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

**ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS ESMECTÍICAS PURIFICADAS PARA USO EM
FLUIDOS DE PERFURAÇÃO E EM DIFERENTES BASES ORGÂNICAS**

Julliana Marques Rocha de Figueirêdo

Campina Grande

Agosto/2013

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

**ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS ESMECTÍTICAS PURIFICADAS PARA USO EM
FLUIDOS DE PERFURAÇÃO E EM DIFERENTES BASES ORGÂNICAS**

Julliana Marques Rocha de Figueirêdo

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito à obtenção do título
de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira

Co-orientador: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande

Agosto/2013



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

F475o Figueirêdo, Julliana Marques Rocha de.
Organofilização de argilas esmectíticas purificadas para uso em fluidos de perfuração e em diferentes bases orgânicas. -- 2013.
105 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

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

Referências.

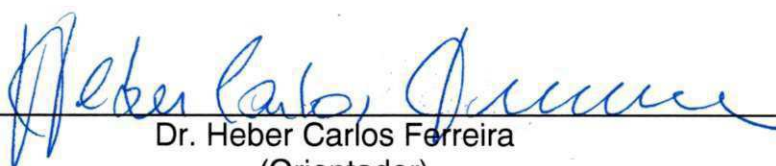
1. Argilas Bentoníticas. 2. Argilas Organofílicas. 3. Hidrociclone. 4. Fluidos de Perfuração. I. Ferreira, Heber Carlos. II. Neves, Gelmires de Araújo. III. Título.

CDU 666.332(043)

ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS ESMECTÍICAS PURIFICADAS PARA USO
EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO EM DIFERENTES BASES ORGÂNICAS.

JULLIANA MARQUES ROCHA DE FIGUEIREDO

Dissertação Aprovada em 14/08/2013 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



Dr. Heber Carlos Ferreira
(Orientador)
UAEMa/UFCG



Dr. Gelmires de Araujo Neves
(Orientador)
UAEMa/UFCG



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



Dr. Heber Sivini Ferreira
(Examinador Externo)
UFPB

A **Hugo**, meu marido
A **Igor**, meu filho
A **Myrtis Beatriz**, minha mãe
A **Golbery e Gabryel**, meus irmãos

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À minha mãe, Myrtis Beatriz, por estar sempre presente na minha vida e que sempre me apoiou nesta caminhada, com muito amor e paciência.

Ao meu marido, Hugo Figueirêdo, pelo amor, paciência, ajuda e dedicação. Agradeço eternamente por você ter entrado na minha vida, você é meu exemplo de vida.

Ao meu filho Igor, um presente de Deus, que desde sua chegada tem sido a razão da minha vida, e a minha anjinha, Ana Júllia (*in memoriam*).

Agradecimento especial ao meu orientador, Prof. Heber, pela dedicada orientação, amizade, críticas construtivas, ensinamentos e conhecimentos transmitidos para o desenvolvimento desta dissertação, além da contribuição profissional durante todas as etapas da minha carreira acadêmica.

Ao meu co-orientador Prof. Gelmires, Prof. Heber Jr., Prof. Francisco Kegenaldo, e a Juliana Melo agradeço pelo incentivo, pela importante colaboração na discussão do trabalho, apoio e pelas sugestões.

Aos meus irmãos Golbery e Gabryel, pela atenção, amor e carinho.

À minha sogra Rossana e cunhada Marcella, pelo carinho, incentivos e conselhos. Enfim, a toda minha família que de uma forma ou de outra, contribuiu para o meu crescimento pessoal.

Aos amigos e colegas de curso, em especial à Poliana e Ruth.

A todos os colegas dos laboratórios de Reciclagem e Tecnologia de Materiais em especial à Mirtys, Juliana, Isabelle, Wilma, Iuri, Michelle, Danúbia, Ivna, Josileido, Wherllyson e Valmir.

A todos os meus amigos, pelas risadas, momentos de descontração e pelo constante aprendizado durante o nosso convívio.

À coordenação do curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e a todos os professores, colegas e funcionários que colaboraram de alguma forma para realização deste trabalho.

Finalmente, agradeço a CAPES pela concessão da bolsa.

ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS ESMECTÍICAS PURIFICADAS PARA USO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO E EM DIFERENTES BASES ORGÂNICAS

RESUMO

O estado da Paraíba é o maior produtor nacional de argilas bentoníticas do país. Atualmente, as variedades mais nobres de argilas bentoníticas produzidas no Brasil, principalmente no município de Boa Vista, PB, estão se exaurindo devido aos anos de exploração desordenadas. Por outro lado, recentemente, foram descobertos novos jazimentos de argilas esmectíticas no município de Cubati e Pedra Lavrada, PB, que podem representar uma interessante alternativa para o fornecimento e ampliação de matérias-primas, visando seu uso para diversos fins industriais, principalmente em fluidos de perfuração. As argilas bentoníticas possuem importantes funções em fluidos de perfuração não aquosos, no entanto, impurezas presentes nas argilas e a escolha inadequada do tensoativo utilizado no seu processo de organofilização podem comprometer a compatibilidade do sistema argila-meio. Neste trabalho, propõe-se o estudo da purificação de argilas bentoníticas das regiões de Boa Vista e Cubati, utilizando-se um hidrociclone, visando o desenvolvimento de argilas organofílicas, para aplicação em fluidos de perfuração base óleo e em diversas bases orgânicas. Foram utilizadas uma argila industrial, Brasgel PA, e uma variedade mais nobre de argila esmectítica, Chocolate proveniente do município de Boa Vista, PB. Além disso, foram utilizadas quatro argilas do município de Cubati, PB: Cinza Superior, Cinza Inferior, Verde Superior e Verde Inferior. Foi efetuado, inicialmente, um processo de beneficiamento por hidrociclonagem com a finalidade de eliminar os minerais acessórios, para posterior organofilização com o tensoativo iônico Praepagen WB[®]. Posteriormente, foi realizado um estudo para verificar a compatibilidade dos organofilizados através do inchamento de Foster em diversas bases orgânicas de forma a verificar sua adequabilidade para usos diversos. Também, a partir desses resultados foi escolhido o melhor meio orgânico para o estudo das propriedades reológicas dos fluidos de perfuração base óleo. Os resultados obtidos evidenciaram que o processo de

