástica dos fluidos formulados com as composições de argilas e com a argila VG-69[®]. Fluido 1: B (100%); Fluido 2: C (100%); Fluido 3: V (100%); Fluido 4: BC (50% + 50%); Fluido 5: BV (50% + 50%); Fluido 6: CV (50% + 50%); Fluido 7: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%); Fluido 8: BCV (66% +16% + 16%); Fluido 9: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 10: BCV (16% + 16% + 66%)..... 82
- Figura 38 – Limite de escoamento dos fluidos formulados com as composições de argilas e com a argila VG-69[®]. Fluido 1: B (100%); Fluido 2: C (100%); Fluido 3: V (100%); Fluido 4: BC (50% + 50%); Fluido 5: BV (50% + 50%); Fluido 6: CV (50% + 50%); Fluido 7: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%); Fluido 8: BCV (66% +16% + 16%); Fluido 9: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 10: BCV (16% + 16% + 66%)..... 83
- Figura 39 – Volume de filtrado dos fluidos formulados com as composições de argilas e com a argila VG-69[®]. Fluido 1: B (100%); Fluido 2: C (100%); Fluido 3: V (100%); Fluido 4: BC (50% + 50%); Fluido 5: BV (50% + 50%); Fluido 6: CV (50% + 50%); Fluido 7: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%); Fluido 8: BCV (66% +16% + 16%); Fluido 9: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 10: BCV (16% + 16%

	+ 66%).....	84
Figura 40 –	Projeções das superfícies de resposta para (a) GI, (b) GF, (c) VA, (d) VP, (e) LE e (f) VF calculadas a partir do modelo cúbico especial.....	90

SIMBOLOGIA E ABREVIATURAS

Lista de Símbolos

Å - Angstrom

b - Coeficientes das equações de regressão

B – Proporção da argila Bofe

BC – Composição formulada com as argilas Bofe e Chocolate UBM

BCV – Composição formulada com as argilas Bofe, Chocolate UBM e Verde-lodo

BV – Composição formulada com as argilas Bofe e Verde-lodo

C – Proporção da argila Chocolate UBM

CV – Composição formulada com as argilas Chocolate UBM e Verde-lodo

ϵ_i - Erro experimental

GF – Gel final

GI – Gel inicial

i, j, k - Constantes

L300 – Leitura no viscosímetro Fann a 300 rpm

L600 – Leitura no viscosímetro Fann a 600 rpm

LE – Limite de escoamento

m – Parâmetro de espaçamento no arranjo simplex

q – Quantidade de componentes na composição

R² - Coeficiente de múltipla determinação

Teste F - Parâmetro estatístico

V – Proporção da argila Verde-lodo

Valor p – Parâmetro estatístico

VP - Viscosidade plástica

VF - Volume de filtrado

x - Proporção dos componentes na mistura.

Y - Estimativa da resposta GI, GF, VP, LE e VF

Lista de Abreviaturas

AE - Área Específica

AG – Análise Granulométrica por Difração a Laser

ANP – Agência Nacional de Petróleo

API - *American Petroleum Institute*

ATD – Análise térmica diferencial

BUN – Bentonit União do Nordeste

CCT – Centro de Ciências e Tecnologia

CNPq – Conselho Nacional de Pesquisas Tecnológicas

CQ – Composição química

CTC - Capacidade de troca de cátions

DNPM – Departamento Nacional da Produção Mineral

DRX –Difração de raios X

EDX – Análise química por fluorescência de raios X

HTTP – Alta temperatura e alta pressão

IR – Espectroscopia na região do infravermelho

MSR - Metodologia de Superfície de Resposta

pH - Potencial Hidrogeniônico

PR – Perda ao rubro

TG – Análise termogravimétrica

TU – Teor de umidade

UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UBM – União Brasileira de Mineração S/A

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

USP – Universidade de São Paulo.

1.0 Introdução

Produzidas a partir da reação de troca catiônica de uma argila hidrofílica com sais de amina ou de amônio quaternário, as argilas organofílicas foram introduzidas como controladores de reologia em fluidos de perfuração, na década de cinquenta. A argila organofílica pode ser dispersa em meio oleofílico, promovendo propriedades gelificantes ao fluido (DARLEY & GRAY, 1988; CAENN & CHILLINGAR, 1996). As argilas organofílicas são utilizadas na concentração de 2,0 a 15 lb/bbl (0,0057 a 0,0427 g/mL), dependendo da densidade do fluido formulado.

Dentre as inúmeras composições “argilas mais substâncias orgânicas” pesquisadas, as de maior importância industrial são as argilas organofílicas, obtidas a partir de argilas bentoníticas sódicas (com alto grau de inchamento em água) e sais quaternários de amônio (VALENZUELA, 1994).

Adequadamente tratadas com os sais quaternários de amônio, as bentonitas formam argilas do tipo organofílica, que são hidrofóbicas e têm grande afinidade com matrizes orgânicas. Esta argila poderá passar a apresentar elevados inchamentos em líquidos orgânicos específicos e a constituir dispersões viscosas, tixotrópicas e formarem, em base orgânica, mais salmoura, mais emulsificante e soluções coloidais (VALENZUELA, 1994). Em razão dessas propriedades, as argilas organofílicas são amplamente utilizadas como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base orgânica (RECK, 1993).

Atualmente, a Petrobras utiliza argilas organofílicas importadas na formulação dos fluidos base orgânica. Existe a necessidade de produtores nacionais de argilas organofílicas para tal aplicação, por isso da importância em substituir produtos importados por produtos nacionais (FERREIRA, 2005).

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, visto que são responsáveis por 88% de toda a produção de bentonita bruta beneficiada do Brasil (OLIVEIRA, 2006).

Em recente trabalho, FERREIRA (2009) desenvolveu uma nova sistemática para controle da organofilização de bentonitas visando ao seu uso em fluidos de perfuração base orgânica do tipo diesel, éster e parafina. Esta nova sistemática usa uma variante do tradicional inchamento de Foster (1953) possibilitando determinar a compatibilidade das argilas organofílicas com os meios dispersantes acoplados ao uso da difração de raios X 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 que atendem às especificações para viscosidade aparente, para aplicação em fluidos de perfuração base orgânica.

Os fluidos de perfuração consistem em uma fase líquida contínua, tratada quimicamente de forma a adequar suas propriedades às operações de perfuração (SOUZA SANTOS, 1992; AMORIM, 2003; CAMPOS, 2007). Suas propriedades principais são massa específica, viscosidade, homogeneidade, reatividade, filtrado e salinidade. Em relação ao meio dispersante líquido, os fluidos de perfuração podem ser de dois tipos: fluidos à base de água e fluidos base orgânica. Os fluidos base orgânica são formados por uma emulsão na qual a fase contínua é um líquido não aquoso e água saturada com NaCl e, como fase sólida, argilas organofílicas, entre outros (Barita, Hidróxido de Cálcio, etc...).

No Município de Boa Vista, PB, as argilas bentoníticas ocorrem nas minas Bravo, Juá e Lages. Em cada uma das minas os diversos tipos de argila são caracterizados por cores e propriedades específicas. Nos primeiros anos de exploração era possível encontrar argilas de tonalidades rósea, creme, vermelha, amarela, cinza, verde-claro, verde-lodo e chocolate (SOUZA SANTOS, 1992). Atualmente, muitas das argilas se encontram esgotadas e outras começando a rarear, a exemplo da argila Chocolate, considerada de boa qualidade para uso em fluidos de perfuração. Ainda em grande quantidade se encontram as argilas Bofe (argila de cor creme clara) e a Verde-lodo (AMORIM, 2003).

O desaparecimento das variedades de argila de melhor qualidade foi motivação para o desenvolvimento do trabalho de tese de doutorado desenvolvida por CAMPOS (2007) na UFCG. Composições das argilas disponíveis nos jazimentos de Boa Vista, PB, foram estudadas visando potencializar a utilização das argilas de qualidade inferior em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água. Neste estudo foram analisadas as propriedades: viscosidade plástica (VP) e o volume de filtrado (VF) das dispersões preparadas com composições das argilas Chocolate, Verde-lodo e Bofe, cujos resultados possibilitaram, através do delineamento de misturas, a determinação de uma gama de composições das argilas disponíveis que favorecem a melhoria das viscosidades e perdas por filtração e potencializam o uso das argilas de qualidade inferior (Bofe e Verde-lodo) em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água e argila.

Observa-se, ante o exposto, a necessidade da ampliação dos estudos de síntese de organofílicas a partir das bentonitas de Boa Vista, estendendo o estudo para as argilas disponíveis em maior quantidade nas jazidas (Bofe e Verde-lodo). As composições de argilas para fluidos base água estudadas por CAMPOS (2007), a otimização do processo de organofilização estudado por FERREIRA (2009) e a necessidade de utilização das argilas disponíveis em maior quantidade em Boa Vista, foram utilizados para introduzir argilas organofílicas sintetizadas na formulação de fluidos padrões, objetivando a avaliação do desempenho desses fluidos para as diversas propriedades reológicas e de filtração, segundo normalizações do *American Petroleum Institute – API* (2005), buscando-se obter argilas ou composições de argilas organofílicas adequadas para uso como viscosificante em fluidos de perfuração base orgânica. Este estudo poderá proporcionar, também, a substituição de argilas organofílicas importadas por argilas organofílicas nacionais e possibilitar sua produção por empresas locais, com grandes repercussões sociais.

1.1 Objetivo geral

O objetivo desta tese consiste no estudo do desempenho de fluidos de perfuração de poços de petróleo base orgânica, com ênfase na utilização de

composições de argilas organofílicas em fluidos de perfuração de poços de petróleo, obtidas com argilas bentoníticas disponíveis no município de Boa Vista, PB, como viscosificante.

1.2 Objetivos específicos

a) Caracterizar, física e mineralogicamente, as três variedades de bentonitas disponíveis no município de Boa Vista, PB;

b) transformar as bentonitas em bentonitas organofílicas;

c) escolher, por meio do inchamento de Foster, o tensoativo mais adequado aos meios dispersantes estudados;

d) caracterizar a argila organofílica industrializada utilizada como padrão e as argilas organofílicas obtidas;

e) formular fluidos de perfuração base orgânica utilizando-se as argilas/composições de argilas organofílicas como viscosificante, analisando a influência da variação das proporções dos diferentes tipos de argilas organofílicas através da metodologia de delineamento de misturas;

f) escolher proporções de emulsificantes e das razões água-dispersante (buscando aumento na proporção de água) na formulação dos fluidos;

g) avaliar diferentes meios dispersantes (óleo, éster e parafina);

h) estudar as propriedades reológicas dos fluidos, tais como: gel inicial, gel final, viscosidade plástica, limite de escoamento e volume de filtrado dos fluidos formulados por meio da metodologia de superfície de resposta;

i) comparar as propriedades dos fluidos obtidos com padrões especificados pelo API (*American Petroleum Institute*, 2005) e selecionar os fluidos que apresentem características reológicas adequadas para o processo de perfuração de poços de petróleo;

j) potencializar a utilização das bentonitas disponíveis no município de Boa Vista, PB.

2.0 Revisão bibliográfica

2.1 Fluidos de perfuração

2.1.1 Histórico

A água foi o principal componente do primeiro fluido de perfuração a ser utilizado no início do terceiro milênio (antes de Cristo) no Egito, onde poços de 20 pés (6 metros) de profundidade foram perfurados com brocas rotatórias controladas manualmente e a água utilizada para remoção de cascalho nesses poços.

De acordo com Confúcio (600 anos antes de Cristo), poços foram perfurados na China utilizando-se salmoura como fluido durante o início da dinastia Chou (1122-250 antes de Cristo). Muitos poços de algumas centenas de pés (acima de 30,4 metros) de profundidade foram perfurados perto da fronteira do Tibet, utilizando-se salmoura, gás e água como fluido de perfuração (BRANTLY, 1971).

Os fluidos de perfuração foram utilizados inicialmente, em processos de perfuração no final do século XIX, sendo a primeira patente de um fluido datada de 1887 (EUA). A formulação desse fluido consistia em água, argila, grãos de trigo e cimento (CHILINGARIAN & VORABUTR, 1981).

Ao longo do tempo a necessidade de se perfurar poços cada vez mais profundos e em regiões diversas, fez surgir uma enorme variedade de fluidos de perfuração. Rapidamente se percebeu a intrínseca relação entre água e folhelho, sendo este encontrado frequentemente durante as perfurações; daí, na tentativa de se minimizar as interações entre o folhelho e a água foram desenvolvidos, em meados do século XX, fluidos com aditivos poliméricos e eletrólitos, porém este cenário mudou bastante após a introdução dos fluidos à base de óleo.

Nas décadas de 70 e 80 se usavam, predominantemente, os fluidos à base de óleo, já que eles eram capazes de promover a estabilização de poços além de proporcionar boa lubricidade, resistência à temperatura e redução de danos à formação (BLOYS *et. al.*, 1994). 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, mas, 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.

Atualmente, a maioria das perfurações no mundo usa fluidos à base de água e aditivos poliméricos (CAENN & CHILLINGAR, 1996). São inúmeros os aditivos poliméricos utilizados pela indústria na formulação de fluidos, sendo a eles atribuída a capacidade de controlar diferentes propriedades (LAUZON, 1982; CARICO & BAGSHAW, 1978). LAUZON (1982) publicou uma rica revisão acerca dos diferentes tipos de polímeros e suas utilizações como aditivos em fluidos de perfuração.

2.1.2 Funções dos fluidos de perfuração

O sucesso da perfuração de poços de petróleo e seu custo dependem, em grande parte, das propriedades do fluido de perfuração, principalmente quando se trata de poços muito profundos (RODRIGUES JR, 2005 e REIS, 2003).

São funções dos fluidos de perfuração (VAN DYKE, 2000; ECONOMIDES *et. al.*, 1998; BOURGOYNE *et. al.*, 1991; LUMMUS & AZAR, 1986):

✓ Lubrificar e resfriar a broca

O peso e a rotação sobre a broca são muito elevados, gerando atrito e, conseqüentemente, calor, necessitando de resfriamento oferecido pelo fluido de perfuração. A fricção entre a broca e as paredes do poço também é bastante elevada, exigindo lubrificação também proporcionada pelo fluido.

✓ Limpar o poço e transportar o cascalho à superfície

O fluido de perfuração tem a função de “limpar” o poço, ou seja, abrir passagem para a broca, retirando os detritos de rocha já triturados, para que não haja perda de tempo “retriturando-os”, o que reduz a taxa de penetração

nas formações. O cascalho é carregado para a superfície pelo espaço anular situado entre a coluna de perfuração e as paredes do poço.

✓ Proteger e suportar as paredes do poço

O fluido de perfuração fornece a pressão hidrostática necessária para evitar o colapso das paredes do poço. O controle das pressões no interior do poço é feito pelo fluido através da geração de uma pressão hidrostática superior à pressão dos fluidos, das formações (aqueles contidos nos poros das formações) cortadas pela broca. Quando esta pressão hidrostática se torna menor do que a das formações e em presença de permeabilidade suficiente, pode ocorrer o fluxo de fluido de formação para o interior do poço que, se não devidamente controlado, pode transformar-se em erupção (*blowout*). Quando o fluido exerce pressão sobre as paredes do poço uma parcela penetra nos poros da formação (filtrado). As partículas sólidas da lama se aderem nas paredes do poço formando uma fina camada impermeável que estabiliza as formações (*mud cake* e que pode ser traduzido como “reboco”). Esta camada, além de estabilizar as paredes do poço reduz a absorção de fluido de perfuração pelas formações, à chamada perda de fluido, quando se diz que “o poço está bebendo”.

✓ Prevenir a entrada de fluidos da formação para dentro do poço

A pressão hidrostática do fluido de perfuração no poço pode ser a mesma, maior ou menor que a pressão das formações perfuradas. Quando a pressão do fluido no poço é igual à das formações diz-se que o poço está balanceado; quando ela é menor que a das formações, diz-se que o poço está sub-balanceado e, quando é maior que a das formações diz-se que o poço está sobrebalanceado. No caso sub-balanceado (pressão menor) é permitida e pode ocorrer a penetração de fluidos da formação no interior do poço; este fluxo descontrolado é denominado “*kick*”, que pode progredir para uma erupção, se não controlada. Portanto, a perfuração deve ser conduzida com um fluido de peso/densidade que proporcione a pressão adequada para manter os fluidos da formação longe do poço, a menos que a perfuração seja sub-balanceada (reduzida).

✓ Trazer à superfície informações a respeito das formações perfuradas

O cascalho e o fluido de perfuração que chegam à superfície, constituem valiosas fontes de informações sobre as formações que estão sendo perfuradas. Geólogos examinam o cascalho para saber que tipos de formações estão perfurados no momento, assim como os técnicos de fluido de perfuração analisam o seu retorno, avaliando o quanto de água, gás ou óleo, está entrando no poço.

2.1.3 Classificação dos fluidos de perfuração

Comumente, os fluidos de perfuração são classificados de acordo com o componente principal, que constitui a fase contínua. Esses componentes podem ser gás, água ou óleo.

Nos fluidos à base de gás se incluem aqueles nos quais o gás é a fase contínua (gás seco), e aqueles em que o gás é a fase descontínua, como em espumas e espumas compactas.

Quando o componente principal da fase contínua é um líquido, o termo lama é muito usado para a mistura formada pelos sólidos suspensos no líquido. Os fluidos são subdivididos em fluidos à base de água e fluidos à base de óleo. A presença de ambos os líquidos (óleo e água) juntos, resulta em uma emulsão, formada através de agitação e da presença de um emulsificante adequado. A natureza química do agente emulsificante e as concentrações de fase contínua e dispersa determina se o óleo está emulsificado na água (fluido de emulsão de óleo) ou se a água está emulsificada no óleo (emulsão invertida) (RODRIGUES JR, 2005; REIS, 2003).

Fluidos à base de água: A grande maioria dos fluidos de perfuração utilizados no mundo é formada por líquidos à base de água (MMS, 2000). O fluido à base de água consiste numa mistura de sólidos, líquidos e aditivos químicos tendo a água como a fase contínua. O líquido base pode ser a água salgada, água doce ou água salgada saturada (salmoura), dependendo da disponibilidade e das necessidades relativas ao fluido de perfuração (ECONOMIDES *et. al.*, 1998).

Os principais tipos de fluidos à base de água são os fluidos convencionais, fluidos naturais, fluidos dispersos tratados com lignossulfonados, fluidos tratados com cal, fluidos tratados com gesso, fluidos não dispersos tratados com cal e polímeros, fluidos salgados tratados com polímeros, fluidos de base KCl, fluidos isentos de sólidos e os fluidos biopoliméricos (VEIGA, 1998).

Fluidos à base de óleo: Esse tipo de fluido é utilizado para perfurações nas quais a estabilidade e a inibição do inchamento de folhelhos são necessários, tais como em seções profundas de poços submetidos a altas pressões, poços submetidos a altas temperaturas e em casos em que o poço é perfurado direcionalmente (onde existe um aumento do atrito entre a haste de perfuração e as paredes do poço) (VEIL *et. al.*, 1996; CHRISTOPHER, 1995). Se comparados com os fluidos à base de água, os à base de óleo são mais caros e possuem efeitos ambientais negativos (DARLEY & GRAY, 1988; BURKE, 1995).

2.1.4 Aditivos de fluidos de perfuração

Os aditivos são substâncias químicas que, quando adicionadas ao fluido lhe conferem propriedades especiais, requeridas durante as atividades de perfuração.

Esses aditivos podem desempenhar uma série de funções, como indicado na Tabela 1 (MACHADO, 2002). Atualmente se encontra disponível, no mercado, uma variedade de aditivos que possuem diferentes funções em decorrência da variedade de situações encontradas durante a perfuração de poços.

Tabela 1: Funções desempenhadas pelos aditivos nas lamas de perfuração (De acordo com as descrições adotadas pelo *América Petróleo Instituto - API* e o *Internacional Association of Drilling Contractors –IADC*) (MACHADO,2002)

Função	Ação	Tipo de aditivo
Surfactantes (agentes ativantes de superfície)	Reduzir a tensão interfacial (força de contração devida a diferenças fisicoquímicas nas superfícies de contato de sistemas água/óleo, água/sólidos e água/ar	Dependendo das superfícies envolvidas, os aditivos podem agir como emulsificantes ou de-emulsificantes, floculantes ou defloculantes e umidificantes
Emulsificantes (tensoativos)	Criar uma mistura heterogênea (emulsão) de dois fluidos insolúveis. Dependendo do aditivo usado, a emulsão pode ser catiônica (carga positiva), aniônica (carga negativa), ou não iônica (neutra)	Ácidos graxos e aminas em fluidos à base de óleo e sabões e ácidos orgânicos em fluidos à base de água
Floculantes	Promover a floculação das partículas coloidais em suspensão, formando flocos e com isto aumentar a viscosidade para melhorar a limpeza do poço	Salmouras, cal hidratada, sulfato de cálcio hidratado, polímeros à base de acrilamida e tetrafosfato
Dispersantes defloculantes ou	Reduzir a atração (floculação) entre as partículas de argila melhorando, assim, a capacidade de bombeamento do fluido	Vários polifosfatos, lignita, materiais lignosulfonatos
Lubrificantes	Reduzir o coeficiente de atrito	Óleos, líquidos sintéticos, grafite, surfactantes, glicóis e glicerina
Inibidores do inchamento de folhelhos	Reduzir a hidratação de folhelhos para prevenir o alargamento excessivo do poço e o levantamento ou desabamento, enquanto folhelhos sensíveis à água estão sendo perfurados	Fontes de cálcio solúvel e potássio, assim como sais orgânicos
Redutores do filtrado	Diminuir a perda do fluido, uma medida da tendência da fase líquida da lama de perfuração de passar através do reboco de filtração para dentro da formação	Argilas de bentonita e lignita, carboximetilcelulose (CMC), poliacrilato e goma pré-gelatinizada ex. Ecotrol
Controle do pH	Controlar o grau de acidez ou alcalinidade do fluido	Soda cáustica, cal, bicarbonato de sódio e ácidos comuns
Redutores de cálcio	Reduzir o cálcio na água do mar	Soda cáustica, bicarbonato de sódio
Viscosificantes ou espessantes	Aumentar a viscosidade para melhorar a limpeza do poço e suspensão de sólidos	Bentonita, CMC, argilas atapulgíticas
Adensantes (Materiais que adicionam peso)	Controlar as pressões de formação por possuírem alta massa específica	Barita, compostos de chumbo, óxidos de ferro, carbonatos de cálcio e compostos similares possuindo alta densidade

2.2 Argilas bentoníticas

O termo bentonita, segundo a literatura, foi aplicada pela primeira vez, a um tipo de argila plástica e coloidal de uma rocha descoberta em Fort Benton, Wyoming-EUA. Essas argilas apresentam a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade. No Brasil são

utilizados os termos bentonita e bentonítico para materiais argilosos montmoriloníticos, sem qualquer informação quanto à origem geológica ou composição mineralógica (SOUZA SANTOS, 1992). A definição de GRIM & NUVEN (1978), é a mais adotada. O autor afirma que a bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral esmectita e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este argilomineral.

Este argilomineral faz parte do grupo esmectita, uma família de argilas com propriedades semelhantes. O termo bentonita também é usado para designar um produto com alto teor de esmectita. A bentonita pode ser cálcica ou sódica, e apresenta 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 separar-se até a sua célula unitária, como é o caso do sódio.

2.2.1 Estrutura

A montmorilonita, argilomineral do grupo das esmectitas, é constituída por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas, como pode ser observado nas Figuras 1 e 2.

As camadas são contínuas nas direções dos eixos a e b e seu empilhamento, podem ser ao acaso ou, em alguns casos, com alguma ordem. Suas camadas sucessivas se encontram ligadas fracamente entre si, permitindo que camadas de água possam penetrar entre elas (SOUZA SANTOS, 1989).

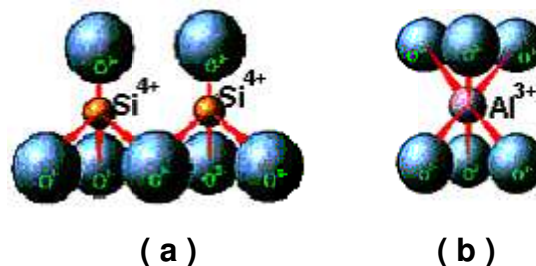


Figura 1: Representação esquemática da (a) folha de silicato tetraédrica e da (b) folha central octaédrica da estrutura do argilomineral montmorilonita

Fonte: VALENZUELA DIAZ, 2003; *apud* CAMPOS, 2007

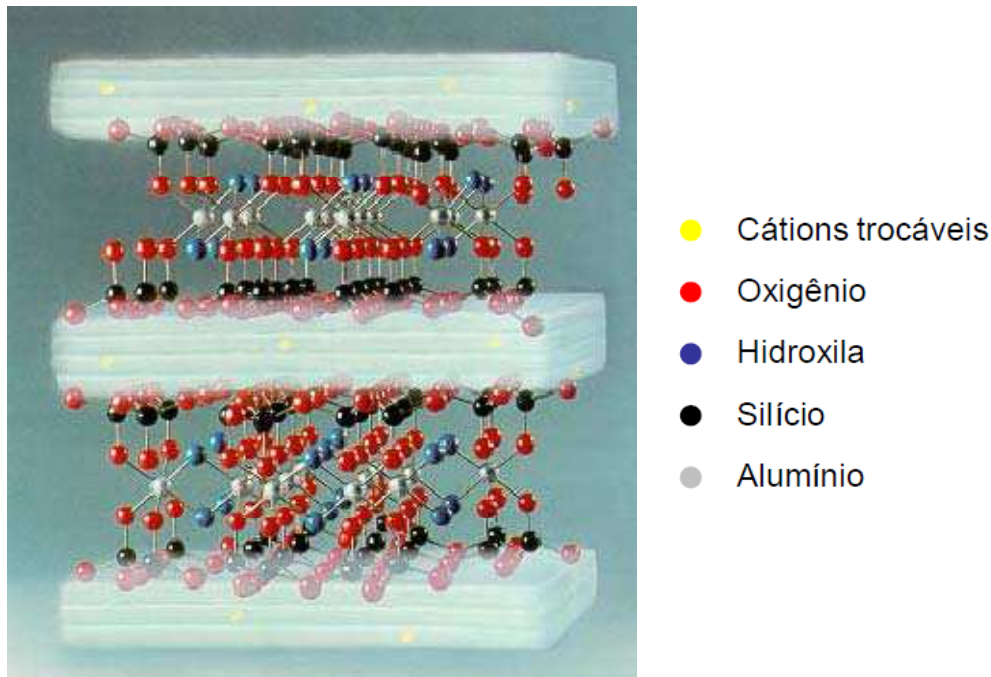


Figura 2: Representação esquemática da estrutura do argilomineral montmorilonita
Fonte: VALENZUELA DIAZ, 2003; *apud* CAMPOS, 2007

As unidades formadas por tetraedros que possuem composição SiO_4 se polimerizam, compartilhando três oxigênios que formam uma malha hexagonal, como visto na Figura 1, de estrutura contínua, em duas dimensões. Esta folha é chamada tetraédrica.

A outra unidade de folha, chamada octaédrica, é formada por cátions em coordenação octaédrica que também se polimerizam em duas dimensões compartilhando quatro oxigênios.

Os cátions que participam desta unidade octaédrica são: Al, Mg, Fe mais outros cátions como Li, Cr, Mn, Ni, Cu e Zn, podem ocupar esses lugares.

Trocas isomórficas em nível de camada tetraédrica (onde o Si^{4+} pode ser substituído por Al^{3+} , Fe^{3+}), e no nível de folha octaédrica (em que o Al^{3+} pode ser trocado por cátions Fe^{2+} , Mg^{2+} , ...) deixam como resultado um excesso de cargas negativas que são neutralizadas por cátions ou cátions hidratados posicionados no espaço interlamelar.

MOONEY *et. al.*, (1952) afirmam que a carga negativa é balanceada por cátions intercalados entre as unidades estruturais e esses cátions, denominados cátions trocáveis, podem ser íons alcalinos terrosos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) ou metal alcalino Na^+ . Quando este cátion é o Na^+ , a argila é conhecida

como bentonita sódica e, na literatura de fluidos de perfuração, como bentonita. De forma análoga, quando cátions Ca^{2+} são adsorvidos à superfície da argila, esta é conhecida como bentonita cálcica. Não são comuns as argilas magnesianas, mas há ainda um terceiro tipo, denominado bentonitas policatiônicas, nas quais estão presentes os cátions supracitados. Argilas desse tipo são encontradas no Brasil.

2.2.2 Capacidade de troca de cátions

Os argilominerais esmectínicos exibem uma alta capacidade de troca de cátions, isto é, os íons fixados na sua superfície, entre as camadas e dentro dos canais do retículo cristalino podem ser trocados numa reação química por outros íons presentes em uma solução aquosa, sem que isto venha trazer uma modificação de sua estrutura cristalina (ODOM, 1984).

A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons permutáveis influem grandemente nas suas propriedades físico-químicas e nas suas aplicações tecnológicas (ODOM, 1984). Esses íons trocáveis podem ser orgânicos e/ou inorgânicos (SOUZA SANTOS, 1975).

A capacidade de troca catiônica nos argilominerais varia de 80 a 150 meq/100g na montmorilonita, de 3 a 15 meq/100g na caulinita, de 5 a 10 meq/100g na haloisita· $2\text{H}_2\text{O}$, de 10 a 40 meq/100g na haloisita· $4\text{H}_2\text{O}$, de 10 a 40 meq/100g na illita ou clorita e de 100 a 150 meq/100g na vermiculita. Também a matéria orgânica contida nas argilas pode ter uma capacidade de troca catiônica elevada, da ordem de até 300 meq/100g; as zeólitas e vermiculitas também possuem capacidade de troca de cátions dessa ordem (os dados em meq estão associados com a equivalência das cargas dos íons trocáveis) (GRIM, 1968).