purificação foi eficiente na redução de impurezas presentes nas bentonitas. As incorporações do tensoativo utilizado nas argilas aumentaram significativamente o espaçamento interlamelar. As argilas organofílicas purificadas e não purificadas apresentaram melhores valores de inchamento de Foster primeiramente para o meio orgânico óleo diesel e em seguida para o querosene, podendo ser amplamente utilizados em diversos setores da indústria química. No que se refere a aplicação em fluidos de perfuração, foi utilizado o óleo diesel por proporcionar melhor compatibilidade com os organofilizados, e para este meio, constatou-se que algumas amostras de argilas organofílicas apresentaram propriedades reológicas adequadas para fluidos de perfuração base óleo.

Palavras-chaves: argilas bentoníticas, argilas organofílicas, hidrociclone, fluidos de perfuração.

ORGANOPHILIZATION OF PURIFIED SMECTITE CLAYS FOR USE IN DRILLING FLUIDS AND DIFFERENT ORGANIC BASES

ABSTRACT

The state of Paraíba is the largest producer of bentonite clays in the country. Currently, the noblest varieties of bentonite clays produced in Brazil, mainly in the city of Boa Vista, PB, are being depleted due to years of disordered exploration. On the other hand, it was recently discovered new bentonite deposits of smectite clays in the city of Cubati and Pedra Lavrada, PB, which may represent an interesting alternative for the provision and expansion of feedstock, aiming its use for various industrial purposes, mainly in drilling fluids. The bentonite clays have important functions in non-aqueous drilling fluids, however, impurities in the clay and the inappropriate choice of surfactant used in the process of organophilization can compromise the compatibility of the clay-environment system. In this paper, it was proposed the study of bentonitic clays purification in the regions of Boa Vista and Cubati, using a hydrocyclone, aiming the development of organoclays to be used in oil based drilling fluids and various organic bases. An industrial clay, Brasgel PA, was used and a variety of the noblest smectite clays, Chocolate, from Boa Vista, PB. In addition, it was used four kinds of clays from the city of Cubati, PB: Superior Grey, Lower Grey, Superior Green and Lower Green. Initially, a process of hydrocycloning beneficiation was done in order to eliminate the accessory minerals for subsequent organophilization with ionic surfactant Praepagen WB®. Subsequently, a study was conducted to verify the compatibility of organoclay by Foster swelling in various organic bases in order to verify their suitability for various uses. Also, from these results, it was chosen the best organic environment to study the rheological properties of oil based drilling fluids. The results showed that the purification process was effective in reducing impurities in the bentonite. The incorporation of the surfactant used in clays increased significantly the interlayer spacing. The purified and unpurified organoclays showed better Foster swelling values, primarily for the organic environment diesel oil and then for kerosene, which can be widely used in

various sectors of the chemical industry. Regarding to the application in drilling fluids, diesel oil was used because it provides better compatibility with organoclay, and for this environment, it was verified that some samples showed the organoclay rheological properties suitable for oil based drilling fluids.

Keywords: bentonite clays, organophilic clays, hydrocyclone, drilling fluids.

PUBLICAÇÕES

Artigos completos publicados em periódicos

- **COSTA, J. M. R.**; SILVA, C. D.; SILVA, I. A.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Purification of Bentonite Clays from the District of Cubati, PB, for Obtainment of Organoclays for Use in Drilling Fluids. *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1444-1450, 2012.
- SILVA, C. D. ; LIMA, R. C. O. ; **COSTA, J. M. R.**; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Influence of Organophilization Process Variables in Bentonite Clays from Cubati-PB. *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1467-1472, 2012.
- SILVA, I. A.; **COSTA, J. M. R.**; CARDOSO, M. A. F.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Nonionic Surfactant Organoclays Obtaining from Pedra Lavrada District Clays, PB, Brazil. *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1563-1569, 2012.
- **COSTA, J. M. R.**; SILVA, I. A.; FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Obtenção de argilas organofílicas purificadas através de tensoativos iônicos e não iônicos visando uso em fluidos de perfuração base óleo. *Cerâmica*, v. 58, p. 419-435, 2012.
- SILVA, I. A.; **COSTA, J. M. R.**; FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não-iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. *Cerâmica*, v. 58, p. 317-327, 2012.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

- BRITO, B. M. A.; CARTAXO, J. M.; **COSTA, J. M. R.**; FERREIRA, H. C. Estudo Comparativo de Argilas Organofílicas Através da Capacidade de Troca de Cátions. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013.
- **FIGUEIRÊDO, J. M. R.**; ARAÚJO, J. P.; SILVA, I. A.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas Esmectíticas Organofilizadas com

- Tensoativo Iônico para Uso em Fluido de Perfuração Base Óleo. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013.
- OLIVEIRA, P. L.; **FIGUEIRÊDO, J. M. R.**; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Influência da Pressão de Hidrociclonagem na Purificação de Bentonitas. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013.
 - PEREIRA, I. D. S.; LISBOA, V. N. F.; SILVA, I. A.; **FIGUEIRÊDO, J. M. R.**; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Argilas Bentoníticas de Sossego, Paraíba, Brasil: Caracterização Física-Mineralógica. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013.
 - **FIGUEIRÊDO, J. M. R.**; CARTAXO, J. M.; SILVA, I. A.; SILVA, C. D.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Purification of Bentonite clays from Cubati, PB, Brazil, for Diversified Applications. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013.
 - **COSTA, J. M. R.**; ARAÚJO, J. P.; SILVA, I. A.; CARDOSO, M. A. F.; SILVA, C. D.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Purificação de Argilas Bentoníticas do Município de Cubati, PB, para Usos Diversos. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012.
 - SILVA, I. A.; CARDOSO, M. A. F.; **FIGUEIRÊDO, J. M. R.**; SILVA, C. D.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Organofilização de uma Argila Esmectítica do Município de Pedra Lavrada, PB, Através de Tensoativo Não Iônico. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012.
 - SILVA, C. D.; LIMA, R. C. O.; **COSTA, J. M. R.**; SILVA, I. A.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudo das Variáveis no Processo de Organofilização de Argilas Bentoníticas de Cubati-PB com Tensoativos Iônicos. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012.
 - **FIGUEIRÊDO, J. M. R.**; ARAÚJO, J. P.; SILVA, I. A.; OLIVEIRA, D. N. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Purificação de Argilas Bentoníticas do Município de Cubati, PB, para Obtenção de Argilas Organofílicas. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012.
 - SILVA, I. A.; COSTA, D. L.; CARDOSO, M. A. F.; **FIGUEIRÊDO, J. M. R.**; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudo da Compatibilidade entre Argilas Organofílicas e Meios Dispersantes Orgânicos através do Inchamento de

- Foster. 20^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012.
- **COSTA, J. M. R.**; VITORINO, I. J. F.; SILVA, I. A.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Purificação de argilas bentoníticas do Município de Cubati, PB, para obtenção de argilas organofílicas para uso em fluidos de perfuração base óleo. Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011.
 - SILVA, C. D.; LIMA, R. C. O.; **COSTA, J. M. R.**; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati organofilizadas com tensoativos iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. 55^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011.
 - SILVA, I. A.; **COSTA, J. M. R.**; CARDOSO, M. A. F.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudo das argilas esmectíticas do Município de Pedra Lavrada-PB, para uso em fluidos de perfuração base água. 55^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2011.
 - **COSTA, J. M. R.**; SILVA, C. D.; SILVA, I. A.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Purification of Bentonite Clays from the District of Cubati, PB, for Obtainment of Organoclays for Use in Drilling Fluids. Eighth International Conference on Powder Technology - PTECH, 2011.
 - SILVA, I. A.; **COSTA, J. M. R.**; CARDOSO, M. A. F.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Nonionic Surfactant Organoclays Obtaining From Pedra Lavrada District Clays, PB, Brazil. Eighth International Conference on Powder Technology - PTECH, 2011.
 - SILVA, C. D.; LIMA, R. C. O.; **COSTA, J. M. R.**; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Influence of Organophilization Process Variables in Bentonite Clays from Cubati-PB. Eighth International Conference on Powder Technology - PTECH, 2011.
 - **COSTA, J. M. R.**; FERREIRA, H. C. Obtenção de Argilas Organofílicas Purificadas do Município de Cubati, PB, para Uso em Fluidos de Perfuração. VIII Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande, 2011.

- **COSTA, J. M. R.**; VITORINO, I. J. F.; SILVA, I. A.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Obtenção de argilas organofilicas purificadas através de tensoativos iônicos e não iônicos visando usos em diversas bases orgânicas. VII Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande, 2010.
- SILVA, I. A.; PINHEIRO, I. M. F.; **COSTA, J. M. R.**; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. VII Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande, 2010.
- **COSTA, J. M. R.**; VITORINO, I. J. F.; SILVA, I. A.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Obtenção de Argilas Organofilicas Purificadas através de Tensoativos Visando Usos em Bases Orgânicas. 19º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010.
- SILVA, I. A.; **COSTA, J. M. R.**; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Organofilização de Argilas Bentoníticas com Tensoativo Não-Iônico Visando seu Uso Em Fluidos de Perfuração Base Óleo. 19º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010.
- **COSTA, J. M. R.**; MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Uso do hidrociclone para purificação de esmectitas visando sua aplicação em fluidos de perfuração base óleo. VI Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iv
PUBLICAÇÕES.....	vi
SUMÁRIO.....	x
LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo geral.....	3
1.2 Objetivos específicos.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Argilas esmectíticas.....	4
2.2 Purificação de argilas.....	9
2.2.1 Purificação de argilas por hidrociclonagem.....	13
2.3 Argilas organofílicas.....	17
2.4 Tensoativos.....	19
2.5 Fluidos de perfuração.....	21
2.6 Análise da revisão bibliográfica.....	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1 Materiais.....	30
3.2 Métodos.....	31
3.2.1 Beneficiamento das argilas bentoníticas - Etapa I.....	33
3.2.2 Ensaio de caracterização.....	33
3.2.3 Preparação das dispersões de argilas e purificação por hidrociclonagem – Etapas II e III.....	37
3.2.4 Processo de organofilização.....	40
3.2.5 Inchamento de Foster – Etapa IV.....	41
3.2.6 Preparação dos fluidos não aquosos.....	42