A substituição isomórfica, conforme sugerido por VAN OLPHEN (1977), é a principal fonte de carga negativa observada sobre as partículas de argila. Esta carga negativa não balanceada é compensada pela adsorção sobre a superfície de cátions monovalentes, bivalentes, trivalentes ou polivalentes que são trocáveis e coordenados por água (SOUZA SANTOS, 1975).

Os íons trocáveis são mantidos geralmente, em torno das arestas laterais das partículas dos argilominerais; em alguns casos, particularmente na montmorilonita, nos próprios planos basais. A reação química de troca iônica não requer somente um meio líquido para ocorrer podendo efetuar-se entre faces ou, ainda, entre partículas do argilomineral e outro mineral qualquer (SOUZA SANTOS, 1975).

Nas montmorilonitas a capacidade de troca de cátions se deve sobretudo à substituição de Al^{3+} em posições octaédricas por outros cátions, principalmente Mg^{2+} e por Fe^{2+} , menos frequentemente, à substituição de Si^{4+} por Al^{3+} em folhas tetraédricas (SOUZA SANTOS, 1975).

2.2.3 Hidratação

Quando folhas individuais de montmorilonita são expostas à água, suas moléculas são adsorvidas às superfícies das sílicas; com o avanço da adsorção, tem-se como resultado a separação das camadas de argila o que proporciona a exposição de uma área maior para hidratação. Este comportamento é chamado inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. A espessura da camada de água interlamelar varia com a natureza do cátion adsorvido e com a quantidade de água disponível.

Se o cátion é o sódio, o inchamento pode progredir desde 9,8 Å; quando a argila é exposta ao ar e a um máximo de 40,0 Å, quando a argila é totalmente dispersa em um meio líquido (LUMMUS & AZAR, 1986). Até os 40,0 Å de expansão basal, as camadas lamelares basais de cargas elétricas opostas são atraídas umas às outras pelas forças de Van der Waals. Aos 40,0 Å, as camadas estruturais não possuem praticamente forças de atração entre si, suficientes para formar o empilhamento das camadas basais. Acima dos 40,0 Å, o movimento browniano do meio vence as forças de Van der Waals, as camadas lamelares se separam e se dispersam no líquido (SOUZA SANTOS, 1992).

Se o cátion for cálcio, o inchamento interlamelar varia de 11,8 Å, quando em estado seco, a um máximo de 18,0 Å quando úmido. A diferença no

inchamento das montmorilonitas sódicas e cálcicas se deve à força de atração entre as camadas. Na presença do cálcio, ocorre a redução da quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto o cátion sódio provoca uma força atrativa menor, permitindo que uma quantidade maior de água penetre entre as camadas e seja, então, adsorvida, como pode ser visto na Figura 3 (LUMMUS & AZAR, 1986).

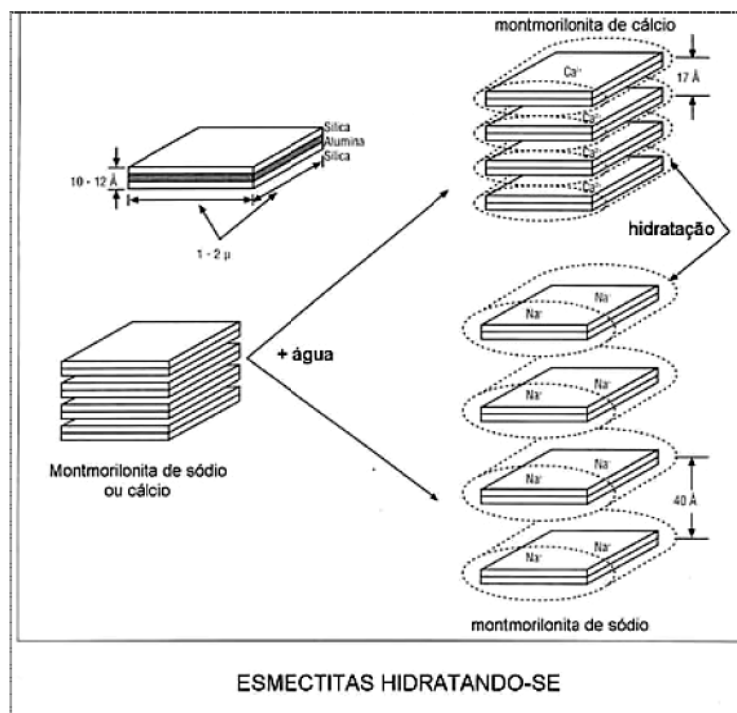


Figura 3: Hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica
Fonte: LUMMUS & AZAR, 1986; *apud* CAMPOS, 2007

O tamanho, a estrutura e forma das partículas, capacidade de troca de cátions, adsorção de água, densidade e a associação de partículas, determinam o comportamento reológico de suspensões de bentonitas, sendo de grande importância aos fluidos de perfuração.

2.3 Jazidas de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB

O interesse pelas argilas bentoníticas do município de Boa Vista, PB, data de algumas dezenas de anos, quando moradores da região as utilizavam como pigmentos nas pinturas de suas casas (DANTAS *et. al.*, 1984).

Os depósitos de argila de Boa Vista, PB, estão localizados em minas denominadas Lages, Bravo, Juá e Canudos, e as argilas naturais são identificadas de acordo com suas cores características; verde azeitona como verde-lodo, vermelho arroxeadado como chocolate e creme como bofe (DANTAS *et. al.*, 1984). Segundo SOUZA SANTOS (1968), é observada uma grande variedade de cores, com argilas de tonalidades rósea, verde, vermelha, creme, amarela, cinza e chocolate.

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 responsável por 88% de toda a produção de argila bruta e beneficiada do Brasil (OLIVEIRA, 2004).

No tocante à produção mundial, a única estatística disponível preliminar é referente aos Estados Unidos, com uma produção da ordem de 4,5 milhões de toneladas de bentonita/ano. O Brasil se situa entre os dez principais produtores. Em 2004, a quantidade de bentonita bruta e beneficiada produzida no Estado da Paraíba representou 88% do total da produção brasileira, sendo a parcela restante produzida no Estado de São Paulo (OLIVEIRA, 2004).

No segmento de processamento, além do beneficiamento simples de desintegração, homogeneização e secagem, é realizada a “ativação” pela adição do carbonato de sódio (barrilha), transformando a bentonita naturalmente policatiônica em sódica. A empresa paraibana BUN (Bentonit União Nordeste S.A.) responde por 74,0% da produção de argila beneficiada nacional, empresa esta fornecedora de bentonita sódica para fluidos de perfuração utilizados pela Petrobras, a BENTONISA com 9,1%, a DRESCON com 3,9% e a DOLOMIL com 3,3%. A Paraíba tem sido o principal estado produtor desse bem mineral, tanto bruto quanto beneficiado, onde hoje atuam nove empresas operando cerca de quatorze minas (TRINDADE, 2001).

Quarenta anos após a sua descoberta, o processo de exploração das jazidas de argilas de Boa Vista, PB, se torna cada vez mais intenso e, em virtude do processo de industrialização, as variedades de melhor qualidade já foram extraídas e atualmente não são mais encontradas. Segundo mineradores

da região, a reserva da argila Chocolate, considerada de boa qualidade, é suficiente para o abastecimento até os próximos cinco anos. Algumas argilas consideradas de qualidade inferior, podem ser encontradas em grande quantidade, como as argilas denominadas Bofe (argila de cor creme) e Verde-lodo (argila de cor verde escuro) (AMORIM, 2004).

Em virtude deste problema os mineradores da região começam a controlar o fornecimento de argilas de melhor qualidade, fornecendo aos compradores composições constituídas de aproximadamente 50% de argilas de boa qualidade e 50% das de qualidade inferior. As empresas beneficiadoras de maior porte procuram negociar a compra das variedades de argila na quantidade determinada pelos mineradores mas exigem que estas sejam vendidas separadamente. Assim, dão prioridade às argilas de melhor qualidade, utilizando-as em maior quantidade e, dependendo da finalidade do produto industrializado, chegam a desprezar as variedades de qualidade inferior (AMORIM & PEREIRA, 2003).

As principais jazidas de bentonita em operação no Brasil, estão localizadas no município de Boa Vista, Estado da Paraíba. Existem outros depósitos de bentonita no município de Vitória da Conquista, BA, com possibilidade de aproveitamento econômico.

As bentonitas de Boa Vista, PB, são policatiônicas e, para serem utilizadas industrialmente, precisam ser ativadas com carbonato de sódio (barrilha), para serem transformadas em sódicas. Este processo foi desenvolvido e patenteado na Alemanha, no ano de 1933, pela empresa Erbsloh & Co. e é atualmente utilizado pelos países que não dispõem de bentonita sódica natural.

Devido à abundância de reservas mundiais de bentonita, sua estimativa não vem sendo publicada. As reservas medidas e indicadas no Brasil, mediram 41,4 (preliminar) e 27,5 (revisada) milhões de toneladas em 2007. O estado do Paraná tem a maior porção das reservas medidas (38,6%), enquanto a Paraíba tem a maior parte das indicadas (88,2%). No total (medida mais indicada), as reservas paraibanas representam 55% do total e as paranaenses, 24% (DNPM, 2008).

A produção estimada de bentonita bruta no Brasil atingiu 329.647 t. em 2007. Este montante representa menos 21% em relação a 2006. A Paraíba produziu 88,5% de toda a bentonita bruta interna. São Paulo vem em seguida, com 7,3%, a Bahia em terceiro lugar com 3,9% e, por último, o Paraná, com apenas 0,2%. Oficialmente, quatorze empresas atuam neste segmento, no País; a maior delas é a Bentonit União Nordeste. A queda na produção bruta pode estar relacionada à paralisação da lavra, por razões técnicas e econômicas, de duas empresas: União Brasileira de Mineração S/A e *Süd Chemie* do Brasil Ltda, ambas localizadas em Boa Vista, PB (DNPM, 2008).

A produção interna de bentonita beneficiada (moída seca e ativada) cresceu 1,39% em relação a 2006. A distribuição geográfica da produção de bentonita moída seca se deu da seguinte forma: São Paulo com 97,5% do total e Paraná com 2,5% (DNPM, 2008).

A Bentonit União Nordeste, situada em Boa Vista, PB, produz exclusivamente bentonita do tipo ativada e contribuiu com 98,7% deste produto produzido no Brasil, seguida da empresa Bentonita do Paraná Mineração Ltda, localizada em Quatro Barras, PR, com 1,3%. Os dados preliminares relativos ao consumo estimado de bentonita bruta, no ano de 2007, indicaram a seguinte distribuição: extração de petróleo/gás (54%) e pelotização (46%). O município de Boa Vista, PB, foi o destino de (88%) das vendas de bentonita bruta em 2007. Para Campina Grande, PB, foram destinados 8,9% e, para Pocinhos, PB, 3,10% (DNPM, 2008).

O destino de bentonita beneficiada (moída seca) se distribuiu nos seguintes Estados: São Paulo, com 53,5%; Minas Gerais, com 30,7%; Paraná, com 5,2%; Rio Grande do Sul, com 4,65%; Santa Catarina, com 3,4% e Bahia, com 2,6%. As finalidades industriais para a bentonita moída seca se distribuíram entre graxas e lubrificantes, com 78,7%, fertilizantes com 11,1%, óleos comestíveis com 7,7% e fundição com 2,4%. O destino da bentonita ativada foi apurado entre os seguintes Estados: Espírito Santo, com 44,4% Minas Gerais com 27,7%, Rio Grande do Sul com 11,6%, Santa Catarina com 9,6%, São Paulo com 5,3% e Rio de Janeiro com 1,4%. Os usos industriais da bentonita ativada se distribuíram entre: pelotização de minério de ferro com

63%, fundição com 19,7%, ração animal com 11,6%, extração de petróleo e gás com 5,5% e outros produtos químicos com 0,2%. O consumo aparente brasileiro de bentonita bruta aumentou 86,3% em 2007 em relação a 2006 (DNPM, 2008).

2.4 Estudos realizados com composições de argilas bentoníticas

Segundo MURRAY (1991), composições de bentonitas sódicas e bentonitas cálcicas são normalmente utilizadas nas mais diversas aplicações visando à otimização das propriedades de cada uma delas.

Estudos realizados por KEREN (1991), sobre a reologia de composições de caulinita e bentonita, e por NEAMAN e SINGER (2000), sobre a reologia de composições de paligorskita com bentonita, mostraram que as propriedades reológicas e as interações entre as partículas do sistema dependem fortemente da concentração de bentonita na formulação.

Em geral, a formulação das argilas utilizadas na preparação dos fluidos de perfuração à base de água e argila corresponde a composições de argilas aditivadas utilizadas em proporções distintas para a composição de um fluido que deve atender aos inúmeros requisitos no processo de perfuração de poços de petróleo. As principais razões para a utilização de mais de uma argila na composição do fluido, é a possibilidade de combinar as propriedades de duas ou mais matérias-primas com características diferentes para a obtenção de um fluido que possua um conjunto de propriedades adequadas, sendo de grande importância que a proporção entre as suas argilas constituintes seja definida com critério.

Apesar da magnitude da questão, até o momento, na literatura são encontrados poucos dados relativos ao estudo de composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração.

Estudos recentes realizados pelo grupo de pesquisa, fluidos de perfuração, da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, mostraram que é possível corrigir as propriedades de viscosidades e volume de filtrado de fluidos obtidos com as argilas bentoníticas de Boa Vista, por meio da mistura de duas ou mais espécies de argilas bentoníticas disponíveis visando à sua

utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo (CAMPOS *et. al.*, 2005 e VIANA, 2005).

Os resultados obtidos por CAMPOS (2005) mostram a significância do estudo de composições de argilas bentoníticas e a viabilidade na obtenção de fluidos com comportamento reológico satisfatório, de acordo com as especificações atualmente vigentes para uso como agente viscosificante e tixotrópico em fluidos à base de água para perfuração de poços de petróleo.

2.5 Argila organofílica

Argilas organofílicas são argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre camadas estruturais e/ou adsorvidas à sua superfície. As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 20, com JORDAN, após a introdução, em 1913, da técnica de difração de raios X (PAIVA *et al.*, 2008; SILVA e FERREIRA, 2008; COELHO, 2007 e SOUZA SANTOS, 1992).

Argilas organicamente modificadas são argilas que foram alteradas ao trocar os cátions inorgânicos trocáveis adsorvidos à superfície da argila, com os cátions trocáveis da folha tetraédrica, em que o Si^{4+} pode ser substituído isomorficamente por Al^{3+} , Fe^{3+} , ou os cátions substituídos da folha octaédrica, em que o Al^{3+} pode ser substituído por Fe^{2+} , Mg^{2+} , etc..., por cátions orgânicos de cadeia longa (como as cadeias do sal: cloreto de benzalcônio - $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) resultando, assim, na síntese das argilas organofílicas.

As argilas têm afinidade com as moléculas orgânicas após a adsorção com sal quaternário de amônio que será explicado um pouco mais detalhadamente, na secção seguinte. Antes deste processo da transformação da argila natural para organofílica, não se consegue modificar a estrutura das argilas naturais que são inorgânicas, modificando então só a distância interplanar. As argilas naturais possuem geralmente, características organofóbicas, ou seja, as argilas ou seus argilominerais constituintes têm fobia ou repelem moléculas orgânicas; na sua grande maioria as argilas, são hidrofílicas (que têm afinidade com água).

Por isto, a base do processo de transformação das argilas hidrofílicas em argilas organofílicas, é fazer com que seus cátions naturais inorgânicos sejam trocados, em presença de água, por cátions orgânicos; contudo, em trabalho recente FERREIRA (2009), mostra que nos sais quaternários os cátions são trocáveis e, nos tensoativos, não-iônicos, o processo ocorre por adsorção.

O processo de organofilização usando o tensoativo não-iônico ocorre da seguinte forma: o tensoativo não-iônico (amina etoxilada) é adicionado à suspensão de bentonitas e o processo de organofilização ocorre por adsorção. Finalmente, todo este processo é monitorado pelo pH da solução, pela agitação mecânica no sistema e pelo tempo de contato entre as espécies mencionadas. Os tensoativos não-iônicos possuem cadeias longas de hidrocarbonetos (FERREIRA, 2009).

No livro *Ciência e Tecnologia de Argilas* (SOUZA SANTOS, 1989) observou-se que muitos tipos de sistemas como argilas somadas com substâncias orgânicas foram pesquisados e os de maior importância industrial foram as argilas organofílicas, obtidas a partir de argilas esmectíticas sódicas ou incháveis (por causa do seu alto grau de inchamento na água) e sais quaternários de amônio.

A preferência quanto ao uso de esmectitas nessas sínteses se deve às pequenas dimensões dos cristais, à elevada CTC desses argilominerais e à facilidade do aumento da distância interplanar basal d_{001} , e isto faz com que as reações de intercalação sejam mais rápidas (SILVA, 2005).

Como já referido, as argilas esmectíticas sódicas são hidrofílicas, isto é, possuem afinidade com moléculas de água, adsorvendo-as na forma de esferas de hidratação nos cátions Na^+ . A quantidade de água que pode solvatar os cátions sódio presentes entre as camadas 2:1, é tal, que provoca a separação dessas camadas, como mostra a Figura 4 (página 22). Antes da expansão, a argila se apresenta de forma seca, na ausência de água; portanto, os argilominerais contidos se apresentavam aglomerados, empilhados e as folhas estavam mais próximas umas sobre as outras.

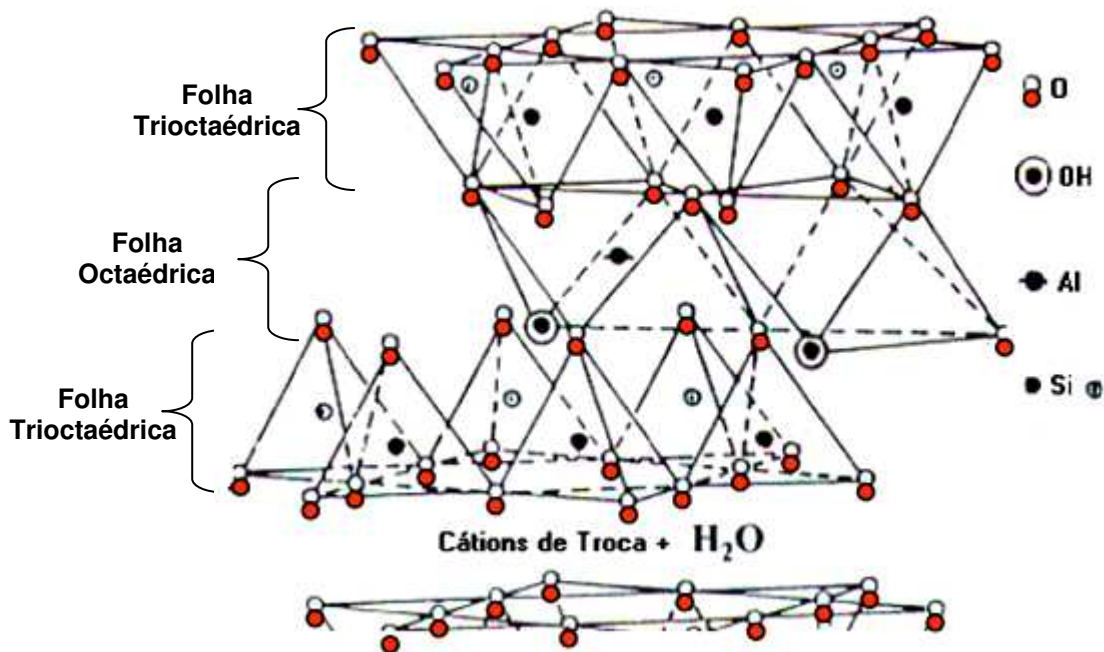


Figura 4: Camada tipo 2:1
Fonte: VOLZONE, 1977.

A separação desses aglomerados ocorre apenas na presença de água, ou seja, em suspensões aquosas, em que se inicia um processo de delaminação das partículas, que é bastante procurado para usos industriais.

Segundo LAGALY (1984), as dispersões diluídas em água das bentonitas sódicas por adição de sais quaternários de amônio comumente são preparadas e os sais podem ou não ser incorporados às massas ou pastas, dependendo das aplicações predefinidas.

Segundo MURRAY (1991), o processo é efetuado em meio aquoso, após separação de grande parte dos minerais não esmectínicos, através da operação unitária de sedimentação ou centrifugação. A secagem é realizada em secadores do tipo flash.

VALENZUELA DÍAZ (1994), preparou, em seu trabalho de tese, várias argilas organofílicas partindo de bentonitas brasileiras que, geralmente, são policatiônicas, utilizando um sal quaternário de amônio produzido no Brasil e comercializado pela Akzo, com o nome de Arquad B50 (Cloreto de alquil benzil dimetil amônio). Ele utilizou suspensões de argila bentonita e adicionava, à suspensão, uma solução aquosa do sal em 50% em peso.

Já as primeiras organofílicas preparadas por JORDAN (1949), em nível de laboratório, foram fundamentadas numa dispersão aquosa de 3,25% de bentonita sódica que sedimentou por um período de tempo de uma hora; após a sedimentação e a suspensão, o sedimento foi descartado e se lhe adicionou uma solução orgânica na concentração de 5% e proporção de 100meq/100g de argila; posteriormente, o produto foi separado através de filtração, lavado, secado em estufa a 85° C e pulverizado, este é o clássico método para se preparar uma argila organofílica.

As argilas organofílicas são espécies químicas preparadas sob medida para determinados fins específicos tornando-as, desta forma, um produto com alto valor agregado; o volume produzido não é elevado. A principal aplicação das argilas organofílicas ainda é como componente tixotrópico de fluidos de perfuração de poços de petróleo (VALENZUELA DÍAZ, 1994).

2.5.1 Obtenção de argilas organofílicas

Em geral a síntese de bentonitas, esmectitas ou montmorilonitas organofílicas, é realizada com a técnica de troca de íons (BEALL e GOSS, 2004). Nesta técnica é feita a modificação superficial da argila bentonítica com a substituição de cátions trocáveis presentes na distância interlamelar da argila, geralmente Na⁺, que é mais facilmente trocável, por serem monovalentes, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou outros tipos de tensoativos (aminas, graxas) em solução aquosa. A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila.

Diversas outras rotas podem ser empregadas na modificação de argilas. Essas técnicas incluem: adsorção ou interações íon-dipolo troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, graftização de compostos orgânicos, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intrapartícula, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação de argilominerais esmectíticos e tratamentos físicos como liofilização, ultrassom e plasma (BERGAYA & LAGALY, 2004).

Os trabalhos clássicos sobre a obtenção de argilas organofílicas em laboratório, são os de JORDAN (1949), que sugere a preparação de uma dispersão aquosa a 3,25% de bentonita sódica, a qual é deixada durante uma hora para sedimentar; o sedimento é separado e descartado. O produto final é separado por filtração. Após a lavagem a “torta”, é secada a 85°C e pulverizada (DIAZ, 1994).

Na Figura 5 está a ilustração da síntese da argila organofílica a partir da argila esmectítica sódica modificada com sais quaternários de amônio.

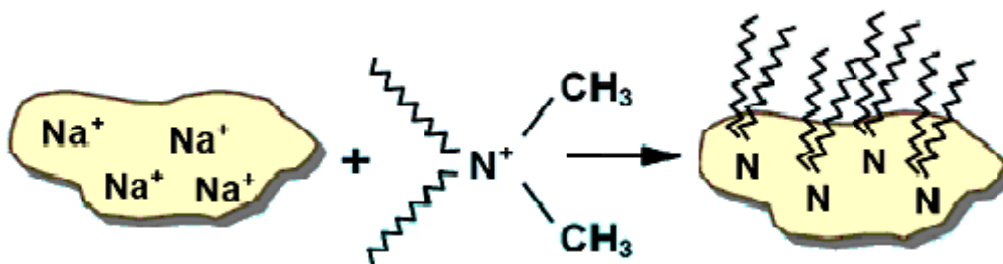


Figura 5: Síntese da argila organofílica a partir da esmectita sódica
Fonte: GROßMANN, 2004; *apud* BOTELHO, 2006

Na Figura 6 está ilustrada a diferença no espaçamento basal, e isto se dá de acordo com a quantidade de carbono na cadeia do sal; quanto maior o espaçamento, maior também a quantidade de carbono existente no sal.

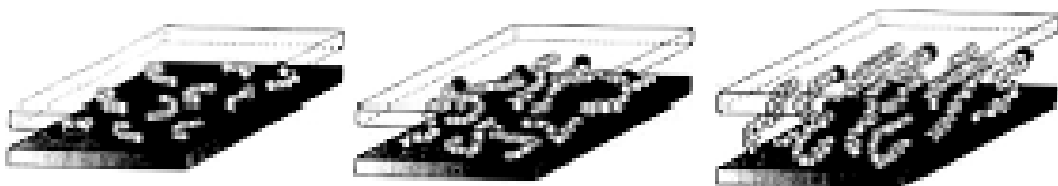


Figura 6: Espaçamento basal da argila, após modificação com sal quaternário de amônio
Fonte: RAY *et. al.*, 2003; *apud* PAIVA *et. al.*, 2008

Os tensoativos não-iônicos, devido à sua baixa toxicidade e potencial de biodegradação, são utilizados comumente, como detergentes domésticos e foram testados para a remediação de solos contaminados e organofilização de esmectitas. O mecanismo de adição dos tensoativos não-iônicos nas argilas é diferente do método apresentado para tensoativos iônicos. Em razão da ausência de grupos funcionais iônicos nos tensoativos não-iônicos, ligações de

hidrogênio podem ser consideradas as principais forças motrizes para adsorção desses tensoativos. Em alguns casos, argilas organofílicas obtidas por tensoativos não-iônicos são mais estáveis quimicamente que as obtidas utilizando-se tensoativos catiônicos (FERREIRA *et. al.* 2008).

2.5.2 Usos industriais das argilas organofílicas

Segundo RECK (1993), as argilas organofílicas, sendo “especialidades químicas” feitas “sob medida” para fins específicos, são produtos de alto valor agregado e sem elevado volume de produção sendo este volume, nos EUA, no ano de 1976, de aproximadamente 28.000t. No Brasil, no ano de 1989 a produção foi de 6.957t (Dados do anuário da ABIQUIM, 1990).

JORDAN desenvolveu, na década de 20 do século passado, o primeiro uso industrial de bentonitas organofílicas, na fabricação de graxas industriais para uso acima de 70°C, substituindo os sabões pelas bentonitas; esses produtos receberam os nomes comerciais de “Bentonas” e “Astrotone”; posteriormente, foram usadas em lugar da bentonita sódica em fluidos tixotrópicos não aquosos para perfuração de poços de petróleo, sobretudo do tipo “*offshore*” e em formações geológicas salinas. Hoje, além dessas aplicações, são usadas em tintas a óleo, tintas para impressão, cosméticos, adsorventes seletivos para poluentes e biocidas e, mais recentemente, na preparação de nanocompósitos polímero-bentonita organofílica (COELHO *et. al.*, 2007).

Argilas organofílicas também podem ser utilizadas como materiais adsorventes pois exibem alta capacidade de remover contaminantes hidrofóbicos de soluções aquosas e, por isto, são agentes promissores no controle ambiental e na redução de lixiviação, fotodegradação e volatilização de herbicidas, além da alta área específica que apresentam (PAIVA *et. al.*, 2008).

As argilas organofílicas são muito utilizadas como adsorventes para remoção de p-nitrofenol e p-clorofenol. Esses 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 comumente são empregados para efluentes domésticos e industriais mas não podem tratar, de maneira eficiente, efluentes contendo alta concentração de compostos fenólicos (AKÇAY & COLL, 2004). Têm também grande utilidade nas indústrias de fundição de metais, aditivos reológicos de lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos, e em virtude da afinidade que possuem por compostos orgânicos, revestimento de reservatórios de disposição de resíduos, tratamento de efluentes, derramamento controlado, em tanques de óleos ou gasolina e em revestimento de aterros (PEREIRA *et al.*, 2007; SHARMASARKAR *et al.*, 2000; VIEIRA, 2003).

É também muito grande o número de sítios contaminados com petróleo e seus derivados havendo, desta forma, diversos estudos sobre o uso de argilas organofílicas na remediação desses sítios. Dada à dificuldade na separação de óleo de correntes ou corpos de água, as argilas organofílicas também são usadas em geral, em conjunto com carvões ativados, no refino dessas separações (PAIVA *et al.*, 2008).

Outras aplicações encontradas são agentes de controle reológico, para preparação de lacas termorresistentes, adesivos, em massas de moldagem, em vernizes refratários, produtos farmacêuticos etc. (PAIVA *et al.*, 2008).

2.6 Planejamento de experimentos

2.6.1 O uso do delineamento de misturas

O delineamento de misturas pode ser entendido como um caso especial da metodologia do cálculo de superfícies de resposta, que utiliza ferramentas estatísticas e matemáticas para modelar, simular e otimizar determinada propriedade de uma mistura, em função de seus componentes (MYERS & MONTGOMERY, 2002; CORNELL, 1990). A modelagem de uma dada propriedade usando-se esta metodologia de otimização, é muito comum em diversas áreas (CORREIA *et al.*, 2004) e tem permitido, se obter em todos os casos relatados, uma maior confiança nos resultados e eficiência, em termos de racionalização de custos.

A estatística lida com a coleta, a apresentação, a análise e o uso dos dados para tomar decisões, resolver problemas e planejar produtos e processos. Devido a muitos aspectos relacionados à prática da engenharia envolver o trabalho com dados, torna-se imprescindível o conhecimento de estatística (MONTGOMERY & RUNGER, 2003).

Diversas metodologias (MYERS & MONTGOMERY, 2002; CORNELL, 1990) vêm sendo propostas com o intuito de determinar o ponto ideal ou crítico uma vez que, devido aos diferentes perfis que as curvas podem apresentar, não é tão óbvia sua determinação, sendo necessária a realização de um número elevado de experimentos; neste sentido, a abordagem do delineamento de misturas visa à diminuição do número de experimentos necessários para determinação de propriedades ótimas do sistema em estudo, tal como as propriedades reológicas.

Os planejamentos experimentais para estudo de misturas têm encontrado larga aplicação na ciência, na engenharia e, particularmente, na indústria (CARTY & SENAPATI, 1998). A partir de um delineamento de misturas, a resposta ou propriedade muda somente quando são feitas alterações nas proporções dos componentes que fazem parte dessa mistura. Portanto, a finalidade principal de se utilizar essa metodologia é verificar como as respostas ou propriedades de interesse são afetadas pela variação das proporções dos componentes da mistura. Neste caso, as proporções dos componentes não são independentes, pois a soma de todas elas sempre tem que totalizar 100% (ZAUBERAS *et al.*, 2004).

Com os resultados obtidos no delineamento de misturas, pode-se utilizar polinômios simplificados, que definem uma superfície de resposta para relacionar a propriedade de interesse às diversas proporções utilizadas, o que possibilita a revisão quantitativa das propriedades de qualquer formulação no sistema estudado, fazendo apenas alguns experimentos.

ALEXANDRE *et al.*, (2001), apresentam uma metodologia numérica utilizando o planejamento em rede simplex, na previsão das propriedades mecânicas de peças cerâmicas vermelhas. O delineamento de misturas permitiu a escolha de modelos matemáticos significativamente eficazes para

previsão das propriedades mecânicas a partir do conhecimento prévio das propriedades de cada componente original, bem como das composições em determinadas proporções fundamentais, fazendo apenas alguns experimentos.

BRANCO & GASPARETTO (2003), apresentam a aplicação da metodologia de superfície de resposta para o estudo do efeito da temperatura sobre o comportamento reológico de composições ternárias de polpa de manga e sucos de laranja e cenoura, descrevendo a influência de cada componente sobre os parâmetros reológicos.

Com esta metodologia é possível otimizar os custos envolvidos no desenvolvimento de novos materiais, em função das quantidades de matérias-primas e aditivos cerâmicos. NARDI & HOTZA (2002 e 2004), demonstram a possibilidade de minimizar custos na produção de materiais cerâmicos cimentantes compostos de três componentes, através da análise de superfície de resposta.

CURTO *et. al.*, (2003), apontam a importância da utilização do delineamento de misturas na investigação da composição e da plasticidade na resistência mecânica de massas cerâmicas triaxiais.

GOMES (2004) utilizou o delineamento de misturas no estudo da defloculação de composições cerâmicas triaxiais (argila/feldspato/quartzo) com o objetivo de modelar matematicamente a concentração ideal de defloculante em função das frações mássicas dos componentes das composições. Neste trabalho, a autora conclui que a utilização do delineamento de misturas se mostrou bastante adequada, sendo possível a obtenção de um modelo matemático que correlacionasse a concentração ideal de defloculante com as proporções das matérias-primas nas composições.

CORREIA *et. al.*, (2004), afirmam que no desenvolvimento e fabricação de revestimentos cerâmicos, propriedades tecnológicas são determinadas basicamente pela combinação de matérias-primas e condições de processamento e, quando os parâmetros são mantidos constantes, a técnica de delineamento de misturas pode ser usada para modelar as propriedades (resistência mecânica, densidade aparente, coeficiente de dilatação térmica linear, retração linear e absorção de água) em corpos cerâmicos, sendo

possível, através do uso da metodologia de superfícies de resposta, delimitar a gama de composições que permite produzir um corpo cerâmico com características pretendidas, sujeito a restrições impostas pelo processo de fabricação. Este tipo de ferramenta mostrou-se útil na indústria cerâmica, no desenvolvimento de formulação de massas e esmaltes (ZAUBERAS, 2004).

Na literatura são encontrados, ainda, vários estudos envolvendo delineamento de misturas, na fabricação de produtos hospitalares (COLLANTES, 1999), na formulação de detergentes (KAMOUN, 2002) e na formulação de medicamentos na indústria farmacêutica (MURA *et. al.*, 2004).

Utilizando técnicas de delineamento experimental e otimização, CORREIA *et. al.* (2005), avaliaram o efeito simultâneo das características e conteúdo de três argilas nas propriedades de composições para cerâmica vermelha estrutural. Os autores concluem que através das técnicas empregadas foi possível selecionar as melhores combinações das três argilas, para produzir um tijolo estrutural com propriedades específicas.

2.6.2 Metodologia do delineamento de misturas

O propósito geral em um experimento com composições é tornar possível, por meio de superfícies de resposta, a estimativa das propriedades de um sistema multicomponente, a partir de um número limitado de observações.

Essas observações são obtidas de combinações pré-selecionadas dos componentes, na tentativa de se determinar quais delas, de alguma maneira, otimizam a resposta (BARROS NETO *et. al.*, 1996).

O planejamento experimental utilizado para composições difere dos planejamentos fatoriais, uma vez que as propriedades de uma composição são determinadas pelas proporções de seus componentes e não pela quantidade total; além disso, as proporções dos diversos componentes de uma composição não são independentes. A soma de todas elas deve totalizar 100%; enfim se tem, para uma mistura de q , componentes:

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (1)$$

Sendo x_i a proporção do i -ésimo componente numa escala em que 100 % corresponde a um. A existência dessa restrição torna o espaço disponível para experimentação mais restrito. Para sistemas com três fatores independentes é possível investigar todos os pontos contidos no cubo mostrado na Figura 7(a). Um estudo da variação da viscosidade de suspensões com x_1 = concentração de sólidos, x_2 = teor de defloculante e x_3 = temperatura, por exemplo, seria um caso típico. No caso de mistura de três componentes, a Equação 1 se torna $x_1 + x_2 + x_3 = 1$. Esta equação corresponde, geometricamente, a um triângulo equilátero inscrito no cubo, Figura 7(a). As diferentes composições prováveis são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às composições binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo representam as possíveis composições de três componentes. A variação de uma propriedade com a composição pode ser representada por uma superfície de resposta acima do triângulo, como mostrado na Figura 7(b). Representando esta superfície por suas curvas de nível, seria obtido o diagrama triangular da Figura 7(c).

Demonstrou-se que se o número de componentes na formulação é q , o espaço de fator disponível se torna uma figura simples com $(q - 1)$ dimensões (por exemplo, um triângulo para $q = 3$, um tetraedro para $q = 4$) (MONTGOMERY, 1997).

O número e a localização das composições selecionadas no espaço fatorial em que se representam as composições são definidos, normalmente, por uma rede de pontos uniformemente espaçados, conhecido como arranjo simplex $\{q, m\}$, em que q é o número de componentes e m é o parâmetro de espaçamento no arranjo.

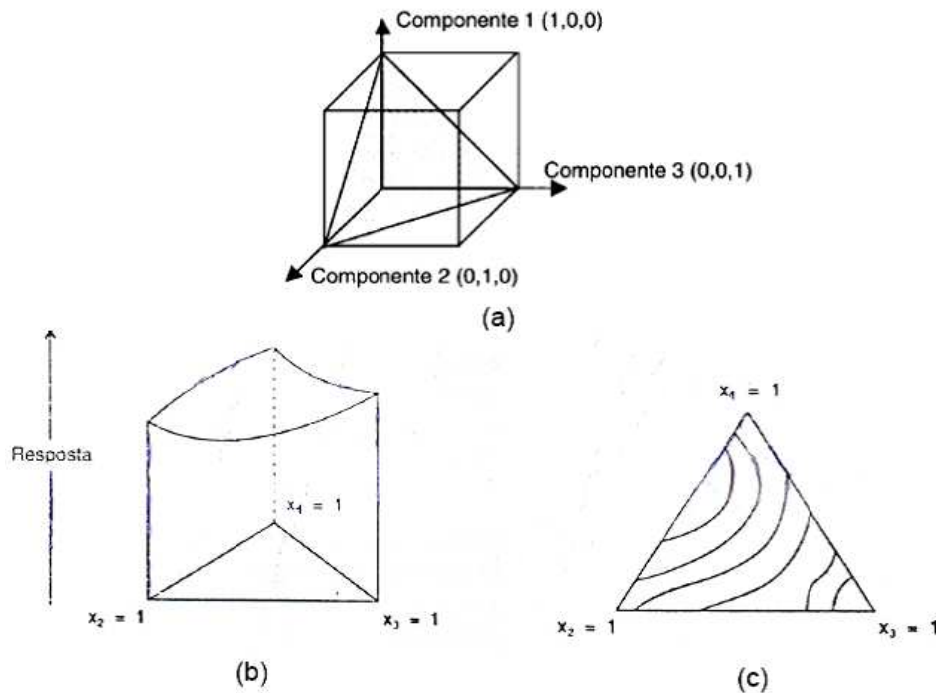


Figura 7: (a) Espaço experimental para processos com três variáveis independentes; (b) Superfície de resposta para todas as possíveis formulações dos componentes 1, 2 e 3; (c) Curvas de nível dessa superfície de resposta

Fonte: MONTGOMERY, 1997; *apud* CAMPOS, 2007

Um planejamento simplex $\{q, m\}$ consiste de pontos que são definidos pelo conjunto de coordenadas, cujas proporções de cada componente são tomadas a $m+1$ valores igualmente espaçados de 0 a 1,

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \text{ onde } i=1, 2, \dots, q \quad (2)$$

e todas as combinações prováveis são formadas usando-se as proporções dos componentes da Equação 2.

Para um sistema com $q = 3$ componentes, o fator de espaço disponível é um triângulo equilátero e as proporções de cada componente serão 0, $\frac{1}{2}$, 1 quando $m = 2$; então, o simplex $\{3, 2\}$ consiste de seis pontos localizados nas arestas do triângulo: $(x_1, x_2, x_3) = (1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Os três pontos $(1, 0, 0)$ ou $x_1 = 1, x_2 = x_3 = 0$, $(0, 1, 0)$ ou $x_1 = x_3 = 0, x_2 = 1$ e $(0, 0, 1)$ ou $x_1 = x_2 = 0, x_3 = 1$ representam os componentes puros e estão localizados nos três vértices do triângulo; os pontos $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$,

$\frac{1}{2}$) representam as combinações binárias ou composições de dois componentes $x_i = x_j = \frac{1}{2}$, $x_k = 0$, $k \neq i, j$, e estão localizados no centro das arestas (lados) do triângulo.

O simplex $\{3, 2\}$ é mostrado na Figura 8(a). Cada uma das proporções dos componentes na formulação é um número fracionário e a soma das frações é igual a um; quando delimitados numa rede, esses pontos formam um arranjo simétrico com relação aos vértices e lados do simplex.

Uma abordagem alternativa da rede simplex é o simplex com ponto no centróide (Figura 8(b)). Nesse tipo de planejamento, existirão além de $2q - 1$ pontos, os pontos do centróide ($1/q$); desta forma quando se pretende observar a influência real da mistura dos q componentes, utiliza-se o planejamento simplex centróide.

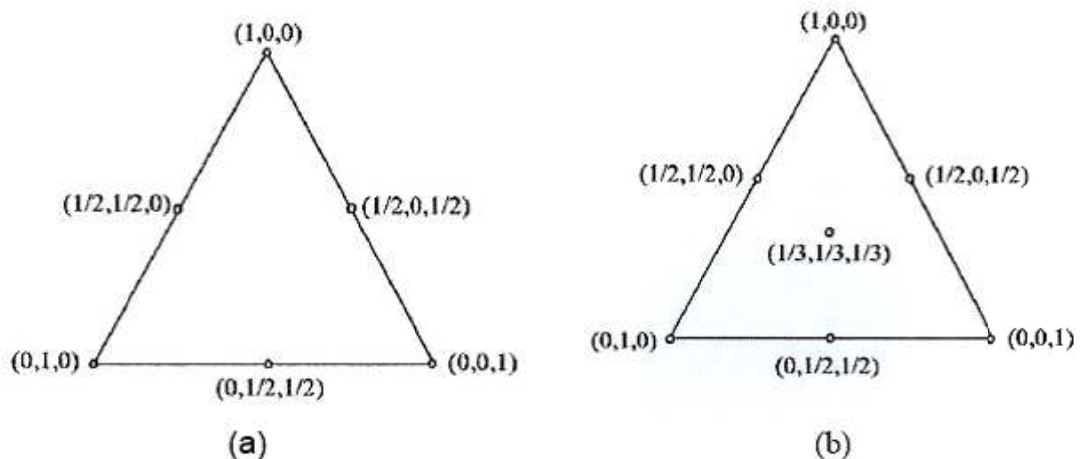


Figura 8: Arranjo simplex para três componentes (a) sem e (b) com ponto no centróide
Fonte: CORNELL, 1990; *apud* CAMPOS, 2007

Algumas propriedades atrativas do arranjo simplex $\{q, m\}$ são:

- a rede consiste de um arranjo simétrico e uniforme dos pontos sobre o simplex, e assim é dada igual segurança para cada componente do sistema;
- o arranjo é extremamente simples para montar (determinar as combinações dos componentes) e
- as estimativas dos mínimos quadrados dos coeficientes do modelo de regressão (superfícies de resposta) são facilmente calculadas das médias das observações dos pontos do delineamento.

Uma desvantagem do arranjo simplex $\{q, m\}$ acontece quando q é grande e $m > 2$, pois o número de pontos experimentais pode tornar-se excessivo.

Frequentemente, há casos em que não se explora totalmente o simplex, em virtude de certas restrições nos limites das proporções dos componentes.

Restrições nos limites inferiores de x_i limitam as composições a uma sub-região do simplex. Esta limitação a uma sub-região também resulta na definição dos limites superiores de alguns componentes da formulação; outro caso que ocorre com frequência é quando os limites inferiores e superiores de algumas ou de todas as proporções dos componentes são limitados, ou seja, requer-se a presença de todos os componentes para que se tenha um produto aceitável.

Em qualquer uma dessas situações o fato de se ter um subconjunto do simplex, ou uma região menor de experimentação para a análise, diminui o custo e o tempo de experimentação mas aumenta a precisão das estimativas do modelo.

2.6.3 Metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta, ou MSR, é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas úteis para a modelagem e análise nas aplicações em que a resposta de interesse seja influenciada por diversas variáveis e o objetivo seja otimizar esta resposta; por exemplo, um engenheiro químico que deseja encontrar os níveis de temperatura (x_1) e a vazão da alimentação (x_2) que maximizem o rendimento (Y) de um processo. O rendimento do processo é uma função dos níveis de temperatura e concentração de alimentação, como:

$$Y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (3)$$

Sendo ε o ruído ou erro observado na resposta Y ; se a resposta for denotada por $E(Y) = f(x_1, x_2) = \eta$, então a superfície representada por:

$$\eta = f(x_1, x_2) \quad (4)$$

é chamada de superfície de resposta (MONTGOMERY, 1997).

O delineamento experimental de misturas é um tipo especial de problema que envolve MSR, caso em que os fatores são componentes ou ingredientes de uma composição e a resposta depende das proporções dos ingredientes presentes (BERGAN, 1998).

2.6.3.1 Modelos de regressão

Na maioria dos problemas de MSR, a forma da relação entre a resposta e as variáveis independentes é desconhecida. Assim, a primeira etapa na MSR é encontrar uma aproximação adequada para a relação verdadeira entre Y e as variáveis independentes. Emprega-se, em geral, um polinômio de baixo grau em alguma região das variáveis independentes; se a resposta for bem modelada por uma função linear das variáveis independentes, então a função de aproximação será o modelo de primeira ordem:

$$f = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i \quad (5)$$

De maneira análoga ao modelamento em primeira ordem, tem-se os modelos de segunda e terceira ordens, respectivamente:

$$f = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (6)$$

$$f = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j < k}^k \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (7)$$

Em um projeto experimental consistindo de N ensaios, $N > k$, o valor observado ou medido para a resposta será denotado por Y_i , o qual contém o erro experimental ε_i :

$$Y_i = f + \varepsilon_i, 1 \leq i \leq N \quad (8)$$

Assume-se que o erro experimental ε_i é distribuído aleatoriamente com $E(\varepsilon_i) = 0$ e $\text{Var}(\varepsilon_i) = \sigma^2$.

Após a coleta de N observações, os parâmetros desconhecidos ou coeficientes no modelo são estimados pelo método dos mínimos quadrados (MONTGOMERY, 1997).

3.0 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

3.1.1 Argilas bentoníticas

Argila chocolate UBM – argila natural, policatiônica, proveniente da Mina Nova, localizada no município de Boa Vista, PB, gentilmente cedida pela UBM – União Brasileira de Mineração S/A, escolhida em virtude de apresentar excelentes propriedades reológicas quando de sua transformação em sódica para uso em fluidos de perfuração à base de água.

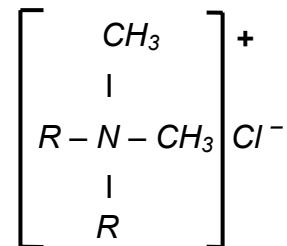
Argilas Verde-lodo e Bofe – argilas naturais, policatiônicas, provenientes da Mina Bravo, localizada no município de Boa Vista, PB, gentilmente cedidas pela Mineração Bravo.

3.1.2 Argila organofílica

Argila organofílica industrializada VG-69[®] – argila organofílica comercial fabricada pela MI Drilling (www.midf.com), empresa com sede nos Estados Unidos e cedida pelo Laboratório de Petróleo da Petrobras (LaPet) na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, no município de Natal, RN. Esta argila foi utilizada como padrão comparativo, com as argilas organofílicas obtidas nesta tese.

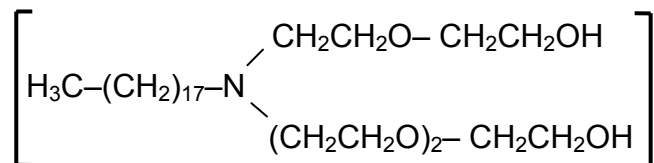
3.1.3 Sal quaternário de amônio

✓ *Praepagem WB[®]* (cloreto de diestearil dimetil amônio), com 75% de matéria ativa. Fabricado pela empresa Clariant e gentilmente cedido pela empresa Oxiteno, localizada em São Paulo, SP.



3.1.4 Tensoativo não-iônico

✓ *Amina Etoxilada TA50[®]*, com 100 % de matéria ativa. Gentilmente cedido pela fabricante Oxiteno.



Esses tensoativos normalmente são utilizados como base na fabricação de produtos cosméticos e de limpeza, tais como detergentes e desinfetantes, devido ao seu alto poder germicida, condicionadores de cabelo etc. Sua escolha se baseia nos ótimos resultados de organofilizações apresentados em trabalhos anteriores (FERREIRA, 2005 e 2009) e eles foram denominados no desenvolver do trabalho apenas pela marca registrada.

3.1.5 Meios líquidos orgânicos dispersantes

Foram utilizados como meios líquidos orgânicos dispersantes: 1) óleo diesel, de procedência da BR Distribuidora, que se apresenta com cadeia carbônica de 6 a 30 átomos, sendo composto por hidrocarbonetos parafínicos, oleofínicos e aromáticos; 2) éster metílico (ou ésteres alquílicos) obtidos a partir de óleos vegetais (triacilglicerois ou triglicerídeos) através de uma reação de transesterificação utilizando um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) e um catalisador e 3) Normais Parafinas na faixa de C13 a C15, predominantemente obtido a partir da hidrogenação catalítica a alta pressão de cortes de Normais Parafinas separadas por peneira moçecular nas refinarias; o éster e a parafina foram gentilmente cedidos pela Oxiteno e utilizados para fluidos de perfuração não aquosos.

3.1.6 Aditivos

Os principais aditivos e meios líquidos orgânicos dispersantes utilizados no presente trabalho estão relacionados na Tabela 2, a seguir.

Tabela 2: Aditivos e meios líquidos utilizados no trabalho experimental

Material	Procedência	Observações
Emulsificante Liovac [®] 2975-NT e Liomult [®] NT	Miracema-Nuodex	Usado como recebido
Salmoura	UFCG	Concentração de 350g/1000mL
Cal hidratada	Cenpes-Petrobras	Usado como recebido
Ecotrol	Cenpes-Petrobras	Usado como recebido
Barita	Cenpes-Petrobras	Usado como recebido

3.2 Métodos

A metodologia utilizada para o desenvolvimento da pesquisa consistiu nas etapas mostradas e descritas no Fluxograma da Figura 9, a seguir.

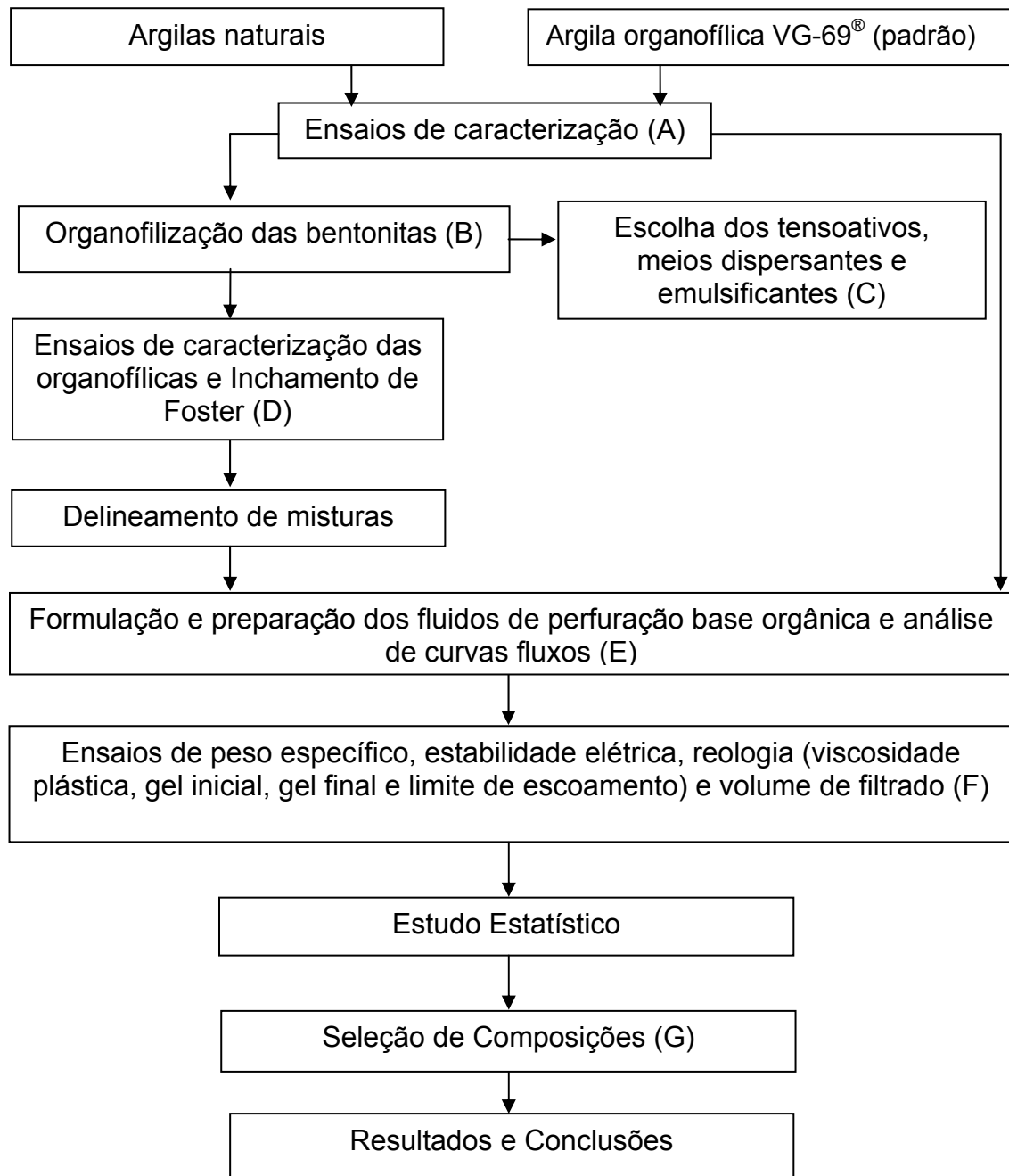


Figura 9: Fluxograma geral das etapas do trabalho

3.2.1 Coleta e preparação das amostras

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

3.2.2 Ensaio de caracterização

As argilas naturais foram submetidas a ensaios de caracterização destacando-se a análise granulométrica por difração laser (AG), capacidade de troca de cátions (CTC), área específica (AE), análise química por fluorescência de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IR), análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD). Os tensoativos foram caracterizados por TG.

A caracterização das argilas organofílicas obtidas com o tipo de tensoativo escolhido e da argila comercial VG-69[®] foi efetuada através das análises por DRX e TG.

3.2.2.1 Análise granulométrica por difração a laser (AG)

Neste método é combinada a relação proporcional entre a difração a laser e a concentração e o tamanho de partículas.

Para realização deste ensaio as argilas bentoníticas foram passadas em peneira ABNT nº 200 *mesh* (0,074 mm), e dispersas em 250 mL de água destilada em agitador Hamilton Beach modelo N-5000 na velocidade de 17.000 rpm, por 20 minutos; em seguida, 15 mL são separados e colocados em dispersor ultrassônico, por 10 minutos; depois, 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.

Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização da UAEMa/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

3.2.2.2 Capacidade de troca de cátions (CTC) e área específica (AE)

As CTC e AE das amostras, foram determinadas através do método de adsorção de azul de metileno, descrito em FERREIRA *et. al.*, (1972). Os

ensaios foram realizados no Laboratório de Reciclagem da UAEMA/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

Os resultados de CTC são apresentados em meq/100g de argila seca e os de AE em m²/g.

3.2.2.3 Análise química por fluorescência de raios X (EDX)

Depois de secas, as amostras foram passadas em peneira ABNT n° 200 *mesh* (0,074mm) e submetidas a análise química por fluorescência de raios X no equipamento EDX 720 da Shimadzu, no Laboratório de Caracterização da UAEMA/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

Nas determinações de: Perda ao Rubro (por calcinação a 1000⁰C das argilas secadas a 110⁰C), SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, foram analisadas.

3.2.2.4 Difração de raios X (DRX)

As análises por DRX das amostras de argilas bentoníticas naturais e da argila bentonítica industrializada na forma seca, foram realizadas em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi K α do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de 2°/min e passo de 0,02°. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no programa computacional PDF 02 (ICDD, 2003).

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização da UAEMA/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

3.2.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

As amostras das argilas bentoníticas naturais, das argilas organofilizadas e da argila padrão, foram caracterizadas no Espectrômetro FT-IR modelo Spectrum 400 MIR/NIR, com ótica selada e dessecada, que confere imunidade aos espelhos com range estendido de Brometo de potássio (KBr) para a região espectral Mid-IR e Fluoreto de Cálcio (CaF₂) para a região espectral do Near-IR. Faixa de varredura de 14.700 - 350cm⁻¹.

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no Laboratório de Caracterização da UAEMA/CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

3.2.2.6 Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG)

As análises térmicas diferenciais (ATD) e termogravimétricas (TG) das amostras foram realizadas em equipamento BP Engenharia, Modelo RB 3000, operando a 12,5°C/min. A temperatura máxima utilizada nas análises térmicas foi de 1000°C e o padrão utilizado nos ensaios de ATD foi o óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado.

As amostras não foram secas antes das análises e os ensaios foram realizados no Laboratório de Reciclagem da UAEMA do CCT/UFCG, Campina Grande, PB.

3.2.3 Transformação das argilas naturais em organofílicas

Seguindo metodologia proposta por FERREIRA (2009), realizou-se o processo de organofilização de acordo com o procedimento descrito a seguir:

- i. foram preparadas dispersões com concentração de 4,16% em massa de argila bentonítica em água;
- ii. as dispersões foram agitadas durante 20 minutos, com velocidade de agitação de aproximadamente 2000 rpm;
- iii. após os 20 minutos adicionou-se o tensoativo iônico ou o tensoativo não-iônico no teor de 30% em relação ao teor de argila seca, mantendo a agitação por 20 minutos (para o tensoativo não iônico, é necessário o ajuste do pH, com solução de HCl 2N);
- iv. após o período de agitação a dispersão de argila organofílica foi filtrada por filtração a vácuo;
- v. a argila organofílica foi então secada em estufa a 60°C e posteriormente desaglomerada e peneirada em malha ABNT nº 200 *mesh* (0,074 mm);
- vi. todas as etapas seguiram imediatamente uma após a outra, como em modelo de produção industrial.

3.2.3.1 Inchamento de Foster (IF) e escolha do tensoativo

Para a escolha dos tensoativos mais adequados aos meios líquidos estudados, o teste de inchamento de Foster (FOSTER, 1953) foi realizado segundo indicações de Valenzuela Diaz (VALENZUELA DÍAZ, 1994). As medidas do inchamento de Foster foram realizadas em óleo diesel, éster e parafina.