3.2.7	Viscosidade aparente dos fluidos não aquosos	43
3.2.8	Normatização	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	Caracterização das argilas bentoníticas – Etapa I	44
4.1.1	Capacidade de troca de cátions.....	44
4.1.2	Área específica	45
4.1.3	Análise granulométrica por difração de laser	46
4.1.4	Composição química por fluorescência de raios X	49
4.1.5	Difração de raios X.....	51
4.1.6	Análise térmica diferencial e termogravimétrica.....	53
4.2	Caracterização das amostras purificadas (Boa Vista, PB) – Etapa II.....	56
4.2.1	Análise granulométrica por difração de laser	56
4.2.2	Composição química por fluorescência de raios X	62
4.2.3	Difração de raios X.....	64
4.2.4	Avaliação das configurações do hidrociclone – Etapa III	67
4.3	Caracterização das amostras purificadas (Cubati, PB).....	68
4.3.1	Análise granulométrica por difração de laser	68
4.3.2	Composição química por fluorescência de raios X	70
4.3.3	Difração de raios X.....	70
4.4	Caracterização das argilas organofílicas obtidas – Etapa IV	72
4.4.1	Difração de raios X.....	72
4.5	Inchamento de Foster	75
4.6	Viscosidades das dispersões argilosas em meio orgânico	81
5	CONCLUSÕES.....	86
6	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	87
7	REFERÊNCIAS	88
	ANEXOS	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da argila esmectítica (Fonte: MARTINS <i>et al.</i> , 2007)	5
Figura 2. Representação esquemática da hidratação de uma argila bentonítica sódica e cálcica (Adaptado de MARTINS, 2009)	7
Figura 3. Localização dos municípios de Boa Vista e Cubati, PB	8
Figura 4. Esquema típico do fluxo no interior de um hidrociclone (Fonte: BERGSTROM & VOMHOFF, 2007) (a), e seu detalhamento (Fonte: www.vlc.ind.br/hidrociclones) (b)	14
Figura 5. Diagramas ilustrativos de três formas de descarga do <i>underflow</i> do hidrociclone (Fonte: SAMPAIO <i>et al.</i> , 2007)	16
Figura 6. Representação esquemática do processo de organofilização (Fonte: Adaptado de MARTINS <i>et al.</i> , 2007)	17
Figura 7. Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, R = Radical orgânico, X = halogênio (Fonte: PAIVA <i>et al.</i> , 2008b)	20
Figura 8. Representação esquemática de perfuração de um poço (Fonte: www.galpenergia.com)	22
Figura 9. Fluxograma geral da metodologia utilizada no trabalho	32
Figura 10. Representação esquemática do hidrociclone utilizado (Fonte: MARTINS, 2009)	37
Figura 11. Sistema de purificação de argilas com uso do hidrociclone (Fonte: Adaptado de MARTINS, 2009)	38
Figura 12. Composição granulométrica das argilas: volume acumulado (a), histograma (b)	46
Figura 13. Difração de raios X das argilas: (a) Brasgel PA, (b) Chocolate, (c) Cinza Superior, (d) Cinza Inferior, (e) Verde Superior e (f) Verde Inferior	51
Figura 14. Curvas de análises térmicas diferenciais e termogravimétricas das argilas: (a) Brasgel PA, (b) Chocolate, (c) Cinza Superior, (d) Cinza Inferior, (e) Verde Superior e (f) Verde Inferior	53
Figura 15. Análises granulométricas da argila Brasgel PA nas configurações: a) A1_OF; b) A1_UF; c) B1_OF e d) B1_UF	57

Figura 16. Análises granulométricas da argila Brasgel PA nas configurações: a) A2_OF; b) A2_UF; c) B2_OF e d) B2_UF.....	57
Figura 17. Análises granulométricas da argila Brasgel PA nas configurações: a) A3_OF; b) A3_UF; c) B3_OF e d) B3_UF.....	58
Figura 18. Análises granulométricas da argila Chocolate nas configurações: a) A1_OF; b) A1_UF; c) B1_OF e d) B1_UF.....	60
Figura 19. Análises granulométricas da argila Chocolate nas configurações: a) A2_OF; b) A2_UF; c) B2_OF e d) B2_UF.....	60
Figura 20. Análises granulométricas da argila Chocolate nas configurações: a) A3_OF; b) A3_UF; c) B3_OF e d) B3_UF.....	61
Figura 21. Difração de raios X da argila Brasgel PA após hidrociclonagem (<i>overflow</i>)	64
Figura 22. Difração de raios X da argila Brasgel PA após hidrociclonagem (<i>underflow</i>).....	65
Figura 23. Difração de raios X da argila Chocolate após hidrociclonagem (<i>overflow</i>)	66
Figura 24. Difração de raios X da argila Chocolate após hidrociclonagem (<i>underflow</i>)	66
Figura 25. Análises granulométricas das argilas: Cinza Superior, Cinza Inferior, Verde Superior e Verde Inferior, purificadas: volume acumulado (a), histograma (b)	68
Figura 26. Difração de raios X das argilas: (a) Cinza Superior, (b) Cinza Inferior, (c) Verde Superior, e (d) Verde Inferior, após hidrociclonagem.....	71
Figura 27. Difração de raios X das argilas organofílicas: (a) Brasgel PA, (b) Chocolate, (c) Cinza Superior, (d) Cinza Inferior, (e) Verde Superior, (f) Verde Inferior	73
Figura 28. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo diesel.....	77
Figura 29. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o querosene.....	77

Figura 30. Inchamento de Foster das argilas organofilicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o “Varsol”	78
Figura 31. Inchamento de Foster das argilas organofilicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de milho, medido após 24h com agitação	78
Figura 32. Inchamento de Foster das argilas organofilicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de girassol, medido após 24h com agitação.....	79
Figura 33. Inchamento de Foster das argilas organofilicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de soja, medido após 24h com agitação	79
Figura 34. Inchamento de Foster das argilas organofilicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de canola, medido após 24h com agitação	80
Figura 35. Inchamento de Foster das argilas organofilicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o álcool etílico hidratado diluído	80
Figura 36. Inchamento de Foster das argilas organofilicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o álcool etílico Absoluto FB.....	81
Figura 37. Viscosidade Aparente (VA) das argilas estudadas organofilizadas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo diesel.....	82
Figura 38. Viscosidade Aparente (VA) das argilas estudadas organofilizadas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo diesel.....	82
Figura 39. Viscosidade Aparente (VA) das argilas estudadas organofilizadas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo diesel.....	83
Figura 40. Viscosidade Aparente (VA) das argilas estudadas organofilizadas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo diesel.....	83

Tabela 20. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o "Varsol"	100
Tabela 21. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de milho	101
Tabela 22. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de girassol	101
Tabela 23. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de soja	102
Tabela 24. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de canola	102
Tabela 25. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o álcool etílico hidratado diluído	103
Tabela 26. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o álcool etílico absoluto FB.....	103
Tabela 27. Viscosidade Aparente (VA) das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo diesel	104

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Angstrom
®	Marca registrada
A1	Configuração do hidrociclone com vórtex de 5mm e ápex de 4mm
A2	Configuração do hidrociclone com vórtex de 5mm e ápex de 3mm
A3	Configuração do hidrociclone com vórtex de 5mm e ápex de 5mm
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE	Área específica
AG	Análise granulométrica por difração de laser
Al₂O₃	Alumina
Al³⁺	Cátion alumínio trivalente
API	<i>American Petroleum Institute</i>
BR	Brasgel PA
B1	Configuração do hidrociclone com vórtex de 6mm e ápex de 4mm
B2	Configuração do hidrociclone com vórtex de 6mm e ápex de 3mm
B3	Configuração do hidrociclone com vórtex de 6mm e ápex de 5mm
BUN	Bentonite União Nordeste S.A.
CA	Com agitação
Ca²⁺	Cátion cálcio bivalente
CaO	Óxido de cálcio
CH	Chocolate
CI	Cinza Inferior
CS	Cinza Superior
CTC	Capacidade de troca de cátions
cP	Centipoise
d₀₀₁	Distância interplanar basal referente ao primeiro plano de difração
D	Diâmetro das partículas de argila
D_m	Diâmetro das partículas de argila
D₅₀	Diâmetro de partículas a 50%

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Angstrom
®	Marca registrada
A1	Configuração do hidrociclone com vórtex de 5mm e ápex de 4mm
A2	Configuração do hidrociclone com vórtex de 5mm e ápex de 3mm
A3	Configuração do hidrociclone com vórtex de 5mm e ápex de 5mm
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE	Área específica
AG	Análise granulométrica por difração de laser
Al₂O₃	Alumina
Al³⁺	Cátion alumínio trivalente
API	<i>American Petroleum Institute</i>
BR	Brasgel PA
B1	Configuração do hidrociclone com vórtex de 6mm e ápex de 4mm
B2	Configuração do hidrociclone com vórtex de 6mm e ápex de 3mm
B3	Configuração do hidrociclone com vórtex de 6mm e ápex de 5mm
BUN	Bentonite União Nordeste S.A.
CA	Com agitação
Ca²⁺	Cátion cálcio bivalente
CaO	Óxido de cálcio
CH	Chocolate
CI	Cinza Inferior
CS	Cinza Superior
CTC	Capacidade de troca de cátions
cP	Centipoise
d	Distância interplanar basal
d₀₀₁	Distância interplanar basal referente ao primeiro plano de difração
D_m	Diâmetro médio das partículas de argila
D₅₀	Diâmetro de partículas a 50%

D₉₀	Diâmetro de partículas a 90%
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
EDX	Análise química por fluorescência de raios X
EG	Etileno glicol
Fe₂O₃	Óxido de ferro III
L₆₀₀	Leitura no viscosímetro Fann a 600rpm
K₂O	Óxido de potássio
Mg²⁺	Cátion magnésio bivalente
MgO	Óxido de magnésio
Na⁺	Cátion sódio monovalente
Na₂CO₃	Carbonato de sódio
Na₂O	Óxido de sódio
NP	Não purificada
OF	<i>Overflow</i>
PR	Perda ao rubro
SA	Sem agitação
Si⁴⁺	Cátion silício tetravalente
SiO₂	Sílica
TG	Análise termogravimétrica
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UF	<i>Underflow</i>
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
VA	Viscosidade aparente
VI	Verde Inferior
VS	Verde Superior

1 INTRODUÇÃO

As argilas são materiais naturais, de textura terrosa e possuem granulação fina, desenvolvendo plasticidade quando misturada com uma quantidade limitada de água (NÓBREGA *et al.*, 2011; MILLER & SPOOLMAN, 2009). Dentre as diversas variedades de argilas, as utilizadas neste trabalho são as esmectitas que são materiais constituídos por um, ou mais, argilominerais esmectíticos e por alguns minerais acessórios. O termo bentonita é utilizado para designar o mineral constituído principalmente pela montmorilonita que pertence ao grupo das esmectitas (TEXEIRA NETO, 2009; MENEZES *et al.*, 2008; CAENN & CHILLINGAR, 1996).

Características específicas como alta área superficial, capacidade de troca de cátions e hidratação tornam as bentonitas alvo de uma variedade de aplicações industriais e de estudos na produção de argilas organofílicas visando sua incorporação em matrizes orgânicas para obtenção de nanocompósitos poliméricos, bem como na cerâmica, na cosmetologia, na indústria farmacêutica, dentre outras (MURRAY, 2000; FERREIRA *et al.*, 2008).

As argilas organofílicas são sintetizadas a partir da troca de cátions inorgânicos por cátions orgânicos nas bentonitas. Dessa troca de cátions na superfície externa das bentonitas e dentro do espaço interlamelar, um novo material com diferentes propriedades será produzido, passando a expandir-se apenas em dispersantes orgânicos e com um caráter hidrofóbico bastante elevado (LEE & TIWARI, 2012; BARBOSA *et al.*, 2012). Esse processo é denominado de organofilização.

A qualidade das argilas organofílicas frequentemente é prejudicada em virtude das argilas naturais possuírem um elevado grau de contaminação principalmente por minerais acessórios, que interferem no seu desempenho, chegando a não viabilizar o uso de amostras promissoras. Essas contaminações não só dificultam a troca dos cátions na organofilização, como também compromete o seu desempenho nas aplicações tecnológicas (SILVA *et al.*, 2012; PAIVA *et al.*, 2008a). A eliminação de parte dos minerais acessórios mediante purificação pode otimizar o processo de organofilização.

Dentre as sistemáticas desenvolvidas para purificação, o processo de hidrociclonagem tem se mostrado eficiente e viável. Esse processo é realizado por meio de um equipamento denominado hidrociclone que promove a separação do tipo sólido-líquido, sólido-sólido, líquido-líquido e gás-líquido, separando as partículas maiores e de maior densidade, relativas à presença principalmente de minerais acessórios, das partículas menores e de menor densidade, constituídas pelo argilominerais (SOCCOL *et al.*, 2007; CHU & CHEN, 2002).