Em uma proveta, adicionou-se, lentamente bentonita organofílica ao dispersante a ser estudado. O sistema foi deixado 24 horas em repouso e então se efetuou a leitura do inchamento “sem agitação”; depois, a dispersão foi agitada mecanicamente, durante 10 minutos ao líquido, sendo em seguida o sistema novamente deixado em repouso por mais 24 horas e só então se efetuou a leitura do inchamento “com agitação”.

Valores iguais ou inferiores a 2 mL/g foram considerados “não inchamento”; de 3 a 5 mL/g, “inchamento baixo”; de 6 a 8 mL/g, “inchamento médio” e acima de 8 mL/g como “inchamento alto”. Este método mostra a compatibilidade do meio estudado com as argilas organofílicas obtidas com o sal quaternário de amônio e o tensoativo não-iônico, variando somente as suas concentrações.

3.2.4 Delineamento de Misturas

As composições das argilas organofílicas obtidas com as argilas Bofe, Chocolate UBM e Verde-lodo foram formuladas empregando-se a metodologia de modelagem de misturas do planejamento experimental (CORNELL, 1990). Para definir as composições utilizou-se um planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado com pontos interiores, total de dez pontos (Figura 10). As combinações se encontram na Tabela 3.

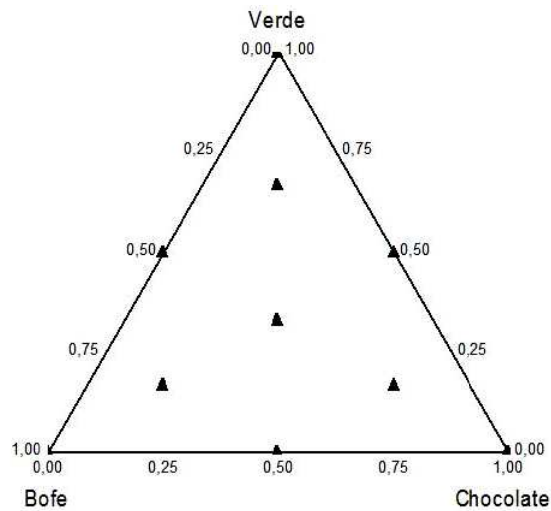


Figura 10 - Sistema ternário mostrando o triângulo das argilas organofílicas Bofe, Chocolate UBM, Verde-lodo e os pontos simplex

Tabela 3: Composições obtidas através do planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado

Proporções das argilas organofílicas (%)			
Composição	Bofe	Chocolate	Verde-lodo
1	100,0	0	0
2	0	100,0	0
3	0	0	100,0
4	50,0	50,0	0
5	50,0	0	50,0
6	0	50,0	50,0
7	33,3	33,3	33,3
8	66,6	16,7	16,7
9	16,7	66,6	16,7
10	16,7	16,7	66,6

As composições das argilas organofílicas obtidas com as argilas Bofe, Chocolate UBM e Verde-lodo, foram formuladas de acordo com as composições estudadas por CAMPOS (2007). No decorrer do trabalho os fluidos obtidos com essas composições foram descritos como: Fluido 1: B (100%); Fluido 2: C (100%); Fluido 3: V (100%); Fluido 4: BC (50% + 50%); Fluido 5: BV(50% + 50%); Fluido 6: CV (50% + 50%); Fluido 7: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%); Fluido 8: BCV(66% +16% + 16%); Fluido 9: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 10: BCV (16% + 16% + 66%).

3.2.5 Preparação e análise dos fluidos de perfuração base orgânica

3.2.5.1 Formulação dos fluidos de perfuração

A escolha da formulação dos fluidos baseou-se na formulação de fluidos desenvolvida por BARROS (2007) e em formulações padrões apresentadas por LUMMUS & AZAR (1986) para fluidos de perfuração base orgânica. A Tabela 4, a seguir, apresenta as quantidades dos componentes usados na formulação dos fluidos.

Tabela 4: Componentes usados nos fluidos base orgânica

Componentes do fluido	Quantidades
Óleo, éster ou parafina (fase contínua)	Variável (50-80%)
Emulsificantes	Variável (entre 6 e 12 lb/bbl)
Salmoura (fase aquosa)	Variável (20-50%)
Cal hidratada (ativador)	4,0 g/350mL fluido
Ecotrol (reductor de filtrado)	2,0 g/350mL fluido
Argila organofílica (viscosificante)	2,0 g/350mL fluido
Barita (adensante)	8,0-8,5 lb/gal

3.2.5.2 Escolha das emulsões

Nesta etapa, o objetivo foi encontrar o melhor emulsificante para a obtenção de uma emulsão água/óleo estável entre as fases contínuas (óleo diesel, éster e parafina) e a salmoura. Utilizaram-se os emulsificantes Liovac[®] 2975-NT usados na formulação de fluidos à base de óleo diesel, e o emulsificante Liomult[®] NT usado na formulação de fluidos à base de éster e parafina.

Diversas emulsões foram preparadas utilizando-se óleo diesel, éster e parafina (fase contínua), variando a concentração de 50-80%, salmoura (fase aquosa), variando à concentração de 20-50% dos emulsificantes e se variando o valor do HBL (6-12) para encontrar o sistema de emulsificantes que produzisse a emulsão mais estável.

A mistura de componentes foi realizada numa proveta de 100 mL, e a agitação foi feita manualmente. Adicionaram-se, primeiro, os emulsificantes,

juntamente com a fase contínua (óleo diesel, éster ou parafina) agitando-se manualmente a mistura durante 4 minutos; em seguida se adicionou a salmoura com posterior agitação, por mais 2 minutos.

A proveta foi deixada 24 horas em repouso e se realizaram as seguintes anotações sobre o aspecto e o resultado, utilizando-se a Tabela 5, a seguir:

Tabela 5: Aspecto e resultado da escolha do emulsificante

Aspecto	Resultado
R = Relativamente homogêneo	B = Bom
H = Homogêneo	E = Excelente
A = Aspecto grumoso	Ra = Razoável
S = Separação de fases	Ru = Ruim

3.2.5.3 Técnica para preparação dos fluidos

Realizou-se a mistura de componentes com o auxílio de um agitador *Hamilton Beach* sob alta rotação (17000rpm). A ordem da adição dos componentes é muito importante, haja vista que a mudança dessa ordem pode influenciar a estabilidade do fluido.

Primeiramente se adicionaram os emulsificantes, juntamente com a fase contínua (óleo, éster ou parafina), e se agitou a mistura por 20 minutos; logo após, adicionou-se a salmoura com posterior agitação por mais 10 minutos, seguida após, da adição da cal hidratada, que foi agitada por mais 10 minutos; neste momento, adicionou-se o modificador reológico (argila organofílica) e se manteve a agitação por mais 10 minutos; em seguida, adicionou-se o redutor de filtrado, o Ecotrol, e se agitou por mais 10 minutos; por fim, adicionou-se a barita ao fluido e se agitou a mistura, por mais 10 minutos; ao final deste processo o peso específico do fluido foi medido através de uma balança densimétrica. Se o valor medido fosse menor que o desejado, seria adicionada mais barita. O fluido foi então transferido para uma célula e envelhecido em estufa rotativa (*roller-over*) durante 16 horas a, 150°F (66°C). O objetivo do envelhecimento de um fluido de perfuração é simular a utilização do fluido durante uma perfuração, ou seja, sua circulação através de todo o

sistema de perfuração. Ao final deste processo, foram realizados os testes de estabilidade elétrica e a reologia dos fluidos.

3.2.6 Principais testes recomendados pelo *American Petroleum Institute*

3.2.6.1 Peso específico¹ (PE)

Em uma balança densimétrica foi adicionado o fluido e removidas as bolhas de ar, fazendo-se então a leitura do peso específico.

3.2.6.2 Estabilidade elétrica (EE)

Colocou-se o fluido em um recipiente de alumínio e em seguida foi submerso o eletrodo do aparelho de estabilidade elétrica (*Fann 23D*). Agitou-se o eletrodo por cerca de 30 segundos. Parou-se a agitação e em seguida pressionou-se o botão *test* do aparelho. Fez-se então a leitura do valor de estabilidade elétrica do fluido. O valor ótimo estipulado pelo *American Petroleum Institute* (API, 2005) é de 300 Volts.

3.2.6.3 Gel inicial (GI), gel final (GF), viscosidade plástica (VP), limite de escoamento (LE)

Efetuaram-se, após a obtenção do fluido formulado, as medidas de viscosidade. O viscosímetro *Fann 35A* foi utilizado para medir a viscosidade aparente e plástica, o limite de escoamento, medidas de gel inicial e gel final dos fluidos de perfuração.

O objetivo dos testes de gel final e gel inicial é avaliar a capacidade que o fluido tem de reter os detritos, quando a perfuração é interrompida. A diferença na metodologia de análise do gel inicial e do gel final está no tempo de repouso para sua realização. Para o gel inicial, o repouso antes de se iniciar o cisalhamento é de 10 segundos; já para o gel final é de 10 minutos; desta maneira, é possível verificar se a atuação do modificador reológico é rápida ou lenta, quando se inicia a perfuração após uma pausa. A faixa estipulada pelo API (2005), para o gel inicial é 3-12 lbf/100ft², e para o gel final, de 8-20

¹ Na prática de fluidos de perfuração, há uma certa imprecisão na nomenclatura, como por exemplo: os termos densidade, massa específica e peso específico, que serão utilizados indistintamente neste texto com o significado de massa específica.

lbf/100ft². Valores de gel muito elevados são indesejáveis, pois ao retornar a perfuração após uma parada a alta viscosidade exigiria grande esforço no sistema de bomba do fluido; já valores de gel muito abaixo dos estipulados pela API (2005), podem provocar entupimento do poço devido à não sustentação dos detritos pelo gel.

3.2.6.4 Filtração

Outra análise muito importante é o volume de filtrado (VF). O valor obtido está diretamente relacionado ao volume de fluido de perfuração que invadiria a formação rochosa, em determinadas condições de temperatura e pressão. O valor estipulado pelo API (2005), é de no máximo 6 mL de volume de filtrado. A determinação do volume de filtrado dos fluidos foi realizada com auxílio de um filtro prensa HTHP marca *Fann*, com temperatura do termostato mantida a 200°F (94°C); regulando-se a pressão para 100psi, coletou-se o volume de filtrado após 30 minutos.

A Tabela 5, a seguir, apresenta as propriedades avaliadas e os valores ótimos, segundo o API (2005).

Tabela 6: Propriedades avaliadas e valores ótimos, segundo o API (2005)

Propriedades	Valor API
Peso específico (lb/gal)	8,0 – 8,5
Estabilidade elétrica (V)	~ 300
Viscosidade plástica (cP)	25 a 60
Gel inicial (lbf/100ft ²)	3 a 12
Gel final (lbf/100ft ²)	8 a 20
Limite de escoamento (lbf/100ft ²)	5 a 20
Volume de filtrado (mL)	< 6

3.3 Estudo estatístico

A partir dos resultados obtidos em duplicata, geraram-se equações de regressão de acordo com vários modelos, correlacionando-se as proporções das argilas na composição com os parâmetros GI, GF, VP, LE e VF; as

equações que apresentaram significância estatística ao nível de 95% de confiança, foram as escolhidas.

Avaliou-se a eficiência dos modelos por meio de métodos estatísticos, cujos cálculos foram executados com auxílio do software Statistica 6.0 (StatSoft, 2008).

3.4 Seleção de composições

Foram selecionadas (Etapa G da Figura 9) as composições promissoras que atendiam à maioria das propriedades recomendadas pelo API e Petrobras, e utilizavam as argilas de qualidade inferior (Bofe e Verde-lodo) em maior quantidade e o mínimo da argila Chocolate, considerada a melhor argila da região das minas de Boa Vista, PB.

4.0 Resultados e discussão

Neste item são apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento da tese.

Os resultados de caracterização das argilas bentoníticas naturais incluem análise granulométrica por difração laser (AG), capacidade de troca de cátions (CTC), área específica (AE), composição química por fluorescência de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IR) e análises termogravimétrica e térmica diferencial (TG e ATD). A caracterização dos tensoativos inclui resultados de análise termogravimétrica (TG). A escolha dos tensoativos mais adequados aos meios líquidos estudados engloba resultados de inchamento de Foster. A caracterização das argilas organofílicas obtidas abrange resultados de difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG). Também são apresentados e discutidos resultados da avaliação do desempenho dos fluidos para as diversas propriedades reológicas (GI, GF, VP, LE), de filtração (VF) e estabilidade elétrica (EE).

4.1 Caracterização das argilas bentoníticas

4.1.1 Análise granulométrica (AG)

A Tabela 7 e a Figura 11, apresentam os resultados das AGs das argilas Chocolate UBM, Verde-lodo e Bofe.

Tabela 7: Análises granulométricas das amostras de argilas naturais

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

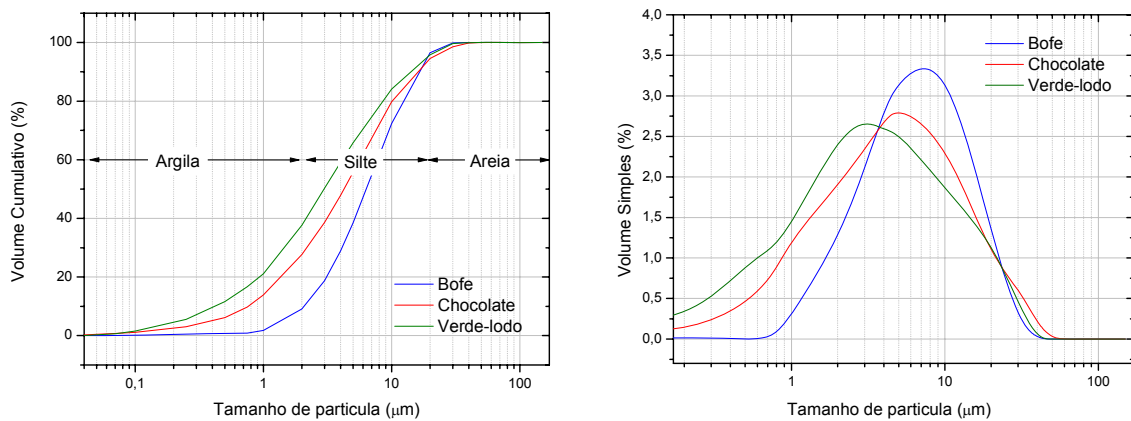


Figura 11: Análises granulométricas das argilas Chocolate UBM, Verde-lodo e Bofe

Tabela 8: Distribuição granulométrica por tamanho de partículas das argilas naturais

Amostras	Argila (%) ($x < 2\mu\text{m}$)	Silte (%) ($2\mu\text{m} < x < 20\mu\text{m}$)	Areia (%) ($x > 20\mu\text{m}$)
Chocolate UBM	27,71	66,85	5,44
Verde-lodo	37,64	58,18	4,18
Bofe	9,08	86,38	3,54

x = fração acumulada

A Tabela 7 apresenta os valores dos tamanhos de partículas por difração a laser, das argilas naturais. Através da AG da amostra Chocolate UBM (Tabela 7 e Figura 11), nota-se que o diâmetro médio das partículas é de $6,44\mu\text{m}$, apresentando cerca de 27,71% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$, que corresponde à fração argila, 66,85% correspondente ao teor de silte, diâmetro a 50% de $4,26\mu\text{m}$ e maior concentração de partículas entre 4 e $10\mu\text{m}$.

Para a amostra Verde-lodo (Tabela 7 e Figura 11), tem-se que o diâmetro médio das partículas é de $5,25\mu\text{m}$, apresentando cerca de 37,64% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$, que corresponde à fração argila, 58,18% correspondente ao teor de silte, diâmetro a 50% de $2,97\mu\text{m}$ e maior concentração de partículas entre 3 e $10\mu\text{m}$.

Para a amostra Bofe (Tabela 7 e Figura 11), o diâmetro médio das partículas é de $7,73\mu\text{m}$, apresentando cerca de 9,08% da massa acumulada

com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , referente à fração argila, 86,38% ao teor de silte, diâmetro a 50% de 6,38 μm e maior concentração de partículas entre 3 e 10 μm .

Observa-se, na Tabela 8, que a amostra de argila Bofe apresenta baixo percentual da fração argila (9,08%), enquanto as argilas Chocolate UBM (27,71%) e Verde-lodo (37,64%). Considera-se a fração argila aquela com diâmetro abaixo de 2 μm .

4.1.2 Capacidade de troca de cátions (CTC)

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados da CTC, determinada através do método de azul de metileno, das amostras de argilas bentoníticas naturais Chocolate UBM, Verde-lodo e Bofe.

Uma análise conjunta dos resultados revela que as amostras estudadas apresentam CTC da ordem de 72 a 88 meq/100g de argila seca, valores típicos para as argilas montmoriloníticas do município de Boa Vista, PB, submetidas à metodologia de azul de metileno, segundo dados de CAMPOS (2007).

Tabela 9: CTC das amostras de argilas naturais

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

Analisando a Tabela 9, acima, verificou-se que as argilas apresentaram capacidades de troca de cátions semelhantes, dentro da faixa de CTC (determinada pelo método de azul de metileno) observada para argilas brasileiras (SOUZA SANTOS, 1992).

4.1.3 Área específica (AE)

Na Tabela 10, estão as AEs determinadas através do método de azul de metileno das amostras de argilas bentoníticas naturais Chocolate UBM, Verde-lodo e Bofe.

Tabela 10: Área específica das amostras de argilas naturais

Amostra	Área Específica (m ² /g)
	Adsorção de Azul de Metileno
Chocolate UBM	687
Verde-lodo	655
Bofe	562

Verificou-se, através da Tabela 10, que os resultados das áreas específicas pelo método de adsorção de azul de metileno, variam de 562 m²/g (argila Bofe) a 687 m²/g (Argila Chocolate UBM).

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

Uma análise conjunta desses resultados evidencia coerência com os dados mostrados nas Tabelas 7 e 8, em que a granulometria com grande presença de finos propicia CTC e AE maiores.

4.1.4 Análise química por fluorescência de raios X (EDX)

Na Tabela 11 estão apresentadas as composições químicas das amostras de argilas bentoníticas naturais (Chocolate UBM, Verde-lodo e Bofe) e da argila industrializada VG-69[®].

Tabela 11: Composição química das amostras de argilas naturais

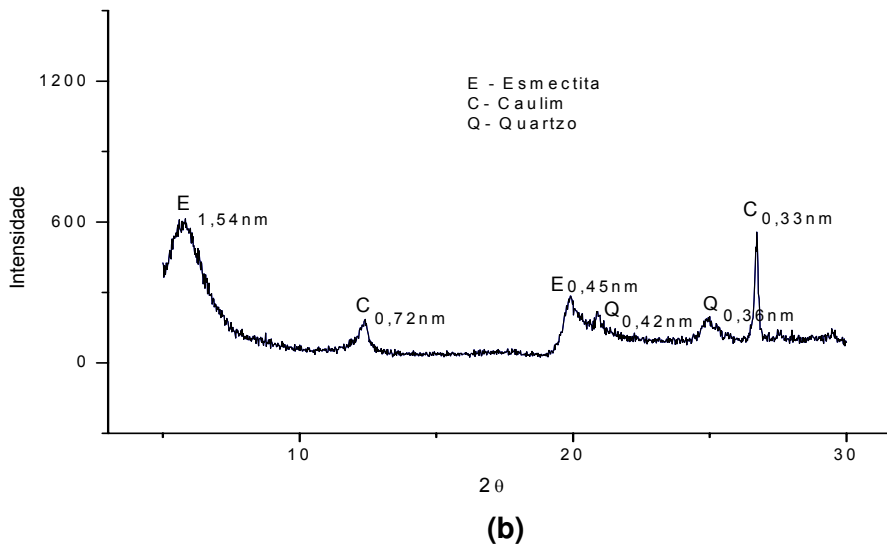
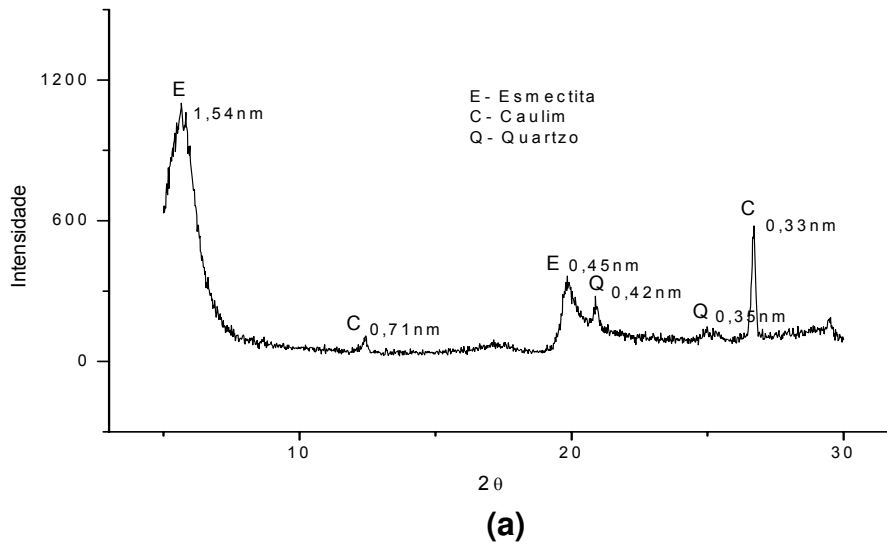
Amostras	Determinações (%)								
	PR	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Outros
Chocolate UBM	13,40	53,39	20,27	6,33	2,99	1,54	0,00	0,36	1,72
Verde-lodo	12,65	49,86	23,23	8,09	2,69	0,59	0,00	1,18	1,70
Bofe	6,03	71,58	13,42	5,76	1,93	0,31	0,00	0,16	0,81

Sendo: PR – Perda ao Rubro, determinada com a queima a 1000°C, após a devida secagem a 110°C

Analisando os valores contidos na Tabela 11, observou-se que a PR apresentaram teores similares nas amostras Chocolate UBM e Verde-lodo e um teor significativamente menor na amostra Bofe. O teor de SiO_2 é similar nas amostras das argilas Chocolate UBM e Verde-lodo, enquanto que na argila Bofe apresentou um teor muito elevado evidenciando a maior concentração da fração silte. Para o teor de Al_2O_3 as argilas Chocolate UBM e Verde-lodo apresentaram teores similares, já a Bofe apresentou um teor baixo evidenciando a menor concentração da fração argila. Para o teor de Fe_2O_3 as amostras apresentaram valores variando entre 8,09%, para a amostra Verde-lodo, e 5,76% para a amostra Bofe; esses teores de Fe_2O_3 são típicos das argilas do Município de Boa Vista, PB, provenientes, sem dúvida, do reticulado cristalino da illita e dos argilominerais do grupo da esmectita, ou seja, montmorilonita ou membro da série isomórfica nontronitabeidelita, segundo dados de SOUZA SANTOS (1989). Os teores de MgO apresentaram-se similares evidenciando a presença de magnésio em todas as amostras. Para o teor de CaO as argilas Verde-lodo e Bofe apresentaram teor baixo, a Chocolate UBM apresentou um teor mais elevado evidenciando a origem policatiônica da argila. As amostras apresentaram teores de K_2O variando entre 0,16% para a amostra Bofe e 1,18% para a amostra Verde-lodo. 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 reidratação. Observa-se, para o teor de Na_2O , que as argilas Chocolate UBM, Verde-lodo e Bofe, de natureza policatiônica, não apresentaram o sódio na sua composição. De maneira global, verificou-se que as argilas naturais possuem composição química típicas das argilas bentoníticas, estudadas por CAMPOS, 2007.

4.1.5 Difração de raios X (DRX)

Na Figura 12, a seguir, se acham os difratogramas de raios X das amostras de argilas bentoníticas naturais: Chocolate UBM (a), Verde-lodo (b) e Bofe (c).



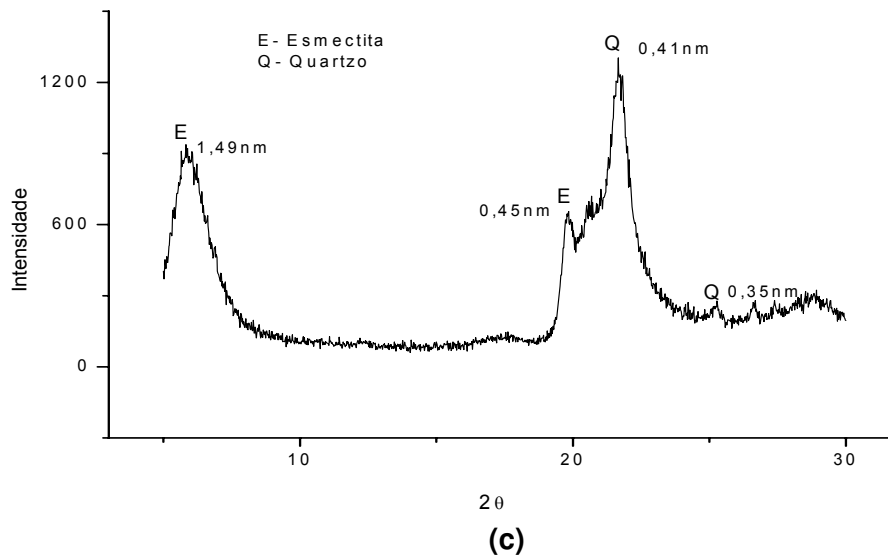


Figura 12: Difração de raios X das argilas: Chocolate (a), Verde-lodo (b) e Bofe (c)

Através dos difratogramas da amostra Chocolate UBM (Figura 12a), observam-se: picos a 1,54 nm e 0,45 nm característicos da presença de argilomineral do grupo da esmectita; picos a 0,71 nm e 0,33 nm, característicos do argilomineral do grupo da caulinita; picos a 0,42 nm e 0,35 nm, característicos da presença de quartzo.

Através dos difratogramas da amostra Verde-lodo (Figura 12b), observam-se: picos a 1,54 nm e 0,45 nm, característicos da presença de argilomineral do grupo da esmectita; picos a 0,72 nm e 0,33 nm, característicos do argilomineral do grupo da caulinita; picos a 0,42 nm e 0,36 nm, característicos da presença de quartzo.

Através dos difratogramas da amostra Bofe (Figura 12c), observam-se: picos a 1,49 nm e 0,45 nm, característicos da presença de argilomineral do grupo da esmectita; picos a 0,41 nm e 0,35 nm, característicos da presença de quartzo. De maneira global verificou-se que as argilas possuem difratogramas típicos das argilas bentônicas (SOUZA SANTOS, 1992; AMORIM, 2003; CAMPOS, 2007).

4.1.6 Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

A Figura 13, seguinte, estão apresentados os espectros na região de infravermelho das argilas naturais Chocolate UBM, Verde-lodo e Bofe.

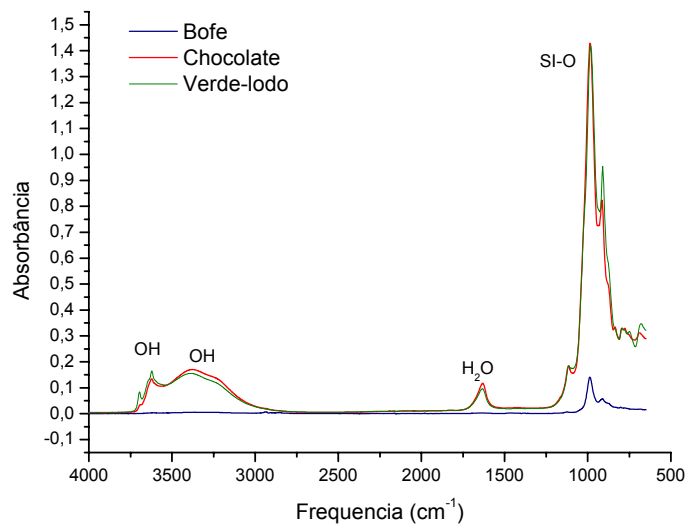


Figura 13: Espectro de infravermelho das argilas bentoníticas estudadas

Pode-se observar que as amostras das argilas Chocolate UBM e Verde-lodo apresenta absorções a 3371 e a 3623 cm^{-1} , características da presença de hidroxilas; a 1633 cm^{-1} , características de água adsorvida; a 1048 cm^{-1} , característica das ligações Si-O-Si e nas faixas de 920 cm^{-1} , 800 cm^{-1} e 525 cm^{-1} , observaram-se os picos característicos das folhas octaédricas, de acordo com os resultados de KOZAK e DOMKA (2004).

4.1.7 Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG)

As Figuras 14, 15 e 16, apresentam as curvas de ATD e TG das argilas bentoníticas Chocolate UBM, Verde-lodo e Bofe.

Analisando a curva de ATD da argila Chocolate UBM, Figura 14, observaram-se as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico com máximo em 154,29°C característica da perda de água livre e adsorvida; pico endotérmico com máximo em 579,62°C, característica da perda de hidroxilas; pico endotérmico com máximo em 874,28°C, característica da destruição do retículo cristalino, e pico exotérmico, com máximo em 905,90°C característica da nucleação da mulita.