As bentonitas organofílicas podem ser utilizadas em diversas bases orgânicas para diversos fins industriais. Para esta aplicação, é de grande importância uma variante do tradicional inchamento de Foster (FOSTER, 1953) visando determinar a compatibilidade das argilas organofílicas com os meios orgânicos dispersantes. Outra aplicação está na composição de fluidos de perfuração de poços de petróleo, melhorando as propriedades dos fluidos durante as operações de perfuração. Estes fluidos são essenciais à exploração petrolífera, sendo imprescindíveis tanto em perfurações terrestres quanto marítimas. Os fluidos são obtidos a partir de uma mistura de materiais, sendo o componente principal o responsável pela classificação dos fluidos. Assim, temos fluidos do tipo base gás, água, óleo ou sintéticos (BERTAGNOLLI & SILVA, 2012; COSTA *et al.*, 2012; FERREIRA, 2009; FARIAS *et al.*, 2006).

No Brasil, as principais jazidas de argilas bentoníticas em operação estão localizadas no município de Boa Vista, no estado da Paraíba. No entanto, o elevado volume de extração de forma desordenada dessas jazidas por dezenas de anos ocasionou o esgotamento das variedades de boa qualidade, o que pode comprometer o abastecimento do setor petrolífero pelo mercado interno, levando a uma dependência maior de bentonitas importadas (MENEZES *et al.*, 2009a; MENEZES *et al.*, 2010). Nesse contexto, tem-se a necessidade da caracterização de novos depósitos de argilas bentoníticas.

Neste trabalho, propõe-se a caracterização de argilas provindas de novas jazidas descobertas no município de Cubati, PB, visando produzir argilas organofílicas purificadas pelo processo de hidrociclonagem, com o intuito de substituir as argilas importadas convencionais que são utilizadas como fluidos na perfuração de poços de petróleo, obtendo-se um produto nacional e de menor custo.

1.1 Objetivo geral

Estudar a purificação por hidrociclonagem de argilas bentoníticas de Cubati, PB, utilizando-se como elemento de comparação uma argila natural e uma industrializada de Boa Vista, PB, visando o desenvolvimento de argilas organofílicas purificadas a partir de um tensoativo iônico, para uso em diversas bases orgânicas e em fluidos de perfuração.

1.2 Objetivos específicos

Em termos específicos, os objetivos deste trabalho são:

- 1) caracterizar física e mineralogicamente as amostras de argilas;
- 2) desenvolver argilas organofílicas não purificadas;
- 3) purificar as argilas utilizando o processo de hidrociclonagem e caracterizá-las;
- 4) avaliar as configurações no processo de hidrociclonagem;
- 5) desenvolver argilas organofílicas purificadas;
- 6) estudar a compatibilidade dos organofilizados através do inchamento de Foster em diversas bases orgânicas;
- 7) comparar as propriedades dos fluidos de perfuração obtidos através da norma EP-1EP-00023-A da Petrobras (PETROBRAS, 2011a), e selecionar os fluidos que apresentem características reológicas adequadas para o processo de perfuração de poços de petróleo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Argilas esmectíticas

Esmectita é o nome de um grupo de alumino-silicatos de sódio, magnésio, cálcio, ferro, potássio e lítio, que inclui: montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, beidelita e volconsoita (MURRAY, 2006). A esmectita é constituída por um ou mais argilominerais esmectíticos. Minerais acessórios como quartzo, cristobalita, mica e feldspato, além de outros argilominerais como os do grupo da caulinita podem estar associados (SILVA & FERREIRA, 2008a; ARAÚJO *et al.*, 2006; SOUZA SANTOS, 1992).

Em termos tecnológicos, as argilas esmectíticas são geralmente denominadas bentonitas. As argilas bentoníticas receberam essa denominação devido à sua localização, como primeiro depósito comercial de uma argila plástica, encontrada em Fort Benton, no estado de Wyoming, EUA. Em 1897, o geólogo Knight reportou que desde 1888 William Taylor comercializava uma argila com a propriedade específica e peculiar de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de água e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações muito baixas em torno de 2%. Para esta argila foi proposta a denominação de "taylorite", sugerindo-se em seguida "bentonita", uma vez que a primeira denominação já era utilizada (SILVA & FERREIRA, 2008a; SOUZA SANTOS, 1992).

Quanto à formação geológica, Barbosa *et al.* (2012); Boylu *et al.* (2010) e Silva & Ferreira (2008a) citam que, bentonita é uma rocha constituída essencialmente por argilominerais montmoriloníticos (do grupo das esmectitas) sendo formada pela desvitrificação e subsequente alteração química de tufos ou cinzas vulcânicas, de preferência ácida, depositada sobre lagos ou rios de baixa turbulência.

Esta definição foi utilizada por estudiosos durante muito tempo, todavia, como em alguns países seus depósitos não foram originados pela decomposição de cinzas vulcânicas, é muito comum usar, na literatura, o termo "bentonita" para materiais argilosos esmectíticos, sem nenhum conhecimento quanto à origem geológica ou composição mineralógica, havendo controvérsias sobre o uso do termo

“bentonita” (GRIM & NUVEM, 1978). Entretanto, Souza Santos (1992), considera que as argilas esmectíticas, independentemente de sua origem geológica, que apresentarem propriedades tecnológicas similares às das bentonitas tradicionais, e/ou se já forem utilizadas comercialmente para essa finalidade, podem ser chamadas de bentonitas. Assim, a definição mais utilizada de bentonita é: uma argila composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, possuindo propriedades que as permitam ter usos tecnológicos análogos as bentonitas tradicionais ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade. Neste trabalho, considera-se essa última definição para argilas bentoníticas.

As argilas bentoníticas constituem uma classe de argilominerais estruturadas na forma de lamelas do tipo 2:1, formadas por uma folha central octaédrica de alumina (Al_2O_3) entre duas folhas tetraédricas de sílica (SiO_2), unidas entre si por oxigênio comuns às folhas. Nas posições tetraédricas podem ocorrer substituições isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} , nas posições octaédricas os cátions podem ser Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e outros, isoladamente ou em combinação. No espaço entre as camadas encontram-se moléculas de água adsorvidas e os cátions trocáveis, que podem ser Ca^{2+} , Mg^{2+} e/ou Na^+ , como ilustrado na Figura 1 (ANDERSON *et al.*, 2010; AMORIM *et al.*, 2006).