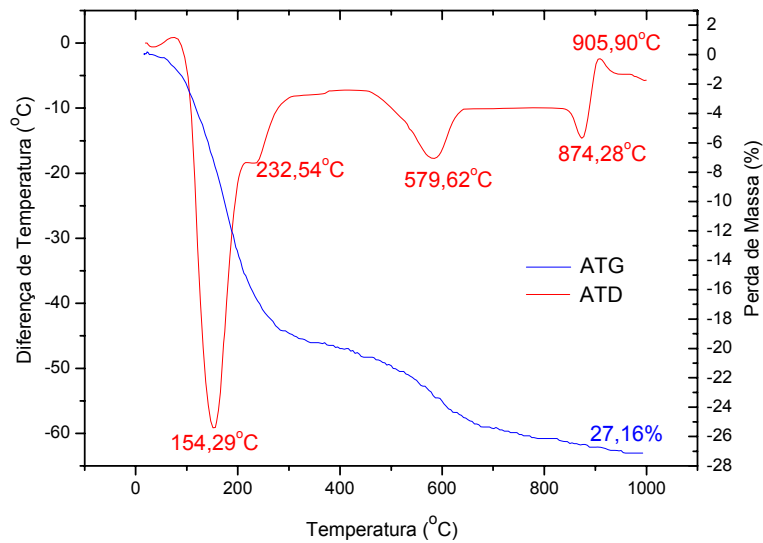


Figura 14: Curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais da argila bentonítica Chocolate UBM

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

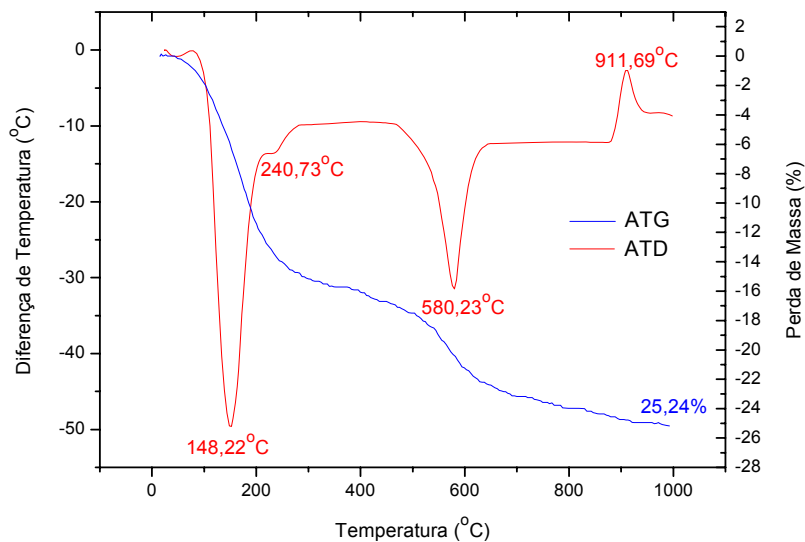


Figura 15: Curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais da argila bentonítica Verde-lodo

Analisando a curva de ATD da argila Verde-lodo, Figura 15, foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico,

com máximo em 148,22°C característica da perda de água livre e adsorvida; pico endotérmico, com máximo em 240,73°C característico da perda de água coordenada; pico intenso endotérmico, com no máximo 580,23°C, próprio da perda de hidroxilas, e pico exotérmico com máximo em 911,69°C, característica da nucleação da mulita.

Através da curva termogravimétrica da argila Verde-lodo, observam-se as seguintes inflexões: até aproximadamente 450°C e 650°C, a perda de massa corresponde à perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Verde-lodo foi de 25,24%.

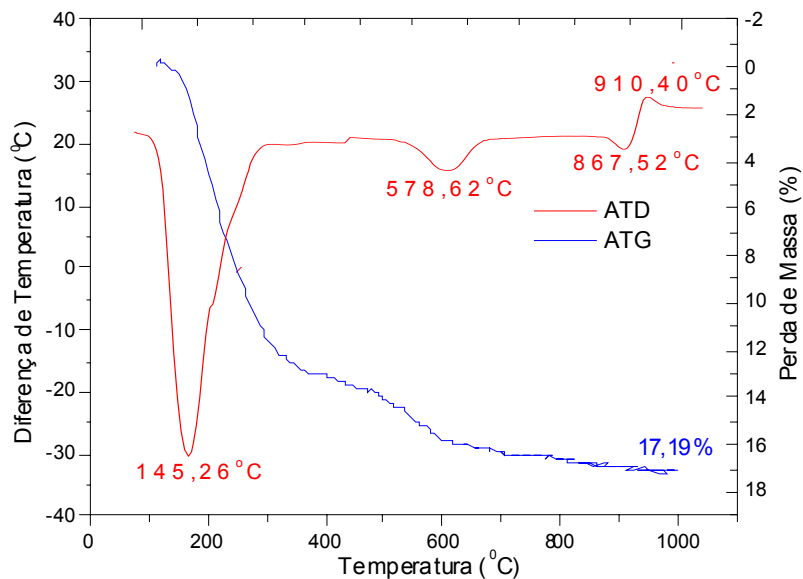


Figura 16: Curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais da argila Bofe

Analisando a curva de ATD da argila Bofe, Figura 16, foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico com máximo em 145,26°C, característica da perda de água livre e adsorvida; pico endotérmico com máximo em 578,62°C, característica da perda de hidroxilas; pico endotérmico com máximo em 867,52°C próprio da destruição do retículo cristalino, e pico exotérmico, com máximo em 910,40°C característica da nucleação da mulita.

Através da curva termogravimétrica da argila Bofe, pode-se observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 450°C e 650°C, a perda de

massa correspondente à perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Bofe foi de 17,19%.

As argilas estudadas apresentaram comportamento térmico similares às análises de argilas bentoníticas, estudadas por CAMPOS, 2007.

4.2 Caracterização do tensoativo não-iônico e do sal quaternário de amônia

4.2.1 Análise termogravimétrica (TG)

As Figuras 17(a) e 17(b) apresentam os resultados de termogravimetria do tensoativo não-iônico TA50[®] e do sal quaternário de amônia Praepagem WB[®].

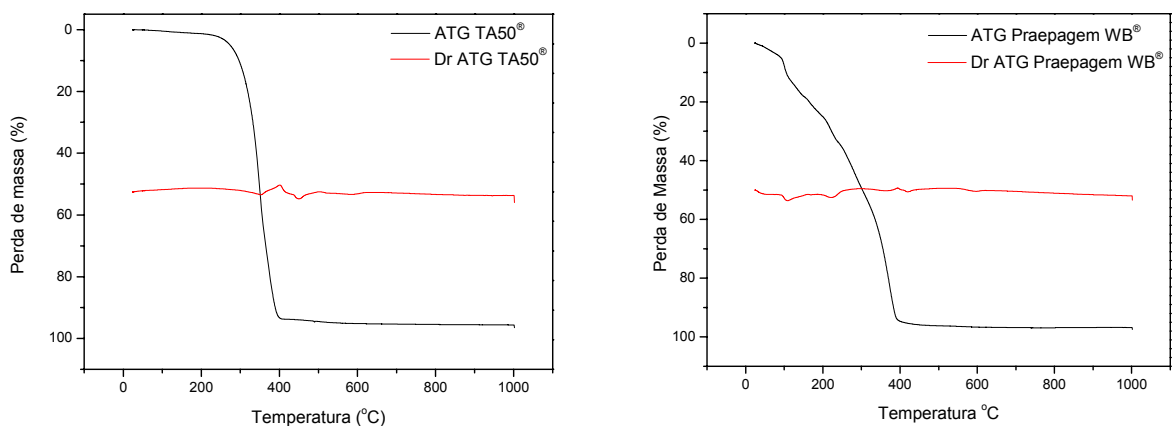


Figura 17: Resultados de termogravimetria do (a) TA50[®] e (b) Praepagem WB[®]

Através da Figura 17(a) observa-se entre 30°C e 180°C perda de solvente, provavelmente álcool etoxilado, entre 200°C e 400°C ocorre a decomposição da estrutura orgânica, com perda total de massa de 100%.

Analisando a Figura 17(b) nota-se entre 30°C e 125°C, perda de solvente, provavelmente água; entre 130°C e 400°C ocorre a decomposição da estrutura orgânica com perda total de 100%.

Os resultados de TG indicam as prováveis temperaturas de volatilização de líquidos e de decomposição dos sais em estudo, o que é importante conhecer para possíveis adequações dos sais às temperaturas de uso dos fluidos de perfuração.

4.3 Argilas organofílicas

4.3.1 Inchamento de Foster (IF)

A Tabela 12 mostra os resultados dos ensaios de inchamento de Foster das argilas organofílicas obtidas a partir das argilas Chocolate UBM, Verde-lodo e Bofe, tratadas com os tensoativos WB[®] e TA50[®], nas concentrações de 30% e 60% em óleo diesel, parafina e éster, respectivamente, e a Tabela 16 indica os resultados dos ensaios de inchamento de Foster da argila VG-69[®] em óleo diesel, parafina e éster, respectivamente.

Tabela 12: Resultados dos ensaios de inchamento de Foster das argilas organofílicas obtidas tratadas com os tensoativos WB[®] e TA50[®]

Argilas	Meio Dispersante	Inchamento de Foster (mL/g)			
		Tensoativos			
		WB [®] 30%	TA50 [®] 30%	WB [®] 60%	TA50 [®] 60%
Chocolate	Parafina leituras sem agitação	3,0	3,0	5,0	5,0
Verde-lodo		3,0	3,5	5,0	6,0
Bofe		3,5	3,5	4,0	6,5
Chocolate	Parafina leituras com agitação	3,0	3,5	5,0	5,0
Verde-lodo		3,0	3,5	6,0	7,0
Bofe		3,5	3,5	4,5	7,0
Chocolate	Éster leituras sem agitação	4,5	12,0	11,0	9,0
Verde-lodo		5,0	12,0	9,0	11,0
Bofe		5,0	6,5	7,0	7,0
Chocolate	Éster leituras com agitação	4,0	11,0	10,0	8,0
Verde-lodo		4,0	11,0	8,0	10,5
Bofe		4,0	6,0	6,0	6,5
Chocolate	Óleo Diesel leituras sem agitação	8,0	7,0	12,0	13,0
Verde-lodo		12,0	12,0	18,0	20,0
Bofe		6,0	9,0	16,0	12,0
Chocolate	Óleo Diesel leituras com agitação	8,0	7,0	14,0	14,0
Verde-lodo		12,0	12,0	18,0	22,0
Bofe		6,0	9,0	12,0	12,0

Analisando a Tabela 12, constata-se que argilas tratadas com os tensoativos WB[®] e TA50[®], apresentaram boas afinidades com o éster e com o óleo diesel e pouca ou nenhuma interação com a parafina. As argilas tratadas

com o TA50[®] apresentaram inchamentos sempre superiores nos três dispersantes estudados (parafina, éster e óleo diesel) do que com as argilas tratadas com WB[®], embora o melhor resultado tenha sido com o éster, indicando boa afinidade com os dispersantes estudados, inclusive superiores ao inchamento da argila (Padrão) VG-69[®].

Tabela 13: Resultados dos ensaios de inchamento de Foster da argila organofílica VG-69[®]

Argila	Meio Dispersante	Inchamento de Foster (mL/g)
VG-69 [®]	Parafina- leituras sem agitação	2,3
	Parafina- leituras com agitação	3,7
	Éster- leituras sem agitação	6,0
	Éster- leituras com agitação	6,0
	Óleo Diesel- leituras sem agitação	11,0
	Óleo Diesel- leituras com agitação	12,5

Analisando os valores contidos na Tabela 13, verifica-se que o inchamento da argila VG-69[®], apresentou boa interação com o óleo diesel e pouca ou nenhuma interação com a parafina.

4.3.2 Análise do percentual de tensoativo não-iônico e do sal quaternário de amônio incorporado nas argilas organofílicas obtidas

A tabela 14 apresenta as argilas organofílicas obtidas a partir das argilas Chocolate UBM, Verde-Iodo e Bofe, tratadas com o tensoativo não-iônico (TA50[®]) e o sal quaternário de amônia (WB[®]), nas concentrações de 30% e 60%.

Tabela 14: Análise do percentual de tensoativo incorporado das argilas naturais, das argilas organofílicas e da argila padrão VG-69®

Argila	Tensoativo	%	PM (%)	TU (%)	PR (%)	% TI
Chocolate UBM	Nenhum	Nenhum	27,160	13,730	13,430	0,0%
Chocolate UBM	WB	30	33,428	9,330	24,098	44,5%
Chocolate UBM	WB	60	43,307	5,510	37,797	50,8%
Chocolate UBM	TA50	30	38,004	6,720	31,284	59,5%
Chocolate UBM	TA50	60	49,127	5,530	43,597	50,3%
Bofe	Nenhum	Nenhum	17,190	11,160	6,030	0,0%
Bofe	WB	30	30,657	7,280	23,377	72,3%
Bofe	WB	60	39,601	5,120	34,481	59,3%
Bofe	TA50	30	33,733	4,880	28,853	76,1%
Bofe	TA50	60	45,542	4,280	41,262	58,7%
Verde-lodo	Nenhum	Nenhum	25,240	12,590	12,650	0,0%
Verde-lodo	WB	30	30,541	7,510	23,031	43,3%
Verde-lodo	WB	60	43,282	4,020	39,262	55,4%
Verde-lodo	TA50	30	33,030	4,550	28,480	52,8%
Verde-lodo	TA50	60	47,039	4,550	42,489	49,7%
VG69	Nenhum	Nenhum	35,509	3,330	32,179	0,0%
WB	Nenhum	Nenhum	97,460	0,000	97,460	0,0%
TA50	Nenhum	Nenhum	96,519	0,000	96,519	0,0%

Donde: **PM**= Perda de Massa; **TU**= Teor de Umidade; **PR**= Perda ao Rubro; **TI**= Tensoativo Incorporado.

A partir dos testes de Inchamento de Foster (Tabelas 12 e 13) e da análise do percentual de tensoativo incorporado (Tabela 14), foram escolhidas as argilas organofílicas tratadas com o tensoativo não-iônico TA50® na concentração de 30% para preparação dos fluidos nos meios dispersantes parafina, éster e óleo diesel. Tal escolha se deu em função de nessa concentração se ter o maior percentual de tensoativo incorporado, enquanto na concentração de 60% existe o excesso de tensoativo, inviabilizando o processo de desintegração, por formar aglomerados.

4.3.3 Difração de raios X (DRX)

As Figuras 18, 19 e 20 mostram os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir das argilas Bofe, Chocolate UBM e Verde-lodo tratadas com o tensoativo não iônico no teor de 30%. Neste estudo se verifica a influência do tensoativo no processo de organofilização.

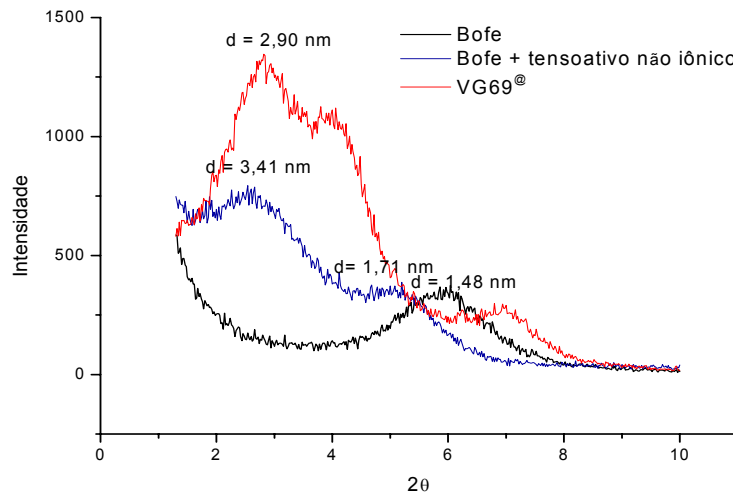


Figura 18: Difratogramas de raios X da argila Bofe modificada com tensoativo não-iônico

Observa-se, em uma análise global da Figura 18, que a argila Bofe não modificada apresentou espaçamento basal d_{001} de 1,48 nm, e espaçamentos máximos, correspondendo às distâncias oriundas de intercalação, de 1,71 nm e 3,41 nm quando tratada com tensoativo não iônico.

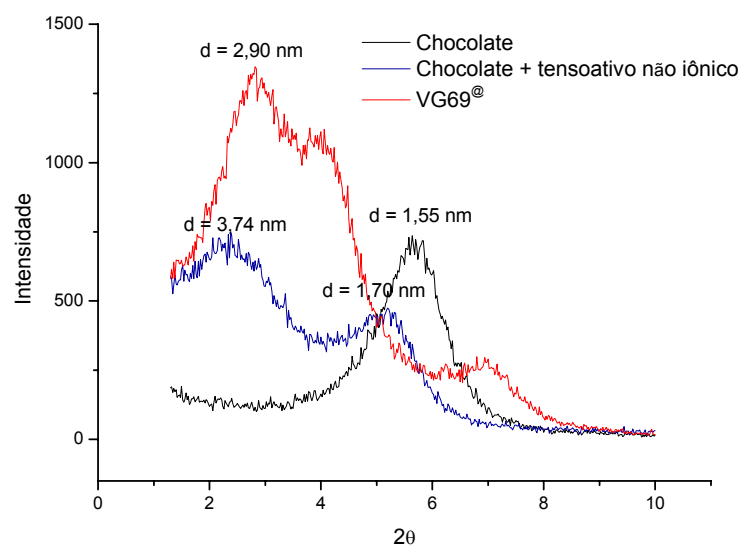


Figura 19: Difratogramas de raios X da argila Chocolate UBM modificada com o tensoativo não-iônico

Na análise global da Figura 19 observa-se que a argila Chocolate UBM não modificada apresentou espaçamento basal d_{001} de 1,55 nm, e espaçamentos máximos, correspondendo às distâncias oriundas de intercalação, de 1,70 nm e 3,74 nm, quando tratada com tensoativo não iônico.

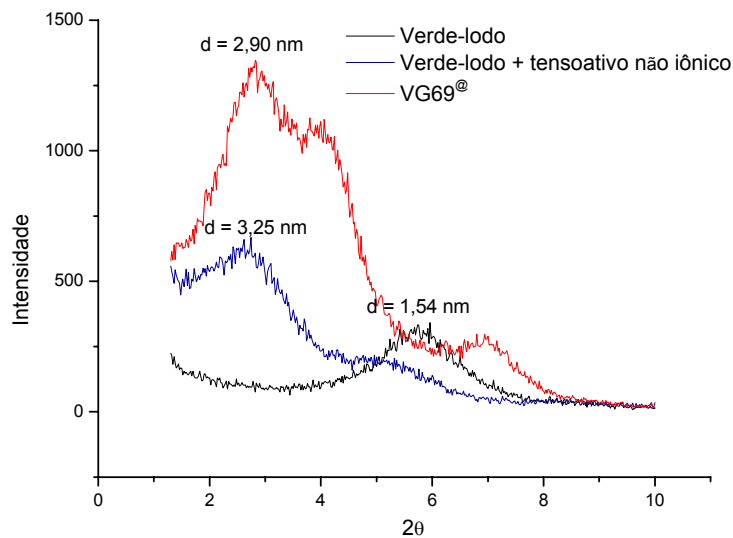


Figura 20: Difratogramas de raios X da argila Verde-lodo modificada com o tensoativo não-iônico

Numa análise global da Figura 20 nota-se que a argila Verde-lodo não modificada apresentou espaçamento basal d_{001} de 1,54 nm, e espaçamentos máximos, correspondendo às distâncias oriundas de intercalação, de 3,25 nm, quando tratada com tensoativo não iônico. A presença dos dois valores de espaçamentos de intercalação nos dois tipos de argilas (Bofe e Chocolate UBM), indica que algumas camadas são mais facilmente intercaladas com o tensoativo e que outras, por outro lado, são mais difíceis de serem intercaladas gerando, assim, espaçamentos basais diferentes (ZHOU *et al.*, 2007).

O aparecimento de vários espaçamentos basais durante a intercalação do tensoativo não iônicos parece estar associado à distribuição heterogênea de cargas na camada. Então, a heterogeneidade de cargas nas camadas aparenta conduzir à formação de vários espaçamentos basais (LEE, 2002, LAGALY, 1981 e DÉKANY, 1988).

Observando-se os difratogramas da VG69®, é possível verificar os espaçamentos basais de 2,90 nm e 2,12 nm, que confirmam a intercalação do

sal nessa argila organofílica. O pico característico do argilomineral esmectítico com espaçamento basal de 1,25 nm indica a não penetração do sal quaternário de amônio, entre algumas camadas da argila.

4.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

Na Figura 21 estão apresentados os espectros na região de infravermelho da argila Chocolate UBM organofilizada e natural e a argila padrão VG-69[®].

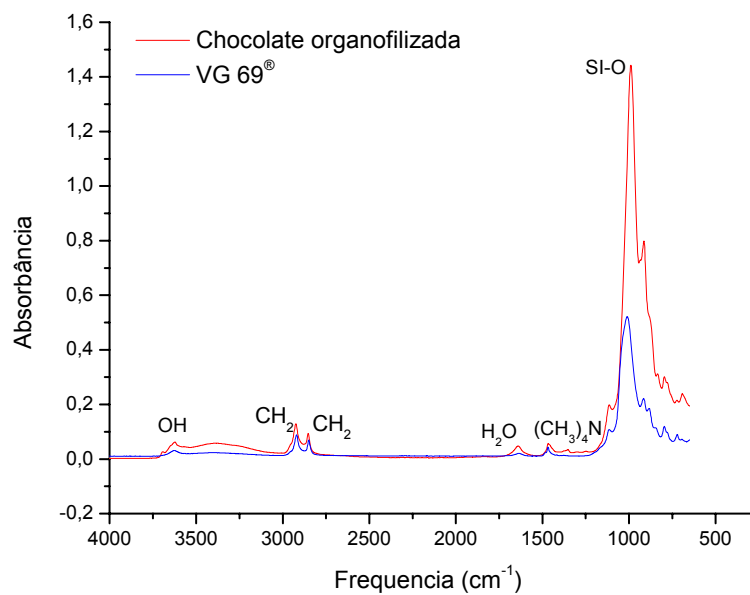


Figura 21: Espectro de infravermelho da argila Chocolate UBM organofilizada e a argila padrão VG-69[®].

A argila Chocolate UBM organofilizada com o tensoativo não iônico (TA50[®]) e a argila padrão VG-69[®], apresentam absorção a 3623 cm^{-1} , característica da presença de hidroxilas; observam-se também absorções entre 2859 e 2924 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial assimétrica do grupo CH_2 . Na argila padrão VG-69[®] é resultado do agente organofilizante, obtidos a partir de um tensoativo ou mistura de tensoativos não identificados, por se tratar de um produto patentado e comercial; a 1646 cm^{-1} , características de água adsorvida; a 1464 cm^{-1} referentes à deformação angular assimétrica e simétrica de grupos $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, estes grupos fazem parte da estrutura química do sal o que demonstra a presença do sal na argila; a 996

cm^{-1} , característica das ligações Si-O-Si e nas faixas de 916 cm^{-1} , 784 cm^{-1} e 690 cm^{-1} , observaram-se os picos característicos das folhas octaédricas.

Na Figura 22 estão apresentados os espectros na região de infravermelho da argila Verde-lodo organofilizada e natural e a argila padrão VG-69[®].

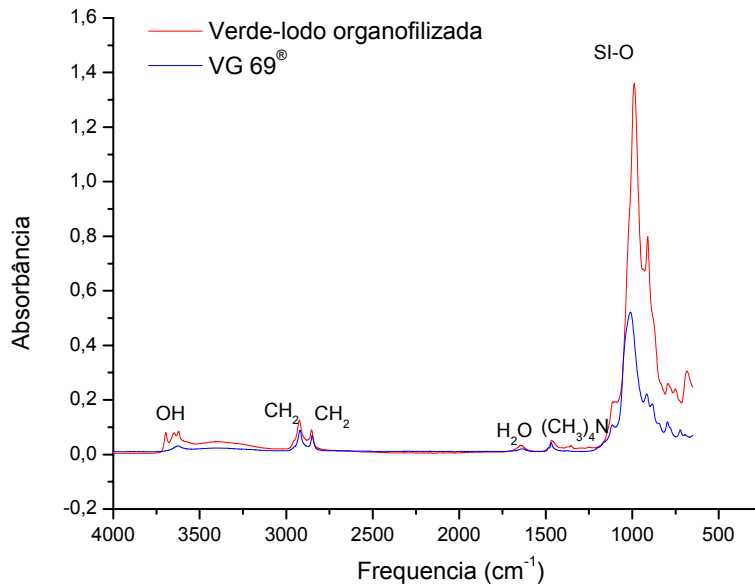


Figura 22: Espectro de infravermelho da argila Verde-lodo organofilizada e a argila padrão VG-69[®].

A argila Verde-lodo organofilizada com o tensoativo não iônico (TA50[®]), apresenta absorções a 3697 e a 3628 cm^{-1} , características da presença de hidroxilas; observam-se também absorções entre 2851 e 2924 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial assimétrica do grupo CH_2 ; a 1646 cm^{-1} , características de água adsorvida e a 1464 cm^{-1} referentes à deformação angular assimétrica e simétrica de grupos $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, estes grupos fazem parte da estrutura química do sal o que demonstra a presença do sal na argila; a 1018 cm^{-1} , característica das ligações Si-O-Si e nas faixas de 909 cm^{-1} , 792 cm^{-1} e 682 cm^{-1} , observaram-se os picos característicos das folhas octaédricas.

Na Figura 23 estão apresentados os espectros na região de infravermelho da argila Bofe organofilizada e natural e a argila padrão VG-69[®].

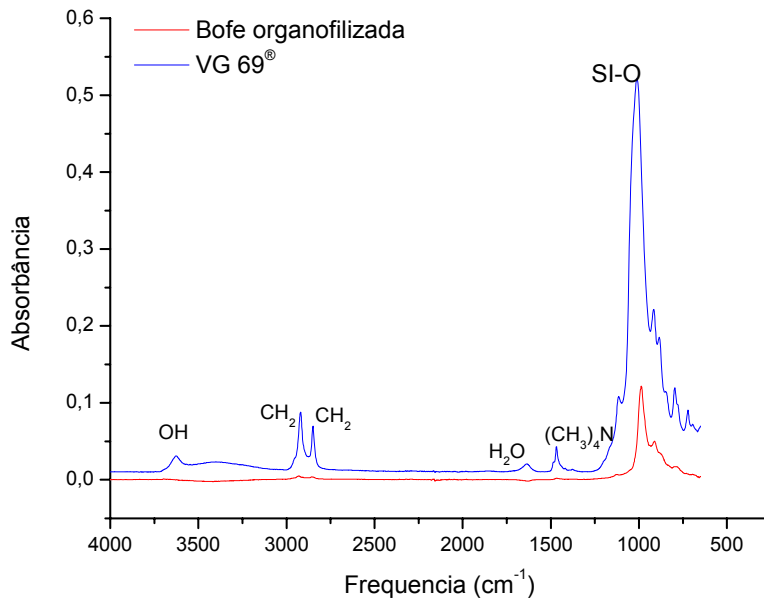


Figura 23: Espectro de infravermelho da argila Bofe organofilizada e a argila padrão VG-69[®].

A argila Bofe organofilizada com o tensoativo não iônico (TA50[®]), apresenta absorção a 3623 cm^{-1} , características da presença de hidroxilas; observam-se também absorções entre 2851 e 2924 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial assimétrica do grupo CH_2 ; a 1640 cm^{-1} , características de água adsorvida e a 1464 cm^{-1} referentes à deformação angular assimétrica e simétrica de grupos $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$; a 1018 cm^{-1} , característica das ligações Si-O-Si e nas faixas de 909 cm^{-1} , 873 cm^{-1} e 682 cm^{-1} , observaram-se os picos característicos das folhas octaédricas.

4.3.5 Análise térmica diferencial (ATD)

A Figura 24 a seguir, apresenta as curvas de ATD das argilas organofílicas Chocolate UBM, Verde-Iodo e Bofe.

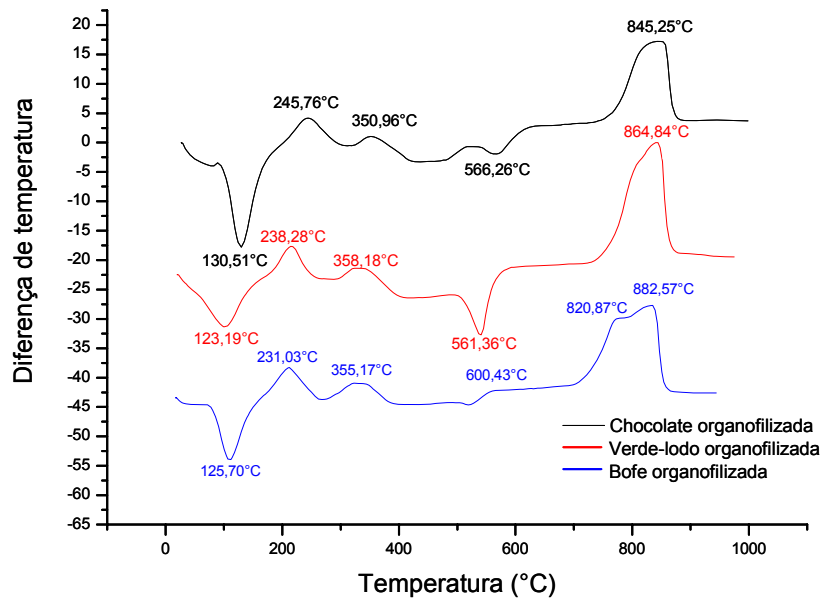


Figura 24: Curvas de análises térmicas diferenciais das argilas organofílicas Chocolate, Verde-lodo e Bofe

Analisando a curva de ATD da argila Chocolate UBM organofilizada, Figura 24, observaram-se as seguintes transformações térmicas, sendo quatro picos exotérmicos e um endotérmico; grande pico endotérmico com máximo em 130,51°C característica da perda de água livre e adsorvida; pico exotérmico com máximo de 245,76°C, correspondente a combustão do tensoativo livre (excesso) existente no processo de organofilização; pico exotérmico com máximo de 350,96°C ocorre à decomposição do tensoativo intercalado entre as camadas de argilas. O tensoativo livre vai ter uma temperatura de combustão mais baixa, por ter uma maior energia livre, enquanto que o tensoativo intercalado possui uma menor energia livre e uma maior temperatura de decomposição; pico exotérmico com máximo em 566,26°C, característica da perda de hidroxilas; banda exotérmica indo de 754,23 a 881,34°C com máximo em 845,25°C, correspondente a combustão de matéria orgânica na forma de grafite.