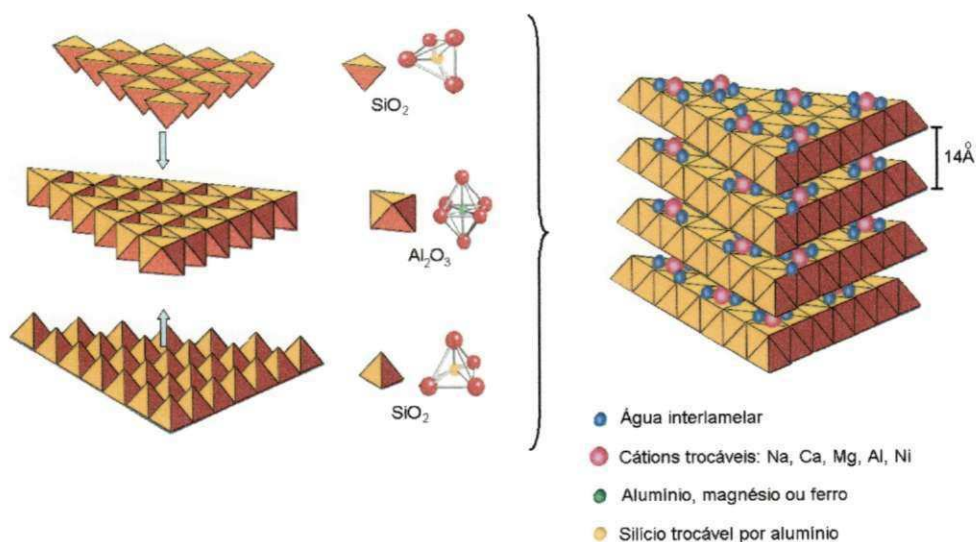


Figura 1. Estrutura da argila esmectítica (Fonte: MARTINS *et al.*, 2007)

Todas as posições octaédricas podem ser ocupadas de formas trioctaédricas (saponita, sauconita, hectorita) ou somente dois terços delas podem estar preenchidas de formas dioctaédricas (montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoita). Quaisquer que sejam os cátions, as camadas estarão desequilibradas eletricamente com uma deficiência de aproximadamente 0,66 carga positiva por célula unitária. Essa deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados fixados reversivelmente entre as camadas, podendo assim ser trocados por outros cátions (LOPES *et al.*, 2011; SILVA & FERREIRA, 2008a; GRIMSHAW, 1971). Com isso, sua principal característica, reside no fato de que as esmectitas possuem uma rede capaz de sofrer expansão, na qual todas as superfícies das camadas estão disponíveis para a hidratação e troca de cátions.

De acordo com os cátions de compensação presentes na argila, tem-se que as argilas esmectíticas (bentonitas) classificam-se em monocatiônicas (sódicas, Na^+ ; cálcicas, Ca^{2+} e magnesianas, Mg^{2+}); e policatiônicas, nas quais estão presentes os três cátions supracitados. As esmectitas brasileiras são normalmente policatiônicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes. A diferença no inchamento das sódicas e cálcicas decorre da força de atração entre camadas, que é maior na presença de Ca^{2+} , reduzindo a quantidade de água adsorvida, e com Na^+ há menor força, permitindo maior quantidade de água adsorvida entre as camadas, conforme a Figura 2 (AMORIM *et al.*, 2006).

As bentonitas referem-se a um tipo de argila muito utilizada na indústria, por apresentar propriedades como: (a) granulometrias muito finas; (b) elevada carga superficial; (c) alta capacidade de troca de cátions, que, segundo Souza Santos (1992), é de 80 a 150 meq/100g, sendo superior aos demais argilominerais que geralmente não ultrapassa 40 meq/100g; (d) elevada área específica (área da superfície externa das partículas); (e) propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas; (f) inchamento quando em presença de água; e (g) resistência à temperatura e a solventes. Por essas e outras características reológicas especiais, são usadas como lama de soldagem e produção de petróleo (PAZ *et al.*, 2011; SILVA & FERREIRA, 2008a; FERREIRA, 2009; SILVA *et al.*, 2007).