Analisando a curva de ATD da argila Verde-lodo organofilizada, Figura 24, foi observada as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico, com máximo em 123,29°C característica da perda de água livre e adsorvida; pico exotérmico, com máximo em 238,28°C, correspondente a

combustão do tensoativo livre (excesso) existente no processo de organofilização; pico exotérmico com máximo de 358,18°C ocorre à decomposição do tensoativo intercalado entre as camadas de argilas. O tensoativo livre vai ter uma temperatura de combustão mais baixa, por ter uma maior energia livre, enquanto que o tensoativo intercalado possui uma menor energia livre e uma maior temperatura de decomposição; pico intenso endotérmico, com no máximo 561,36°C, próprio da perda de hidroxilas; banda exotérmica indo de 756,29 a 901,07°C com máximo em 864,84°C, correspondente a combustão de matéria orgânica na forma de grafite.

Analisando a curva de ATD da argila Bofe organofilizada, Figura 24, foi observada as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico com máximo em 125,70°C, característica da presença de água livre, adsorvida e coordenada; pico exotérmico, com máximo em 231,03°C, correspondente a combustão do tensoativo livre (excesso) existente no processo de organofilização; pico exotérmico com máximo de 355,17°C ocorre à decomposição do tensoativo intercalado entre as camadas de argilas. O tensoativo livre vai ter uma temperatura de combustão mais baixa, por ter uma maior energia livre, enquanto que o tensoativo intercalado possui uma menor energia livre e uma maior temperatura de decomposição; pico exotérmico, com no máximo 600,43°C, próprio da perda de hidroxilas; banda exotérmica indo de 750,15 a 911,16°C com máximo em 882,57°C, correspondente a combustão de matéria orgânica na forma de grafite.

4.3.6 Escolha das emulsões

Existe, atualmente, uma infinidade de aditivos que são usados nas formulações de fluidos de base orgânica. Dentre esses aditivos se destacam os emulsificantes, que têm a função de formar emulsões estáveis. Sendo assim, a escolha de um bom emulsificante se faz necessária para se ter sucesso na formulação de um fluido de perfuração.

Os emulsificantes são usados na preparação dos fluidos de perfuração de base orgânica para que seja mantida estável a dispersão da fase aquosa na fase orgânica ou vice-versa. Com o objetivo de se encontrar o melhor

emulsificante para fluidos à base de óleo diesel, éster e parafina, foram preparadas oitenta e uma emulsões, sendo vinte e sete emulsões para cada base contínua, como descrito no capítulo materiais e métodos item 3.2.5.2. Utilizam-se dois conjuntos de emulsificantes, *Liovac*[®] 2975-NT (que é uma poliamida de ácidos graxos) para preparação de fluidos de emulsão inversa à base de óleo diesel e *Liomu*[®] NT (que é uma base de *tall oil* oxidado e poliamida de ácidos graxos) para preparação de fluidos de emulsão inversa à base de éster e parafina. A emulsão preparada com 60% de óleo diesel e 40% de salmoura e com o emulsificante *Liovac*[®] 2975-NT a 6 lb/bbl (6,0g), tendo um HLB de 6, apresentou estabilidade (não houve separação de fases) superior a vinte e quatro horas.

A emulsão preparada com 60% de éster e 40% de salmoura e com o emulsificante *Liomu*[®] NT a 8 lb/bbl (8,0g), tendo um HLB de 8, apresentou estabilidade (não houve separação de fases) superior a vinte e quatro horas. A emulsão preparada com 60% de parafina e 40% de salmoura e com o emulsificante *Liomu*[®] NT a 4 lb/bbl (4,0g), tendo um HLB de 4, apresentou uma estabilidade (não houve separação de fases) superior a vinte e quatro horas. O conjunto de emulsificantes utilizado com óleo diesel, éster e parafina, obteve melhores resultados nas concentrações acima pelo fato de haver, talvez, uma afinidade química melhor do emulsificante, pela fase contínua.

4.3.7 Curvas de fluxo

4.3.7.1 Em meio dispersante parafina

A Figura 25, a seguir, mostra as curvas de fluxo dos fluidos das argilas Bofe, Chocolate UBM, Verde-lodo, organofilizadas com tensoativo não-iônico, e da VG-69[®].

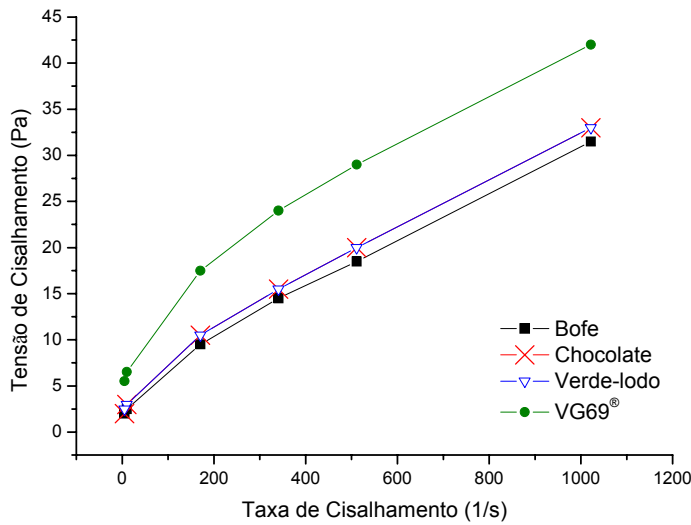


Figura 25: Curvas de fluxo dos fluidos (base parafina) das argilas Bofe, Chocolate UBM, Verde-lodo, organofilizadas com tensoativo não-iônico, e da VG69[®]

A Figura 26 mostra curvas de fluxo dos fluidos: Bofe/Chocolate UBM (50,0% + 50,0%), Bofe/Verde-lodo (50,0% + 50,0%), Chocolate UBM/Verde-lodo (50,0% + 50,0%) e VG69[®].

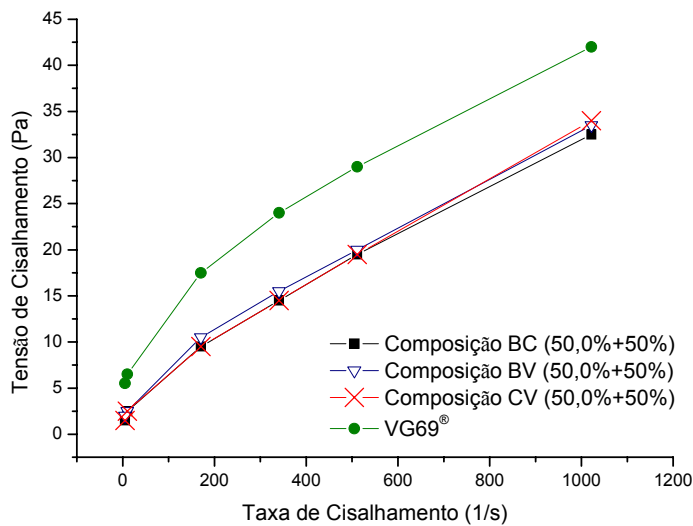


Figura 26: Curvas de fluxo dos fluidos (base parafina): BC (50,0% + 50,0%), BV (50,0% + 50,0%), CV (50,0% + 50,0%) e VG69[®]

A Figura 27, a seguir, mostra as curvas de fluxo dos fluidos: Bofe/Chocolate UBM/ Verde-lodo (33,3% + 33,3% + 33,3%), Bofe/ Chocolate UBM/ Verde-lodo (16,7% + 16,7% + 66,7%), Bofe/ Chocolate UBM/ Verde-lodo

(16,7% + 66,7% + 16,7%), Bofe/ Chocolate UBM/ Verde-lodo (66,7% + 16,7% + 16,7) e VG-69[®].

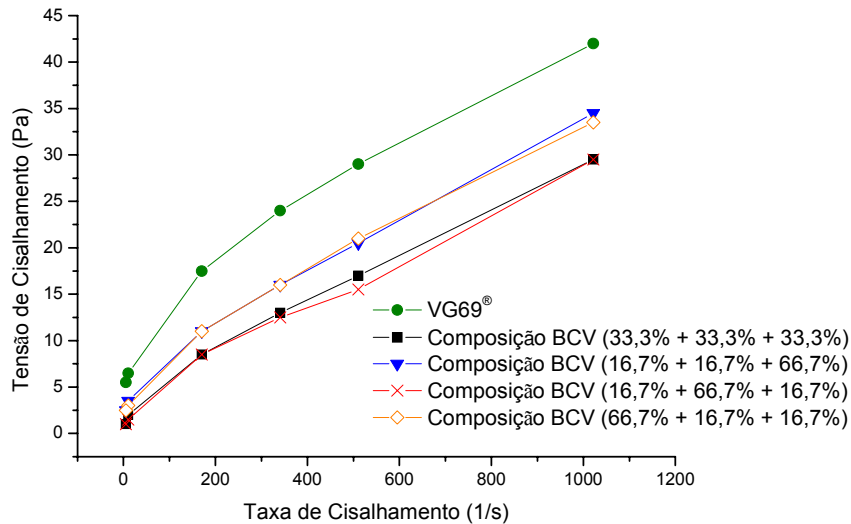


Figura 27: Curva de fluxo dos fluidos (base parafina): BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%), BCV (16,7% + 16,7% + 66,7%), BCV (16,7% + 66,7% + 16,7%), BCV (66,7% + 16,7% + 16,7) e VG69[®]

Analisando-se as Figuras 25, 26 e 27, observa-se que os fluidos das composições das argilas bentoníticas organofilizadas apresentaram comportamento semelhante porém sempre com valores de viscosidade inferiores aos do fluido padrão (VG-69[®]).

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

4.3.7.2 Em meio dispersante éster

A Figura 28, a seguir, mostra as curvas de fluxo dos fluidos das argilas Bofe, Chocolate UBM, Verde-lodo, organofilizadas com TA50[®] e da VG69[®].

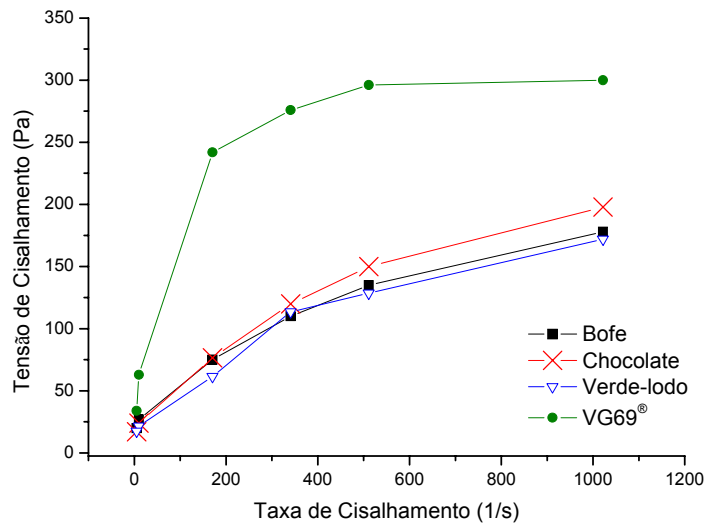


Figura 28: Curvas de fluxo dos fluidos (base éster) formulados com as argilas Bofe, Chocolate UBM, Verde-lodo, organofilizadas com TA50®, e da VG69®

A Figura 29 mostra curvas de fluxo dos fluidos: BC (50,0% + 50,0%), BV (50,0% + 50,0%), CV (50,0% + 50,0%) e VG69®.

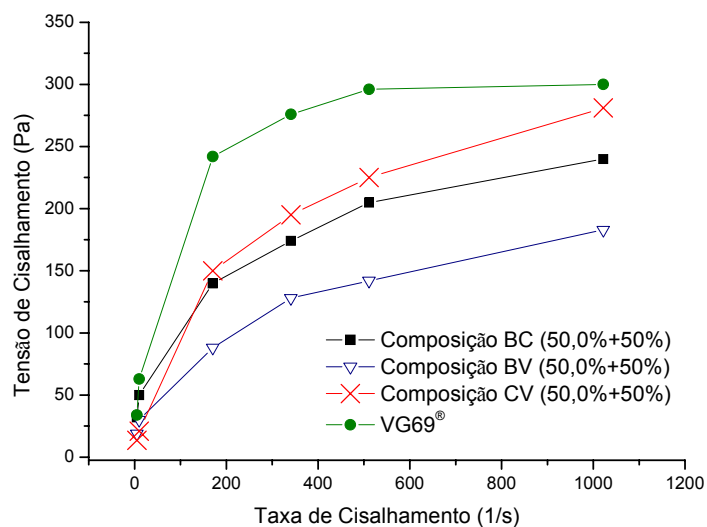


Figura 29: Curvas de fluxo dos fluidos (base éster) formulados com as composições BC (50,0% + 50,0%), BV (50,0% + 50,0%), CV (50,0% + 50,0%) e VG69®

A Figura 30, seguinte, mostra as curvas de fluxo dos fluidos: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%), BCV (16,7% + 16,7% + 66,7%), BCV (16,7% + 66,7% + 16,7%), BCV (66,7% + 16,7% + 16,7) e VG69®.

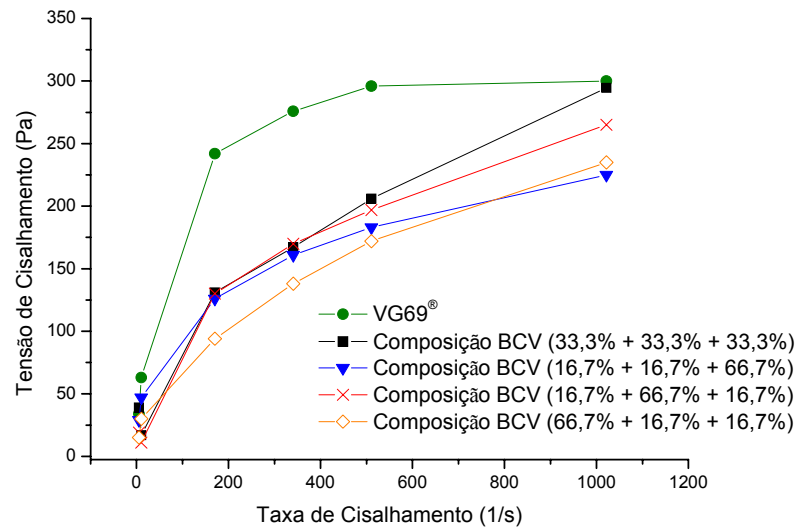


Figura 30: Curva de fluxo dos fluidos base éster formulados com as composições BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%), BCV (16,7% + 16,7% + 66,7%), BCV (16,7% + 66,7% + 16,7%), BCV (66,7% + 16,7% + 16,7) e VG69®

Analisando-se as Figuras 28, 29 e 30, tem-se que os fluidos das composições das argilas bentoníticas organofilizadas, apresentaram comportamento semelhante porém sempre com valores de viscosidade inferiores aos do fluido padrão (VG69®). Observou-se que as curvas de fluxo de todos os fluidos apresentaram comportamento pseudoplástico.

4.3.7.3 Em meio dispersante óleo diesel

A Figura 31, mostra as curvas de fluxo dos fluidos das argilas Bofe, Chocolate UBM e Verde-lodo, organofilizadas com TA50® e da VG69®.

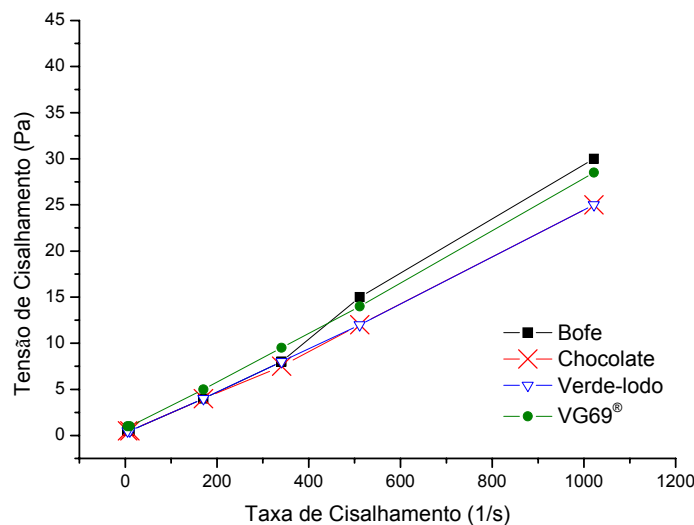


Figura 31: Curvas de fluxo dos fluidos (base óleo diesel) formulados com as argilas Bofe, Chocolate UBM, Verde-lodo, organofilizadas com TA50® e da VG69®

A Figura 32 mostra as curvas de fluxo dos fluidos: BC (50,0% + 50,0%), BV (50,0% + 50,0%), CV (50,0% + 50,0%) e VG69[®].

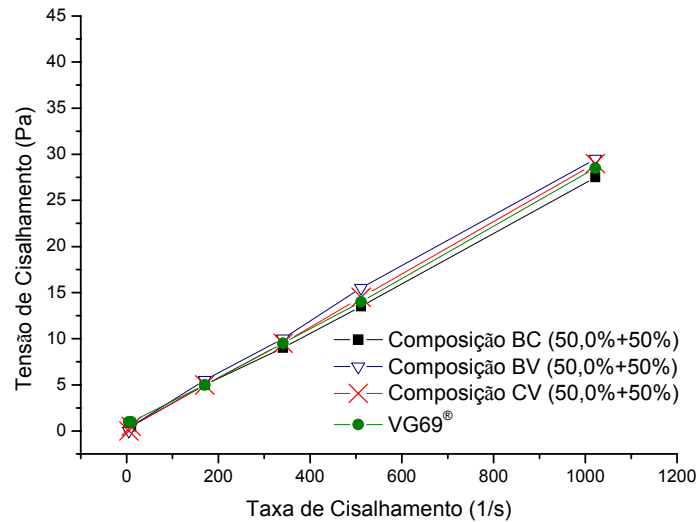


Figura 32: Curvas de fluxo dos fluidos (base óleo diesel) formulados com as composições BC (50,0% + 50,0%), BV (50,0% + 50,0%), CV (50,0% + 50,0%) e VG69[®]

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

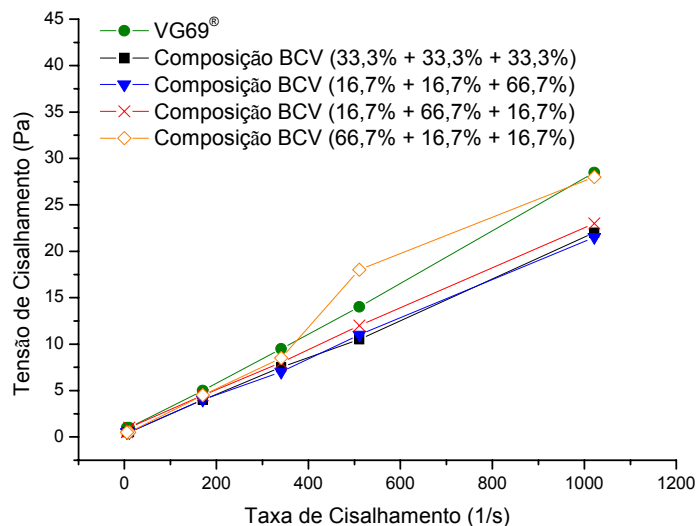


Figura 33: Curva de fluxo dos fluidos (base óleo diesel) formulados com as composições BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%), BCV (16,7% + 16,7% + 66,7%), BCV (16,7% + 66,7% + 16,7%), BCV (66,7% + 16,7% + 16,7) e VG69[®]

Analisando-se as Figuras 31, 32 e 33, observa-se que os fluidos das composições das argilas bentoníticas organofilizadas apresentaram comportamento semelhante, com valores de viscosidade semelhantes aos do fluido padrão (VG69®).

Observou-se que as curvas de fluxo de todos os fluidos apresentaram forte tendência ao comportamento newtoniano. Considera-se como sendo um fluido Newtoniano aquele cuja viscosidade só é influenciada pela temperatura e pressão. Uma única determinação experimental é suficiente para definir o único parâmetro reológico do fluido Newtoniano. A sua viscosidade é única e absoluta, pois a razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento é constante (SCHARMM, 2006).

4.4 Testes recomendados pelo *American Petroleum Institute*

4.4.1 Peso específico (PE)

Os valores ótimos, segundo o API (2005) e o peso específico dos fluidos, podem variar de 8,0 a 8,5 lb/gal. Em todos os fluidos analisados (Tabela 15) o peso específico variou entre 8,1 a 8,2 lb/gal; portanto, apresentam resultados bem satisfatórios para a propriedade de peso específico.

Tabela 15: Valores de peso específico dos fluidos estudados

Fluido	Peso Específico (lb/gal)		
	Parafina	Éster	Óleo Diesel
1	8,1	8,1	8,1
2	8,1	8,2	8,1
3	8,1	8,2	8,2
4	8,2	8,2	8,2
5	8,1	8,2	8,1
6	8,2	8,2	8,2
7	8,2	8,2	8,2
8	8,1	8,2	8,2
9	8,2	8,1	8,1
10	8,1	8,2	8,2
VG-69®	8,1	8,2	8,2
Média ± Désvio Padrão	8,1 ± 0,05	8,2 ± 0,04	8,2 ± 0,05

4.4.2 Estabilidade elétrica (EE)

Para facilitar as discussões dos resultados no decorrer do trabalho, os fluidos obtidos com as composições das argilas Bofe (B), Chocolate UBM (C) e Verde-lodo (V) organofilizadas com TA50[®] foram descritos como: Fluido 1: B (100%); Fluido 2: C (100%); Fluido 3: V (100%); Fluido 4: BC (50% + 50%); Fluido 5: BV(50% + 50%); Fluido 6: CV (50% + 50%); Fluido 7: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%); Fluido 8: BCV (66% +16% + 16%); Fluido 9: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 10: BCV (16% + 16% + 66%).

A Figura 34 apresenta os valores de Estabilidade Elétrica para os fluidos formulados.

Apenas os fluidos base éster apresentaram valores de estabilidade elétrica que atendem ao estipulado pelo *American Petroleum Institute*, API (2005). Esses fluidos se destacaram por ter uma estabilidade elétrica superior a 300 V, podendo, talvez este valor ser atribuído a uma maior interação do emulsificante com o éster utilizado nesta formulação.

O valor de estabilidade elétrica indica o quanto a emulsão formada é estável. Através do teste é possível verificar se ocorre a separação das fases aquosa e de óleo do fluido. O ideal é que não ocorra esta separação pois o fluido tem que ser estável para manter em suspensão os detritos gerados durante a perfuração.

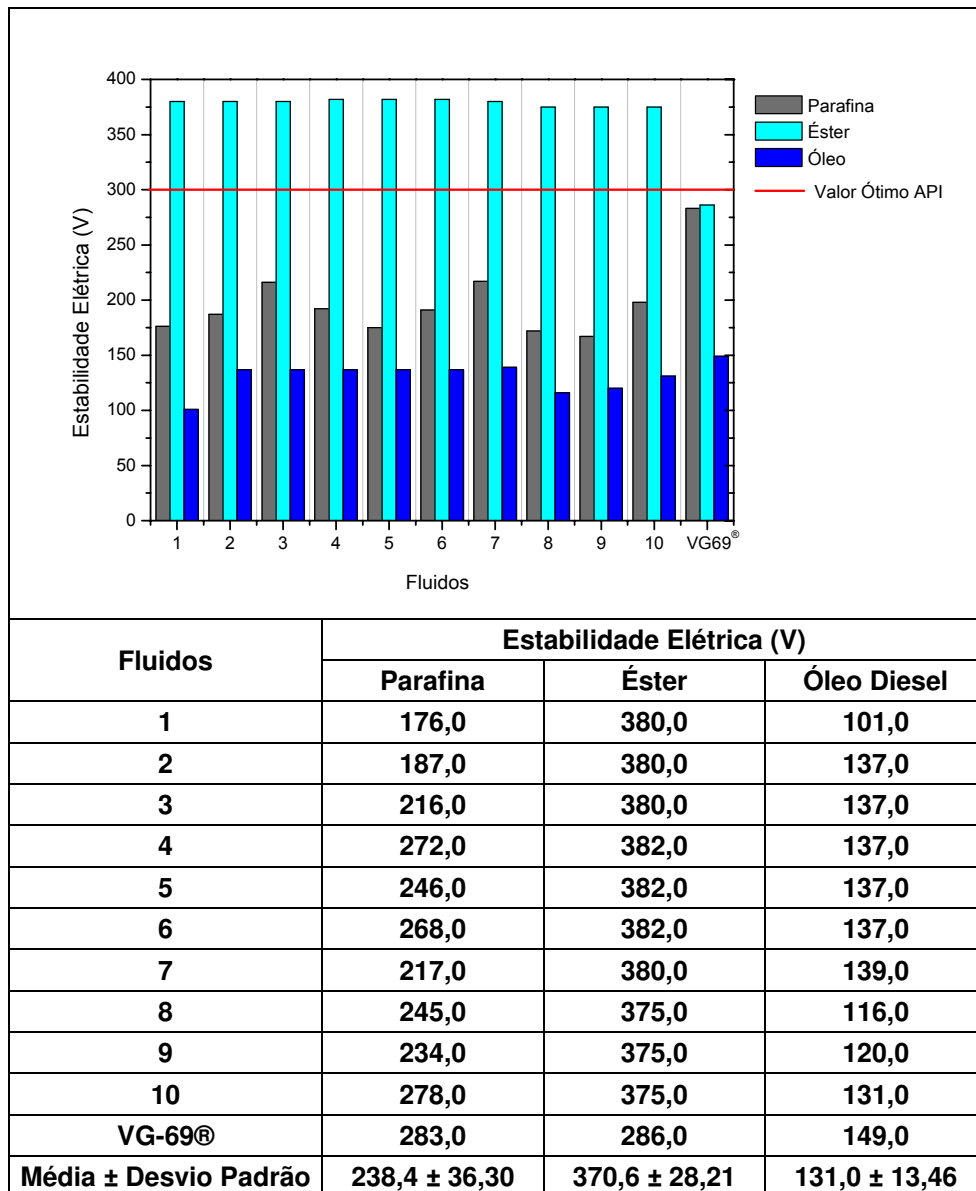


Figura 34: Estabilidade elétrica dos fluidos formulados com as composições de argilas e com a argila VG69®. Fluido 1: B (100%); Fluido 2: C (100%); Fluido 3: V (100%); Fluido 4: BC (50% + 50%); Fluido 5: BV (50% + 50%); Fluido 6: CV (50% + 50%); Fluido 7: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%); Fluido 8: BCV (66% +16% + 16%); Fluido 9: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 10: BCV (16% + 16% + 66%)

4.4.3 Gel inicial (GI)

A Figura 35 apresenta os resultados de gel inicial para os fluidos formulados com as composições de argilas organofílicas e com a argila padrão VG69®.

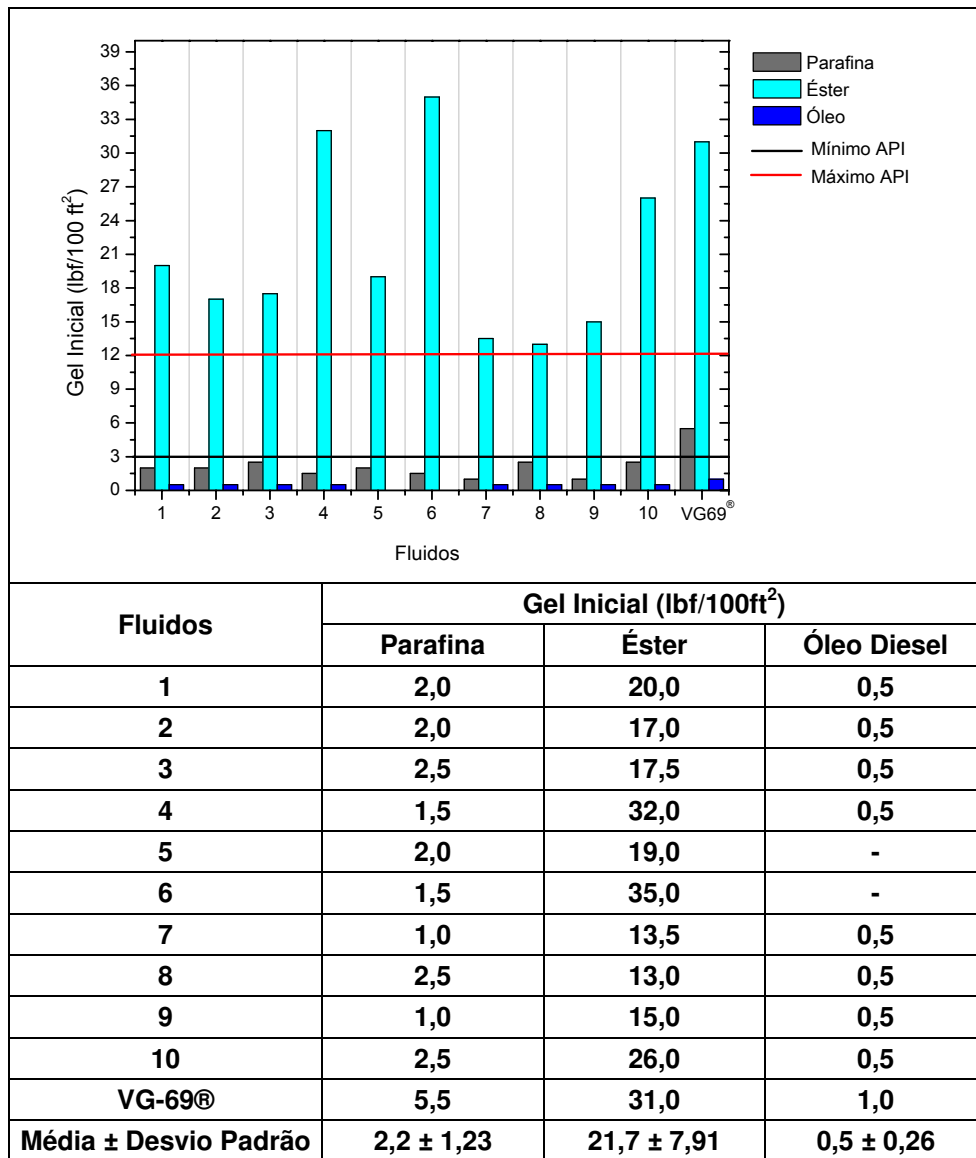


Figura 35: Gel inicial dos fluidos formulados com as composições de argilas e com a argila VG69[®]. Fluido 1: B (100%); Fluido 2: C (100%); Fluido 3: V (100%); Fluido 4: BC (50% + 50%); Fluido 5: BV (50% + 50%); Fluido 6: CV (50% + 50%); Fluido 7: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%); Fluido 8: BCV (66% + 16% + 16%); Fluido 9: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 10: BCV (16% + 16% + 66%)

Observando-se os resultados da Figura 35, é possível concluir que dos fluidos base parafina, apenas o fluido formulado com a VG69[®], padrão, apresentou valor de gel inicial dentro da faixa estipulada pelo *American Petroleum Institute*, API (2005) e que os fluidos 3, 8 e 10 se aproximaram do valor mínimo estipulado pelo API (2005).

Analisando os dados de gel inicial para os fluidos base éster, observa-se que todos os valores ultrapassaram o limite máximo estipulado pelo API (2005), sendo os melhores resultados apresentados pelos fluidos 7, 8 e 9.

Analisando os dados de gel inicial para os fluidos base óleo diesel, nota-se que todos os valores se apresentam abaixo do limite mínimo estipulado pelo API (2005).

Portanto, é possível concluir que os fluidos base éster apresentam resultados mais satisfatórios para a propriedade de gel inicial.

4.4.4 Gel final (GF)

A Figura 36 apresenta os resultados de gel final para os fluidos formulados com as composições de argilas organofílicas e com a argila padrão VG69®.

Observando-se os resultados apresentados na Figura 36 para os fluidos base parafina e base óleo diesel, é possível concluir que todos os fluidos formulados apresentaram valores de gel final distantes do mínimo estipulado pelo *American Petroleum Institute*, API (2005). O fluido padrão foi o que mais se aproximou do mínimo estipulado pelo API (2005). Valores de gel muito elevados são indesejáveis, pois ao retornar a perfuração após uma parada, a alta viscosidade exigiria grande esforço da broca. Já valores de gel muito abaixo dos estipulados pela API podem provocar entupimento do poço devido à não sustentação dos cascalhos pelo gel.

Analisando os dados de gel final para os fluidos base éster, observa-se que a maioria dos valores atende a faixa de aceitação estipulada pelo API (2005), sendo os melhores resultados apresentados pelos fluidos 2, 3, 5, 7, 8 e 9. Portanto, é possível concluir que os fluidos base éster apresentam resultados bem satisfatórios para a propriedade de gel final.

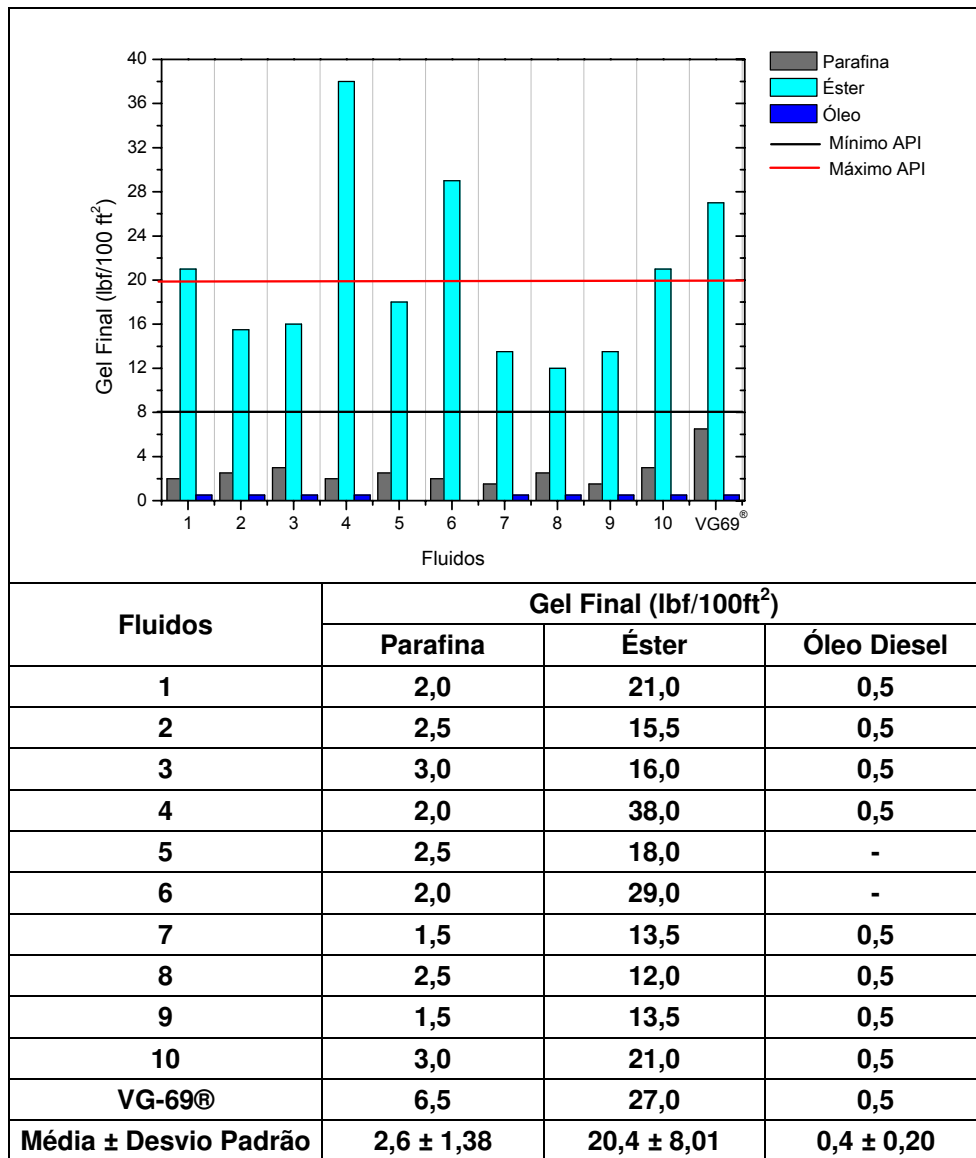


Figura 36: Gel final dos fluidos formulados com as composições de argilas e com a argila VG69®. Fluido 1: B (100%); Fluido 2: C (100%); Fluido 3: V (100%); Fluido 4: BC (50% + 50%); Fluido 5: BV (50% + 50%); Fluido 6: CV (50% + 50%); Fluido 7: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%); Fluido 8: BCV (66% + 16% + 16%); Fluido 9: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 10: BCV (16% + 16% + 66%)

4.4.5 Viscosidade plástica (VP)

A Figura 37, a seguir, apresenta os resultados de viscosidade aparente para os fluidos formulados com as composições de argilas organofílicas e com a argila padrão VG69®.

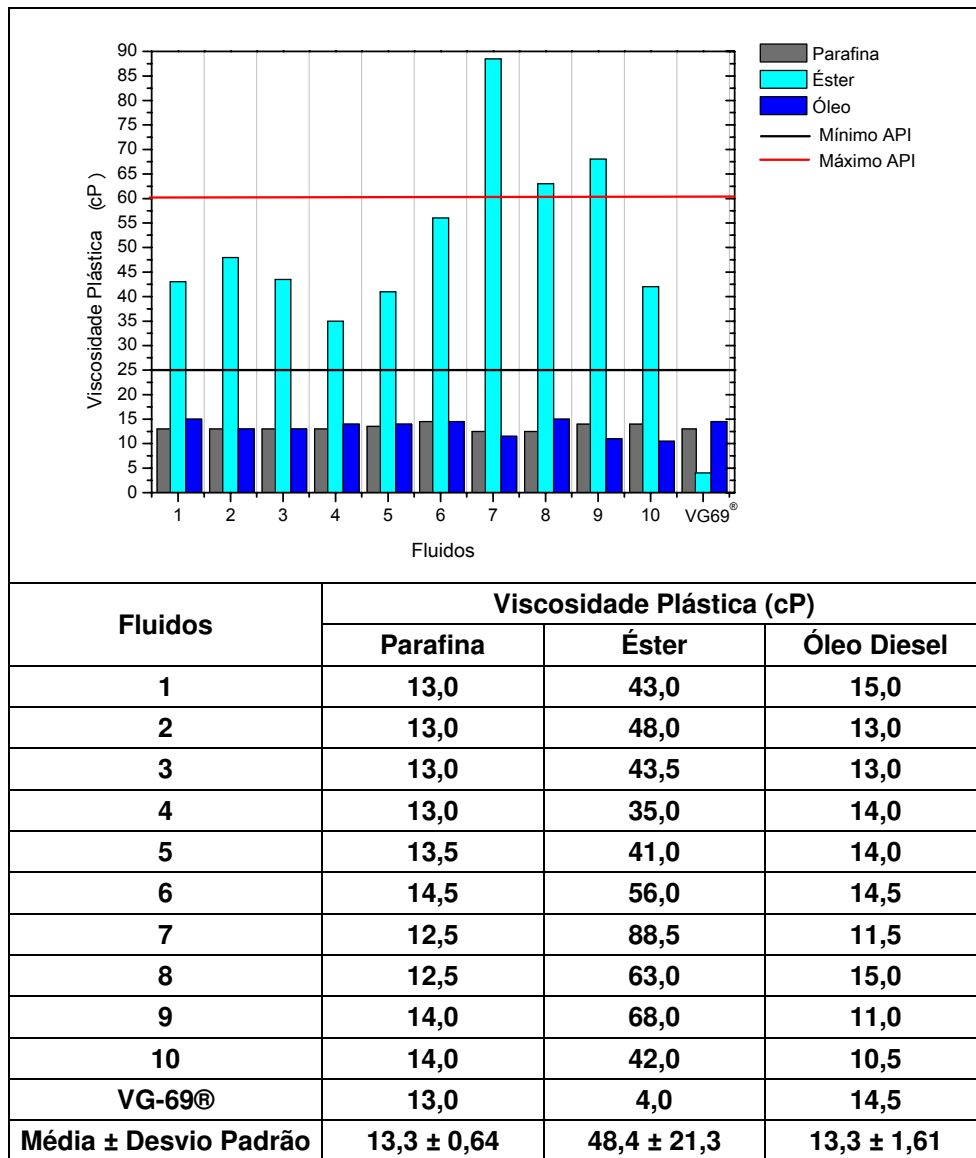


Figura 37: Viscosidade plástica dos fluidos formulados com as composições de argilas e com a argila VG69®. Fluido 1: B (100%); Fluido 2: C (100%); Fluido 3: V (100%); Fluido 4: BC (50% + 50%); Fluido 5: BV (50% + 50%); Fluido 6: CV (50% + 50%); Fluido 7: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%); Fluido 8: BCV (66% +16% + 16%); Fluido 9: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 10: BCV (16% + 16% + 66%)

Analisando-se os resultados de viscosidade plástica obtidos para os fluidos base parafina e base óleo diesel, é possível observar que todos os fluidos formulados, inclusive o padrão, apresentaram valores inferiores ao mínimo estipulado pelo *American Petroleum Institute*, API (2005). Os fluidos base éster indicam resultados satisfatórios e para a maioria das formulações (Fluidos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 10) atendem à faixa de valores recomendada pela API (2005).

4.4.6 Limite de escoamento (LE)

A Figura 38, a seguir, apresenta os resultados do limite de escoamento para os fluidos formulados com as composições de argilas organofílicas e com a argila padrão VG69®.

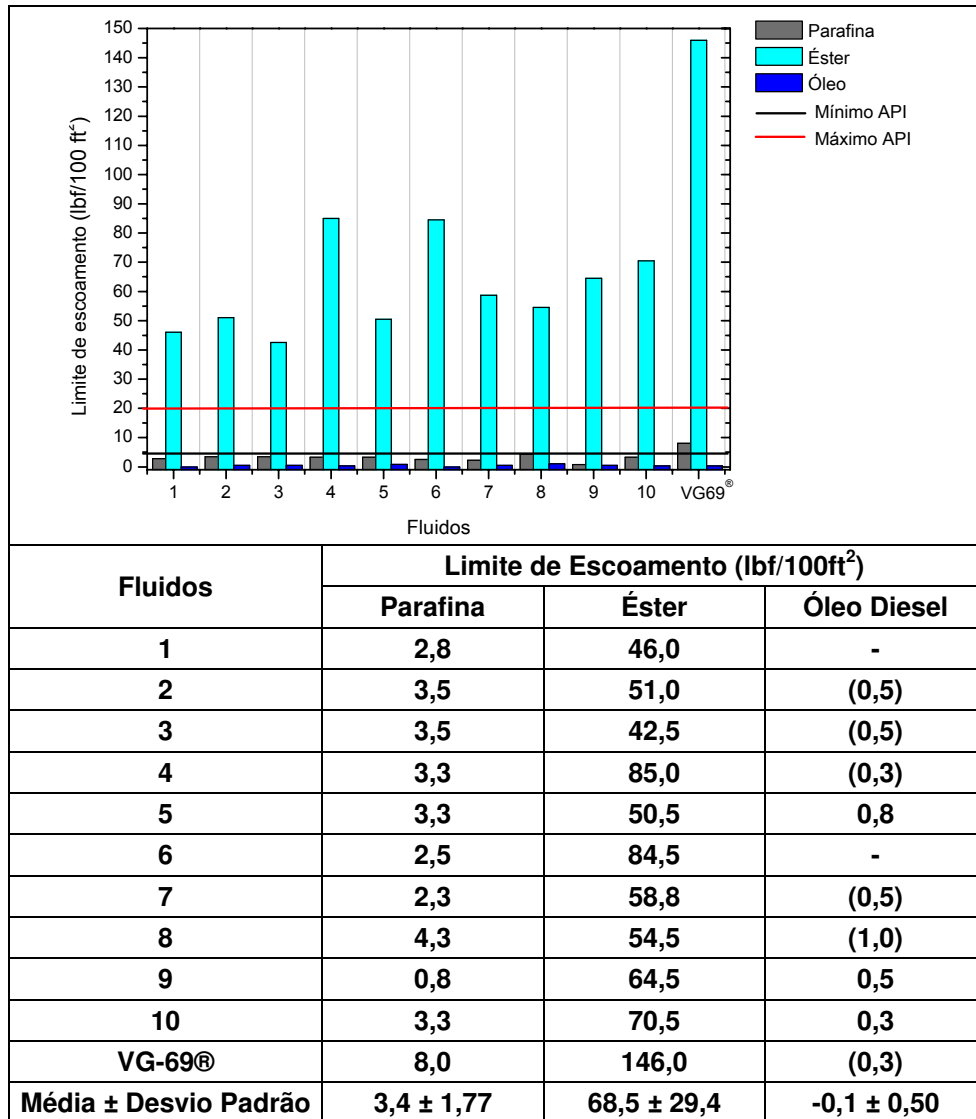


Figura 38: Limite de escoamento dos fluidos formulados com as composições de argilas e com a argila VG69®. Fluido 1: B (100%); Fluido 2: C (100%); Fluido 3: V (100%); Fluido 4: BC (50% + 50%); Fluido 5: BV (50% + 50%); Fluido 6: CV (50% + 50%); Fluido 7: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%); Fluido 8: BCV (66% + 16% + 16%); Fluido 9: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 10: BCV (16% + 16% + 66%)

Analisando-se os resultados obtidos para o limite de escoamento, observa-se que apenas o fluido padrão base parafina apresenta valor dentro da faixa estipulada pelo API (2005) (mínimo de 5 e máximo de 20). Os fluidos

base éster apresentam limite de escoamento superior ao estipulado pelo API (2005) em todos os casos.

4.4.7 Volume filtrado (VF)

A Figura 39, a seguir, mostra os resultados de volume de filtrado para os fluidos formulados.

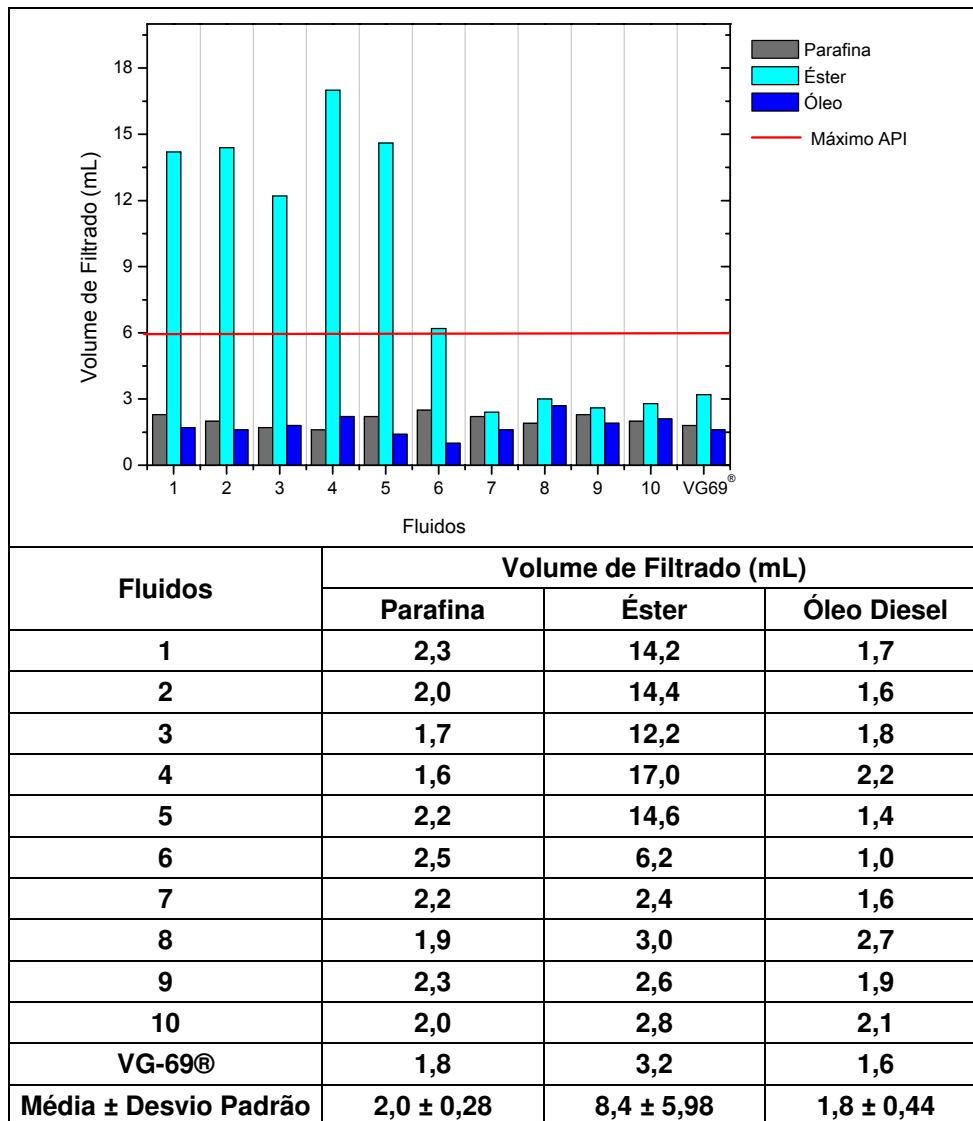


Figura 39: Volume de filtrado dos fluidos formulados com as composições de argilas e com a argila VG69®. Fluido 1: B (100%); Fluido 2: C (100%); Fluido 3: V (100%); Fluido 4: BC (50% + 50%); Fluido 5: BV (50% + 50%); Fluido 6: CV (50% + 50%); Fluido 7: BCV (33,3% + 33,3% + 33,3%); Fluido 8: BCV (66% + 16% + 16%); Fluido 9: BCV (16% + 66% + 16%); Fluido 10: BCV (16% + 16% + 66%)

Conforme a Figura 39, apenas os fluidos 7, 8, 9 e 10 base éster, apresentaram valores de volume de filtrado que atendem às especificações da API (2005).

4.5 Estudo estatístico

Os resultados obtidos para o comportamento reológico dos fluidos base éster apontaram resultados satisfatórios e de acordo com a maioria das normas API, logo foram selecionados para uma análise mais completa mediante utilização da técnica de análise do delineamento de misturas e análise de superfície de respostas.

A partir dos resultados obtidos em duplicata, foi possível gerar equações de regressão de acordo com vários modelos correlacionando-se as proporções das argilas na composição com os parâmetros GI, GF, VP, LE e VF e se escolhendo as equações que apresentem significância estatística a nível de 95% de confiança.

Os modelos matemáticos correlacionando-se os valores de GI, GF, VP, LE e VF, com as proporções das argilas organofílicas Bofe, Chocolate UBM e Verde-lodo, são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Equações correlacionando os valores de GI, GF, VP, LE e VF com as frações mássicas das argilas organofílicas Bofe, Chocolate UBM e Verde-lodo

$GI = 19,25 B + 15,27 C + 20,25 V + 47,80 BC + 71,80 CV - 515,22 BCV$
$GF = 19,41 B + 13,88 C + 18,14 V + 72,81 BC + 54,26 CV - 557,15 BCV$
$VP = 39,80 B + 49,80 C + 40,13 V + 1032,00 BCV$
$LE = 47,46 B + 48,89 C + 48,68 V + 134,63 BC + 149,08 CV - 529,91 BCV$
$VF = 2,89 B + 2,79 C + 2,49 V + 2,10 BC + 1,33 BV + 2,10 CV - 23,55 BCV$

Sendo: B, C e V – proporções das argilas organofílicas Bofe, Chocolate UBM e Verde-lodo respectivamente
 Todos os coeficientes são estatisticamente significativos ao nível de 95,0% de confiança

Segundo CORNELL (1990), os componentes da mistura interagem sinergicamente quando os coeficientes das interações são maiores que zero,

contribuindo para elevar os valores das propriedades, e interagem antagonisticamente, quando os coeficientes das interações contribuem para diminuir seus valores.

Analisando os termos estatisticamente significativos dos modelos ajustados para GI, GF e LE, observa-se que as argilas Bofe e Chocolate UBM interagem sinergicamente contribuindo para aumentar os valores dessas propriedades; o mesmo acontece para a interação entre as argilas Chocolate UBM e Verde-Iodo. As argilas Bofe, Chocolate UBM e Verde-Iodo, interagem antagonisticamente, isto é, contribuem para diminuir GI, GF e LE.

Analisando os termos estatisticamente significativos dos modelos ajustados para VP, observa-se que as argilas Bofe, Chocolate UBM e Verde-Iodo interagem sinergicamente para aumentar VP.

Analisando os termos estatisticamente significativos dos modelos ajustados para VF, tem-se que as argilas Bofe e Chocolate UBM interagem sinergicamente contribuindo para aumentar VF; o mesmo ocorre para a interação entre Bofe e Verde-Iodo e entre Chocolate UBM e Verde-Iodo. As argilas Bofe, Chocolate UBM e Verde-Iodo interagem antagonisticamente, isto é, contribuem para diminuir VF.

A Tabela 17 apresenta os parâmetros estatísticos para os modelos ajustados e apresentados na Tabela 16. Os modelos foram analisados com os dados experimentais, GI, GF, VP, LE e VF, em duplicata.

Tabela 17: Estatísticas relevantes para análise de variância das variáveis GI, GF, VP, LE e VF, todas ajustadas ao Modelo Cúbico Especial

Variáveis	Teste F_{calc}	Valor p	R^2	F_{calc}/F_{tab}
GI	38,4541	0,0000	0,7881	11,0500
GF	40,4357	0,0000	0,7897	11,6194
VP	39,9790	0,0000	0,7257	11,4882
LE	19,1774	0,0006	0,8838	5,5107
VF	45,9084	0,0000	0,8283	13,1921

R^2 - coeficiente de múltipla determinação, F_{calc}/F_{tab} – Razão entre o teste F calculado e o teste F tabelado a 95% de confiança

Analisando os parâmetros estatísticos principais (Teste F, Valor p, coeficiente de múltipla determinação, R^2 e o valor da razão entre o teste F calculado e o teste F tabelado no nível de 95% de confiança), observa-se que os modelos são estatisticamente significativos a nível de estipulado (valor $p \leq$ nível de significância), em que o R^2 mostra que os modelos ajustados para GI, GF, VP, LE e VF, para todas as condições de aditivação, não apresentam variabilidades consideráveis; quanto mais perto da unidade estiver o valor de R^2 melhor terá sido o ajuste do modelo aos dados observados.

O teste F é um teste estatístico em que a estatística de teste tem uma distribuição F sob a hipótese nula. É mais frequentemente usado quando comparando os modelos estatísticos que foram ajustados para um conjunto de dados, a fim de identificar o modelo que melhor se adequa à população a partir do qual os dados foram coletados. O teste F é usado comparando modelos estatísticos pela soma dos mínimos quadrados.

Para que uma regressão não seja apenas estatisticamente significativa mas também útil para realizar previsões, o valor da razão entre o F calculado e o F tabelado deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor do F tabelado (BOX & WETZ, 1973). Esta condição é amplamente satisfeita para todos os modelos encontrados.

Como os dados de GI, GF, VP, LE e VF foram obtidos em duplicata foi possível avaliar a adequação dos modelos fazendo-se testes para a falta de ajuste, os quais são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Resultados dos testes de falta de ajuste para as variáveis estudadas (Modelo Cúbico Especial)

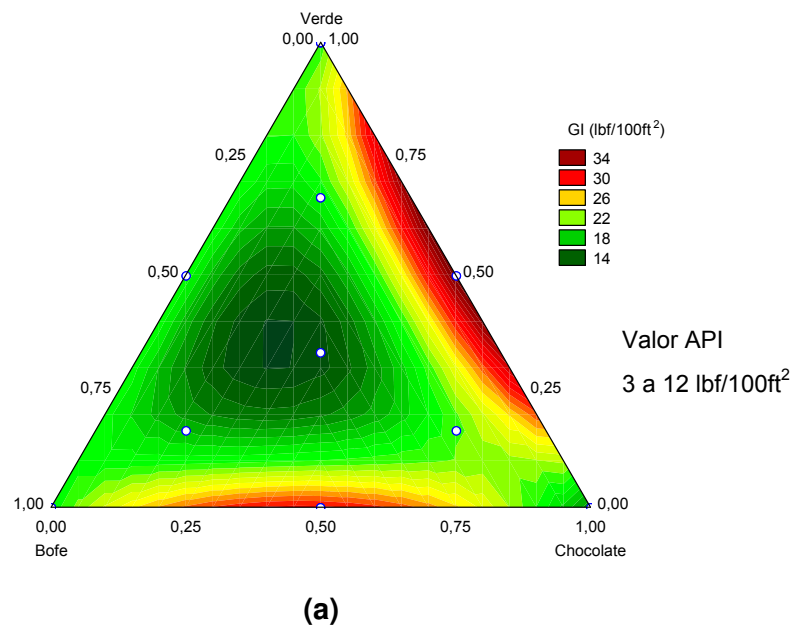
Variáveis	Teste F para falta de ajuste	Valor p
GI	10,4136	0,0002
GF	10,5144	0,0002
VP	14,1110	0,0000
LE	21,3040	0,0000
VF	10,4573	0,0002

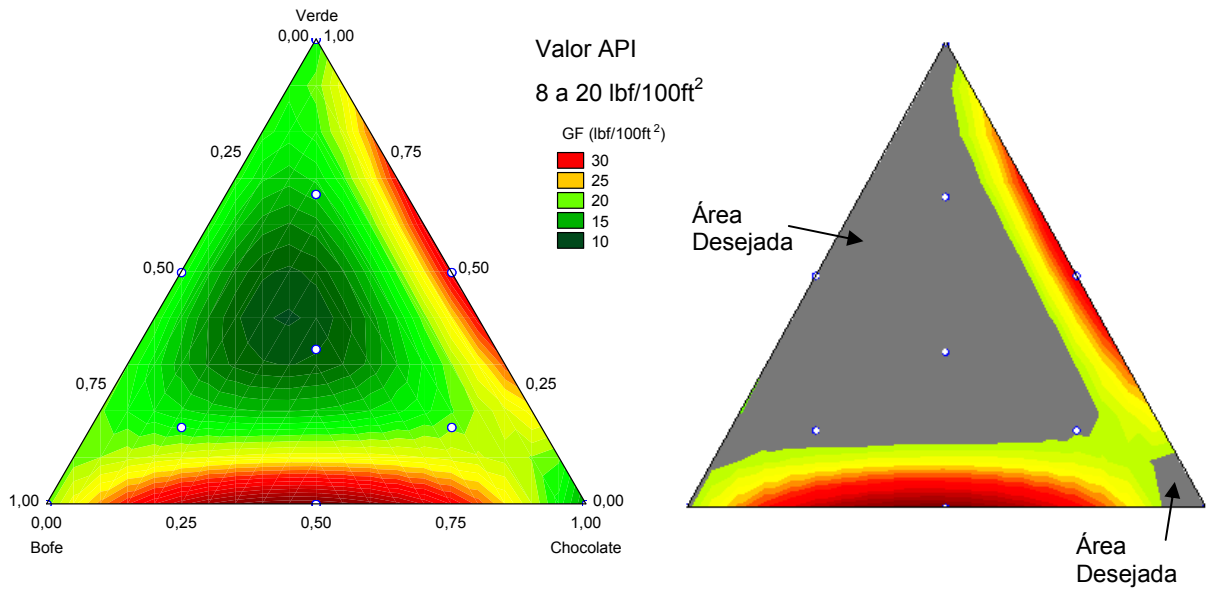
Com os dados da Tabela 18, observa-se que os modelos ajustados para GI, GF, VP, LE e VF (Tabela 16) são, de maneira geral, aceitáveis; nota-se também que GI, GF, VP, LE e VF apresentaram falta de ajuste (Valor $p < 0,05$) justificada, provavelmente pelo fato de que algumas dispersões se apresentaram no estado floculado-gel, estado em que ocorre grande variação dos parâmetros reológicos, contribuindo para uma variabilidade nas replicatas obtidas.

Em resumo, os modelos ajustados podem ser tomados como sendo estatisticamente significativos para descrever o comportamento de GI, GF, VP, LE e VF, em função das proporções das argilas na composição.

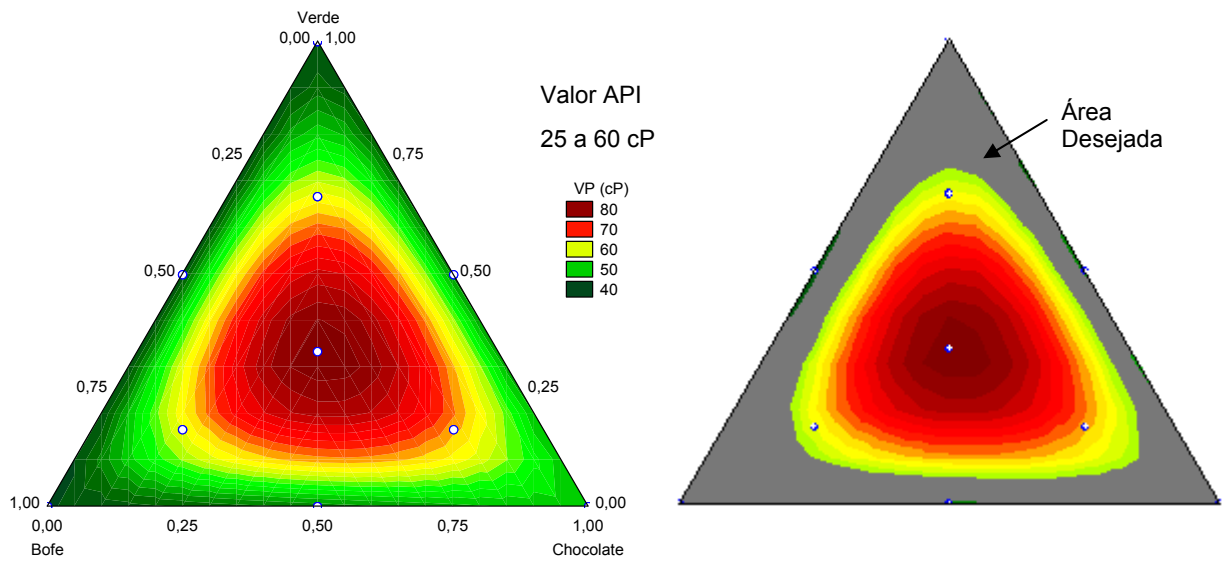
4.6 Superfícies de resposta

A Figura 40 apresenta as projeções das superfícies de resposta para (a) GI, (b) GF, (c) VP, (d) LE e (e) VF calculadas a partir do modelo cúbico especial. Nessas figuras se visualiza a influência individual de cada argila sobre as propriedades analisadas.





(b)



(c)

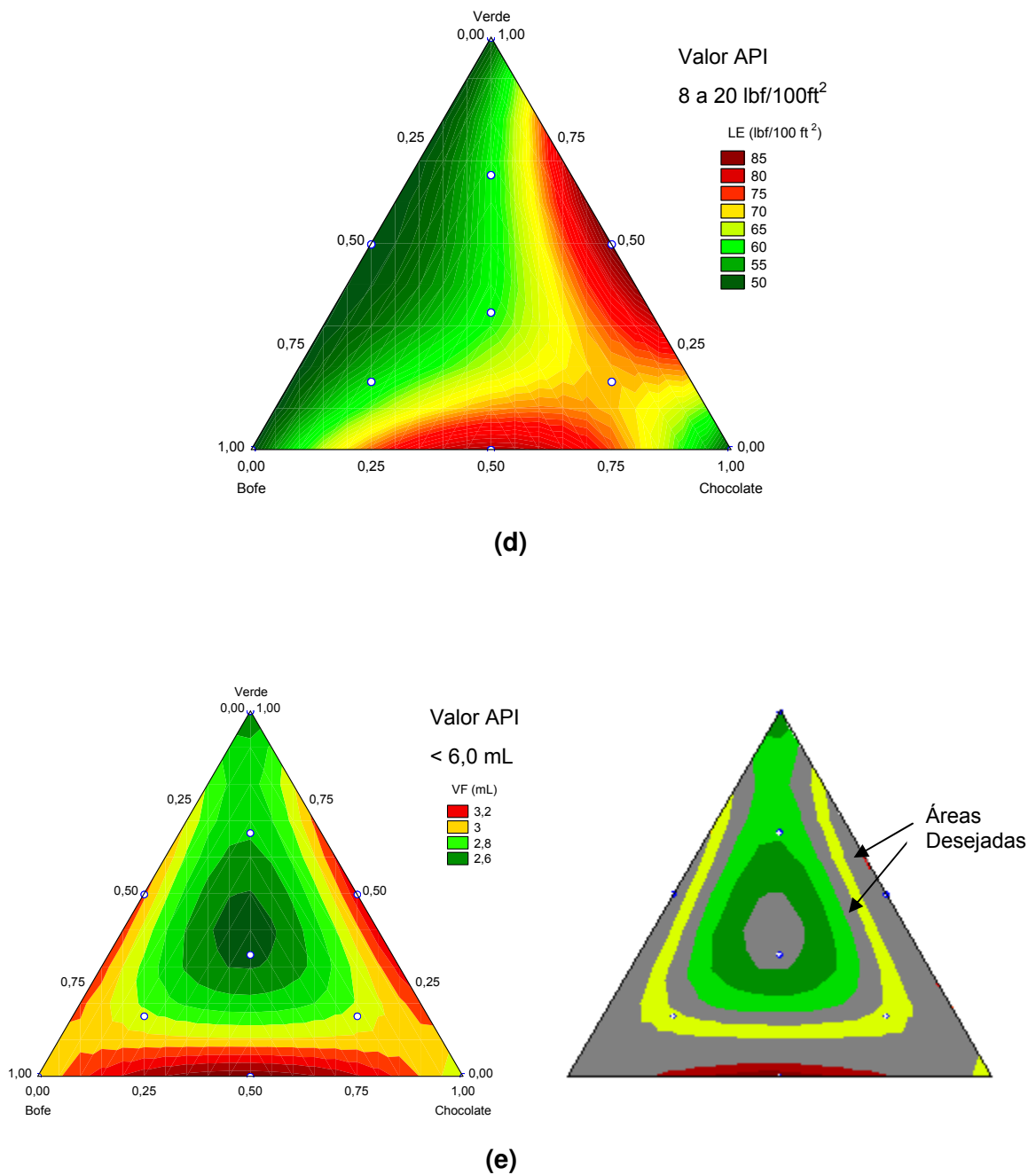


Figura 39: Projeções das superfícies de resposta para (a) GI, (b) GF, (c) VP (d) LE e (e) VF calculadas a partir do modelo cúbico especial

Analisando as projeções das superfícies de resposta, Figura 40, conclui-se que a interação entre as argilas Bofe e Chocolate UBM contribuem para aumentar os valores de GI, GF, LE e VF; o mesmo ocorre para a interação entre as argilas Chocolate UBM e Verde-lodo. A interação entre as argilas Bofe, Chocolate UBM e Verde-lodo, contribuem para diminuir GI, GF e LE e para aumentar VP. A interação entre as argilas Bofe e Verde-lodo;

Chocolate UBM e Verde-lodo, contribui para aumentar VF e entre as argilas Bofe, Chocolate UBM e Verde-lodo para diminuir VF.

4.7 Seleção de composições

Com base nos estudos, nenhuma dos fluidos estudados (incluindo os formulados com a padrão VG-69[®]) atendia por completo as normas da API, mas foram selecionadas (Etapa G da Figura 9) duas composições promissoras que atendiam à maioria das propriedades e utilizam as argilas de qualidade inferior (Bofe e Verde-lodo) em maior quantidade e o mínimo da argila Chocolate UBM, considerada a melhor argila da região das minas de Boa Vista, PB. As composições selecionadas foram: a BCV (composição 8) composta pelas argilas Bofe, Chocolate UBM e Verde-lodo nas proporções de 66,6%, 16,7% e 16,7%, respectivamente, e a BCV (composição 10) composta pelas argilas Bofe, Chocolate UBM e Verde-lodo, nas proporções de 16,7%, 16,7% e 66,6%.

5.0 Conclusões

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, conclui-se que:

✓ a caracterização das argilas bentoníticas naturais ATD, TG e DRX, evidencia que as argilas Chocolate UBM, Verde-Iodo e Bofe, são predominantemente bentoníticas;

✓ a caracterização por DRX das argilas organofilizadas com TA 50[®], na concentração de 30%, e da organofílica padrão VG69[®], confirmaram a intercalação do sal nas camadas das argilas;

✓ a partir dos resultados de inchamento de Foster foram escolhidas as argilas organofílicas tratadas com o tensoativo não iônico TA50[®], na concentração de 30%, pois apresentaram melhores resultados para interação com os meios líquidos estudados;

✓ a caracterização por TG das argilas organofilizadas com TA 50[®], na concentração de 30%, e da organofílica padrão VG69[®] apontaram maior incorporação/interação do tensoativo com a argila Chocolate UBM;

✓ as curvas de fluxo dos fluidos base parafina e éster, apresentaram comportamento pseudoplástico, e os fluidos base óleo diesel, comportamento newtoniano;

✓ escolheram-se as emulsões que apresentaram estabilidade superior a vinte e quatro horas (sem separação de fases); todas apresentaram melhores resultados na concentração de 60% do dispersante (óleo diesel, parafina e éster) e 40% de salmoura;

✓ em geral, nenhuma das argilas estudadas (incluindo a padrão VG-69[®]) atendia as normas da API e Petrobras, apenas fluidos base éster apresentaram resultados satisfatórios que atendiam à maioria das recomendações da API (2005) para as propriedades de GF, VP, VF e EE;

✓ a interação entre as argilas Bofe e Chocolate UBM contribui para aumentar os valores de GI, GF, LE e VF; o mesmo se dá para a interação entre as argilas Chocolate UBM e Verde-Iodo. A interação entre as argilas Bofe, Chocolate UBM e Verde-Iodo contribui para diminuir GI, GF e LE e para aumentar VP;

✓ a TG indica que a decomposição completa dos tensoativos estudados ocorre a 400⁰C;

Os fluidos base éster são promissores, com propriedades que atendem a maioria das restrições da API (2005) e ainda apresentam a vantagem de causar menores impactos ambientais quando comparados com os fluidos base óleo diesel.

Os resultados mostram a importância do estudo de composições de argilas organofílicas e a viabilidade na obtenção de fluidos com comportamento reológico satisfatório. As composições de argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, organofilizadas nesta tese, apresentam comportamento semelhante ao da padrão industrializada VG69[®] podendo substituir a industrializada, para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base orgânica.

6.0 Sugestões

Para continuidade deste trabalho e visando contribuir para pesquisas futuras que permitam a continuação dos estudos de composições formuladas com as argilas bentoníticas de Boa Vista, dentre outras, sugerem-se as seguintes pesquisas:

1. Estudar a viabilidade econômica da aplicação das composições e argilas que potencializam os usos das argilas Bofe e Verde-Iodo.
2. Estudar outros tensoativos.
3. Estudar mistura de tensoativos.
4. Estudar outros meios dispersantes.
5. Aplicar Análise de Componentes Principais (PCA).
6. Quantificar a presença de tensoativos livres e adsorvidos nas argilas modificadas.
7. Realizar validação experimental para os modelos matemáticos encontrados e válidos estatisticamente.
8. Fazer otimização matemática.

7.0 Referências

- ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química). **Anuário da indústria química brasileira**. São Paulo: ABIQUIM, 1990.
- AKÇAY, M.; COLL, J., *Interf. Sci.* 280-299, 2004.
- ALEXANDRE, J.; TOLEDO, R.; SABOYA, F. & PEREIRA, M., **Utilização de planejamento em rede simplex na previsão de propriedades mecânicas de peças cerâmicas vermelhas**, *Cerâmica* 47 (303), 170, 2001.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE – API, **Standard procedure for testing drilling fluids**. API Recommended practice for field testing of oil-based drilling fluids 13B-2, Dallas, Fourth Edition, March, 2005.
- AMORIM, L.V. & PEREIRA, E., **Bentonita da Paraíba: A exaustão de uma riqueza brasileira**, *ABAS Informa*, nº 147, março de 2003.
- AMORIM, L.V., **Bentonitas em Boa Vista podem acabar dentro de cinco anos**, *Jornal da Paraíba*, 20 de junho de 2004.
- BARROS, A. OLIVEIRA. **Estabelecimento de correlações estrutura-propriedades de acetais para fluidos de perfuração**. Dissertação de Mestrado em Química Orgânica. Orientadoras: Elizabeth Roditi Lachter e Regina Sandra Veiga Nascimento. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2007, xx, 133.f.: il.
- BARROS NETO, B.; Scarminio, J.S. & Bruns, R.E., **Planejamento e otimização de experimentos**, 2ª Edição, Editora UNICAMP, Campinas, SP, 1996.
- BEALL, G. W.; GOSS, M., *Appl. Clay Sci.* 27 (2004) 179.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G., *Appl. Clay Sci.* 19 (2004) 1.
- BERGMAN, R. *et al.*, **Experimental design and optimization**, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 42, 3-40, 1998.
- BHATTI, M.A., **Practical optimization methods with mathematica applications**, New York: Springer Telos, 2000.
- BLOYS, B., et al, **Design and managing drilling fluid**, *Oilfield Review*, April, 1994, 33-48.
- BOTELHO, K. T., **Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização *in situ* para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Orientadores: Ayres Ferreira Morgado e Dachamir Hotza. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.
- BOURGOYNE Jr, A.T.; MILLHEIM, K.K.; CHENEVERT, M.E.; YOUNG Jr, F.S., **Applied drilling engineering**. 2ª ed. Richardson, Texas, Society of Petroleum Engineers, 1991.

- BOX & WETZ, 1973. In: BARROSS NETO, B., SCARMINIO, J.S. & BRUNS, R.E., **Planejamento e Otimização de Experimentos**, 2ª Edição, Editora UNICAMP, Campinas, SP, p. 152, 1996.
- BRANCO, I. G. & GASPARETTO, C. A., **Aplicação da metodologia de superfície de resposta para o estudo do efeito da temperatura sobre o comportamento reológico de misturas ternárias de polpa de manga e sucos de laranja e cenoura**, Ciências e Tecnologia de Alimentos, Campinas, 23 (Supl), 166 (2003).
- BRANTLY, J. E., **History of oil well drilling**, Houston, Gulf Publishing Co, p 38- 47, 1971.
- BURKE, C., VEIL, J., **Synthetic-based drilling fluids have many environmental pluses**, Oil & Gas Journal. 93(48), p. 59-64, (1995).
- CAENN, R. & CHILLINGAR G. V., **Drilling fluids: State of the art**, Journal of Petroleum Science and Engineering 14, 221-230 (1996).
- 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/UFMG – Maio de 2007 (Orientador Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira).
- CAMPOS, L. F. A.; BARBOSA, K. R. A.; VIANA, J. D.; AMORIM, L. V. & FERREIRA, H.C., **Aplicação do planejamento experimental no estudo da influência da composição de misturas binárias de bentonitas sobre o comportamento reológico de dispersões**, 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, SP, 2005.
- CARICO, R.D.; BAGSHAW, F.R., **Description and use of polymers used in drilling, workovers and completions**, AIME Production Technology Symposium, New Mexico, nº 7747, 1-6, (1978).
- CARTY, W.M.; SENAPATI, U., **Porcelain – raw materials, processing, phase evolution and mechanical behavior**, Journal of the American Ceramic Society, 81, p.3-20, 1998.
- CHILINGARIAN, G.V.; VORABUTR, P., **Drilling and drilling fluids, developments in petroleum science 11**, Elsevier Science Publishing Company, 729-730, (1981).
- CHRISTOPHER J. B., **Influent/effluent approach to mud formulation reduces toxicity**, Oil & Gas Journal 93 (15), p. 43-46, (1995).
- COELHO, C.; ROQUEIRO, N.; HOTZA, D., **Rational mineralogical analysis of ceramics**, Materials Letters, 52, pp. 394-398, 2007.
- COLLANTES, H. D. C., **Desenvolvimento do processo de fabricação de tubos hospitalares por RVNRL: otimização e protótipo de extrusão a baixas temperaturas**, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/USP, São Paulo, 1999. Orientador: Dr. João Alberto Osso Jr.
- CORNELL, J. A., **Experiments with mixtures: Designs, models and the analysis of mixture data**, 3rd edition, New York: John Wiley & Sons, 1990.

- CORREIA, S. L.; GRUN, E.; DENARDI, C. D.; HOTZA, D. & FOLGUERAS, M. V., **Aplicação de delineamento experimental e otimização para avaliar o efeito de argilas na microestrutura e propriedades tecnológicas de composições cerâmicas**, Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, SP, 2005.
- CORREIA, S. L.; HOTZA, D. & SEGADÃES, A. M., **Otimização da resistência mecânica de corpos cerâmicos em função de matérias-primas e restrições de propriedades tecnológicas**, Anais do Congresso em Ciências de Materiais do Mercosul, Joinville, SC, 2004.
- CURTO, K. A. S.; COSTA, A. F.; REIS, J. P.; CORREIA, S. L. & HOTZA, D., **Utilização de experimentos com misturas na investigação do efeito da composição e da plasticidade na resistência mecânica de massas cerâmicas triaxiais**, Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, João Pessoa, PB, 2003.
- DANTAS, J. R. A.; FREITAS, V. P. M.; GOPINATH, T. & FEITOSA, R. N., **Depósitos de bentonita da região de Boa Vista**, Estado da Paraíba, Departamento Nacional de Produção Mineral, 1984.
- DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R., **Composition and properties of drilling and completion fluids**. Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1988.
- DÉKÁNY I.; SZÁNTÁ F.; NAG L.G. y, J., **Colloid polym. Sci.** 266 (1988) 82.
- DIAZ, F. R. V., **“Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas”**, Tese apresentada a Escola Politécnica de São Paulo, 1994.
- DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, **Bentonita**, Sumário Mineral Brasileiro, 2008.
- ECONOMIDES, M. J.; WATTERS, L. T.; DUNN-NORMAN, S., **Petroleum well construction**. 1 ed., New York, John Wiley & Sons, 1998.
- EDGAR, T. F. & HIMMELBLAU, D. M., **Optimization of chemical process**, New York: McGraw Hill, 1989.
- FERREIRA, H. S., **Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base orgânica**. Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Novembro, 2005 (Orientador Gelmires de Araújo Neves).
- FERREIRA, H. S., **Otimização do processo de organofilização de bentonitas visando seu uso em fluidos de perfuração não aquosas**. Tese de Doutorado Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos, Maio, 2009 (Orientador Gelmires de Araújo Neves).
- FERREIRA, H. C.; CHEN, T.; ZANDONADI, A. R. & SOUZA SANTOS, P., **Correlações lineares entre áreas específicas de caulins determinadas por diversos métodos – aplicação a alguns caulins do nordeste brasileiro (estados da Paraíba e Rio Grande do Norte)**, Cerâmica 18 (71), 333 (1972).

FERREIRA H. S.; MENEZES R. R.; FERREIRA, H. S.; MARTINS A. B.; NEVES, G. A.; FERREIRA H. C., **Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos**, Cerâmica 54, 2008, 77-85.

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

GOMES, C.M., **Avaliação do comportamento reológico de suspensões cerâmicas triaxiais utilizando abordagem do delineamento de misturas**, Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, SC, 2004. Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza.

GRIM, R. E., **“Clay mineralogy”** 2ª ed., Mc Graw Hill, New York, 1968.

GRIM, R.E. & NUVEN, N., **Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses**, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978.

GROßMANN, J., **“New generation of nanocomposites for thermoplastic polymers”** Süd-Chemie AG, Moosburg, Germany, 2004. Disponível em: <http://www.sud-chemie.com>. Acesso em: maio, 2005.

ICDD – International Center for Diffraction Data, Power Diffraction File 02 (PDF-02), Release 2003.

JORDAN, J. W., **Organophilic bentonites: Swelling in organic liquids**, J. phys. Coli Chem 53(2), p. 294-306, 1949.

KAMOUN, A.; CHAABOUNI, M.; SERGENT, M. & PHAAN-TAN-LUU, R., **Mixture design applied to the formulation of hydrotropes for liquid detergents**. Checnometrics and Intelligent Laboratory Systems 63, 69-79 (2002).

KEREN, R., **Absorbed sodium fraction's effect on rheology of kaolinitemontmorillonite in suspension**, Soil Science Society of America Journal, 53, 925 (1991).

KOZAK, M. & DOMKA, L., **Adsorption of Quaternary Ammonium Salts on Montmorillonite**, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65, 441-445, 2004.

LAGALY, G., **Interaction of alkylamines with different types of layered compounds**, Solid State Ionic 22, p. 43-51, 1984.

LAUZON, R. V., **Water soluble polymers for drilling fluids, oil and gas** Journal, April 19, 93-109, (1982).

LEE S. Y.; KIM S. J., **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 211 (2002) 19.

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

MACHADO J. C. V., **Reologia e escoamento de fluidos ênfase na industria do petróleo**, Rio de Janeiro, Interciência, 21-43 e 233-238, (2002).

- MILLER, R.E., **Optimization foundations and applications**, New York: John Wiley and Sons, 2000.
- MMS, **Environmental impacts of synthetic based drilling fluids**. In: OCS Study MMS 2000-064, U.S. Department of Interior, Minerals Management Service, Gulf of Mexico OCS Region, New Orleans, L.A. 2000.
- MONTGOMERY, D.C. & RUNGER, G.C., **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**, 2ª edição, Rio de Janeiro, 2003.
- MONTGOMERY, D.C., **Design and analysis of experiments**, 4th ed., New York: John Wiley & Sons, 1997.
- MOONEY, R.W.; KEENAN, A.G. & WOOD, L.A., **Journal american chemical society** 74, 1371 (1952).
- MURA, P.; FURLANETTO, S.; CIRRI, M.; MAESTRELLI, F.; MARRAS, A.M. & PINZAUTI, S., **Optimization of glibenclamide tablet composition through the combined use of differential scanning calorimetry and D-optimal mixture experimental design**, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 37, 65-71 (2004).
- MURRAY, H. H., **Overview- clay mineral applications**, *Applied Clay Science*, 5, 379- 395. 1991.
- MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D.C., **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**, New York: John Wiley and Sons, 2002
- NARDI, J. V. & HOTZA, D., **Minimização de custos em misturas cerâmicas cimentantes**, *Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Curitiba, PR, 2004.
- NARDI, J. V. & HOTZA, D., **Otimização das proporções de pastas pozolânicas através de método de delineamento de misturas e superfície de respostas**, *Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, São Paulo, SP, 2002.
- NEAMAN, A. & SINGER, A., **Rheology of mixed palygorskite – montmorillonite suspensions, clays and clays minerals**, 48, 713-715. 2000.
- ODOM, I. E., **Smectite clay minerals: properties and uses**, in: *Phil. Trans. R. Soc. Lond. V. 311*, p.391-400, 1984.
- OLIVEIRA, I.R., STUART A. R., PILEGGI R. G. & PANDOLFELLI V. C., **Dispersão e Empacotamento de Partículas**, Fazenda Arte Editorial, São Paulo, SP 2000.
- OLIVEIRA, M. L., **Bentonita**. www.dnpm.org.br, Dezembro de 2004, Acesso em: 12 de dezembro, 2006.
- PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DIAZ, F., **Organoclays: properties, preparation and applications**, *Applied Clay Science* (2008). In press.

- PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; e VALENZUELA DÍAZ, F. R., **Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos**, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2.2 (2007)01-08.
- PETROBRAS, **Argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo**. N-2258. 1997a.
- PETROBRAS, **Ensaio de argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo**. N-2259, 1997b.
- PETROBRAS, **Ensaio de viscosificante para fluido de perfuração a base de água na exploração e produção de petróleo**, N-2605, 1998.
- RAY, S. S.; OKAMOTO, M., **“Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing”**, Progress in Polymer Science, 2003.
- RECK, R. A., **Quaternary ammonium compounds** - em Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª ed., V. 19, p. 521, 1993.
- REIS, S. C. M., **Dissertação**: Desenvolvimento de fluidos de perfuração de poços petrolíferos de base orgânica. Orientadora Elizabeth Roditi Lachter. Rio de Janeiro, 2003. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.
- RODRIGUES Jr, J. A., **Projeto de Curso**: Poliéteres parcialmente hidrofobizados como aditivos de fluidos de perfuração de poços petrolíferos de alta inclinação e grande afastamento. Orientadoras: Resina Sandra Veiga Nascimento e Elizabeth Roditi Lachter. Rio de Janeiro 2005. Departamento de Química, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- SHARMASARKAR, S.; JAYNES, W. F.; VANCE, G. F., **Btex sorption by montmorillonite organoclays**: TMPA, ADAM, HDTMA. Water air and soil pollution, v. 119, n. 1-4, p. 257-273, 2000.
- SILVA, A. A., **Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB, Novembro de 2005.
- SILVA, A. R. V. e FERREIRA, H. C., **Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais**, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.3 (2008) 01-11.
- SILVA, A. L. C., PONZETTO, E. e ROSA, F., **Tensoativos: conceitos gerais e suas aplicações em tintas**. Oxiten, 2007.
- SOUZA SANTOS, P., **Ciência e tecnologia de argilas**, Editora Edgard Blücher, vol. 2, p. 609, São Paulo, 1989.
- SOUZA SANTOS, P., **Ciência e tecnologia de argilas**, Editora Edgard Blücher, vol. 1, São Paulo, 1992.

- SOUZA SANTOS, P., **Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas do distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande- PB**, Tese para Concurso à Cátedra de Química Industrial, EPUSP, São Paulo, 1968.
- SOUZA SANTOS, P., **Tecnologia de argilas**, vol 1, Ed. Blucher Ltda, São Paulo (1975).
- TRINDADE, M. H. A., “**Bentonita**”, disponível em: <http://www.dnpm.org.br>. Acessado em setembro de 2001.
- 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 (Orientador Prof. Dr. Pérsio de Souza Santos).
- VALENZUELA DIAZ, F.R., **Zeolitas e Argilas na Indústria do Petróleo**, Curso promovido pela Pós-Graduação em Engenharia Química/CCT/UFCG, Campina Grande, março de 2003.
- VAN DYKE, **Drilling fluids**. Rotary Drilling Series, Unit II, Lesson 2. First Edition, Austin, Texas, 2000.
- VAN OPHEN, H., “**An introduction to clay colloid chemistry**”, 2nd ed., John Wiley, New York, 1977.
- VEIGA, L. F., **Estudo da toxicidade marinha de fluidos de perfuração de poços de óleo e gás**. Dissertação de Mestrado. Niterói, Rio de Janeiro: UFF, 1998.
- VEIL, J. BURKE.; MOSES, D., **Synthetic-based muds can improve drilling efficiency without polluting**, Oil & Gas Journal. 94(10), p. 49-54, (1996).
- VIANA, J. D., **Estudo de diferentes processos de troca de cátions em composições binárias de argilas bentoníticas**, Dissertação de Mestrado, Mestrado em Engenharia de Materiais UFCG, Campina Grande, PB, 2005. Orientadores: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira e Profa. Dra. Luciana Viana Amorim.
- VIEIRA, J. C., **Obtenção e caracterização de argilas organofílicas preparadas em laboratório para adsorção de compostos fenólicos visando seu uso no controle ambiental de poluentes industriais**, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2003.
- VOLZONE, C., **Síntesis y caracterización de esmectitas con pilares de Cr (Cr-PILCs)**., Depto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, U.N.L.P. - Argentina, Tese de doutorado, outubro 1997.
- ZAUBERAS R. T., GOMES P. L. S., DINIZ C. A. R. & BOSCHI A. O., **Planejamento estatístico de experimentos aplicado ao desenvolvimento de formulações para revestimentos cerâmicos**, Cerâmica 50, 33-37 (2004).
- ZHOU Q.; FROST R. L.; H. HE, Y. Xi, J., **Colloid Interface Sci.** 307 (2007) 50.