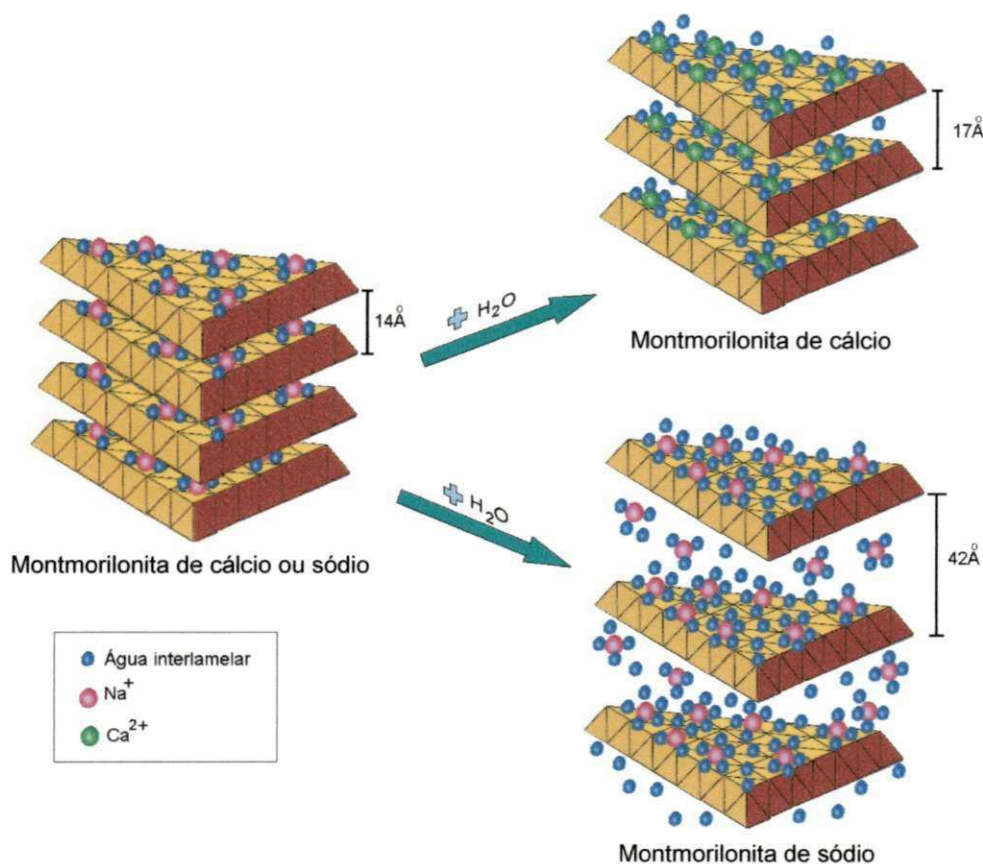


Figura 2. Representação esquemática da hidratação de uma argila bentonítica sódica e cálcica (Adaptado de MARTINS, 2009)

Atualmente, o mercado de bentonita está muito concentrado nos EUA, sendo considerado o maior produtor de bentonitas do mundo, e o Brasil figura entre os dez principais produtores mundiais, explorando depósitos relativamente pequenos, sendo que os mais importantes estão localizados no Nordeste, no município de Boa Vista, PB, representando mais de 80% da produção nacional. As bentonitas da Paraíba foram descobertas no início da década de 60 e logo depois teve início o processo de industrialização e o Brasil passou, pouco a pouco, a produzir bentonitas nas formas sódica e cálcica, atendendo assim as exigências do mercado interno (DNPM, 2009). Segundo um levantamento dos últimos dados divulgados pelo Departamento Nacional de Produção Mineral referente a 2012, a produção de bentonita bruta no Brasil em 2011 teve um aumento de 6,5% em relação a 2010, alcançando um nível de produção de 566.267t. A quantidade de argila bruta teve a seguinte distribuição geográfica: Paraíba (80,21%), a Bahia (15,37%), São Paulo

(4,17%) e Paraná (0,25%). Pode-se verificar que as maiores jazidas de argilas bentoníticas encontradas no Brasil, estão localizadas na Paraíba (DNPM, 2012).

A bentonita que ocorre na Paraíba é encontrada numa variedade de cores que levou à denominação dos tipos conhecidos localmente como Chocolate, Bofe e Verde Lodo. Normalmente, ocorre interstratificação entre membros da família das esmectitas e outros filossilicatos (ilita, clorita e, eventualmente, caulinita). Variedades estas que tornaram alvo de estudos por diversos pesquisadores na literatura, tais como: Leal *et al.* (2013); Barbosa *et al.* (2012); Sousa *et al.* (2011); Ferreira (2009); Campos (2007); dentre outros.

Segundo estudos detalhados de geologia, mineralogia e química por Gopinath *et al.* (1981), verificou-se que as bentonitas de Boa Vista, PB, resultam da alteração dos materiais piroclásticos de natureza turfo e lapilli provenientes do vulcanismo local. Decorridos 40 anos de exploração das jazidas bentoníticas do município de Boa Vista, PB, que são as mais importantes do país, alguns tipos já estão exaurindo, como a argila Chocolate, de boas propriedades tecnológicas. Dessa forma, os novos depósitos descobertos, como os do município de Cubati e Pedra Lavrada, PB, devem ser estudados para determinar seus potenciais tecnológicos e com isso poder dispor de possíveis acréscimos ou substitutos àqueles antes existentes e assim diminuir a importação. A localização dos municípios de Boa Vista e Cubati, estão contidos na Figura 3, na qual as argilas utilizadas no presente trabalho foram provindas dos mesmos.



Figura 3. Localização dos municípios de Boa Vista e Cubati, PB

As argilas bentoníticas estão incluídas na classe dos minerais de maior interesse industrial, possuindo um vasto campo de aplicação. As principais utilizações de dispersões de bentonitas podem ser divididas em três categorias. Na primeira, estão incluídas as aplicações que apresentam maior consumo de bentonita, tais como: (a) componente de fluidos utilizados para perfuração de poços de petróleo e de água; (b) aglomerante de areias de moldagem usadas em fundição; (c) materiais de vedação em engenharia civil, (d) pelletização de minério de ferro. Na segunda, estão incluídas as aplicações com menor consumo de bentonita, tais como: (e) descoloramento de óleos e clarificação de bebidas; (f) impermeabilizante de solos; (g) absorvente sanitário para animais de estimação; (h) na indústria farmacêutica e de cosmético; (i) agente plastificante para produtos cerâmicos; (j) composição de cimento, (k) em cargas de borrachas, tintas, vernizes, adesivos (em materiais asfálticos e látex), (l) como cargas e (m) purificação de águas. Na terceira, estão incluídas as novas tendências tecnológicas: (n) produção de argilas organofílicas visando sua incorporação em matrizes orgânicas para obtenção de nanocompósitos poliméricos; (o) engenharia de nanopartículas e (p) heteroestruturas porosas; entre outros (SILVA *et al.*, 2013; PAZ *et al.*, 2011; MENEZES *et al.*, 2010; MENEZES *et al.*, 2009b; SILVA & FERREIRA, 2008a; PAIVA *et al.*, 2008b; MAHTO & SHARMA, 2004; COELHO *et al.*, 2007; GOPINATH *et al.*, 2003).

Desta forma, as argilas bentoníticas apresentam um elevado número de usos industriais com relação aos outros tipos de argilas industriais, sendo um material extremamente versátil e de perfil adequado para obtenção de produtos ou insumos de elevado valor agregado. Isso deve-se às propriedades citadas anteriormente aliadas às suas características estruturais de facilidade de intercalação de vários compostos orgânicos e possibilitando a obtenção de uma nova classe especial de argilas, denominadas de organofílicas (SILVA & FERREIRA, 2008a; 2008b).

2.2 Purificação de argilas

De acordo com Leite (2011), devido à sua natureza e forma de obtenção no seu estado natural, um dos grandes problemas associados com o uso de argilas

bentoníticas é a contaminação por matéria orgânica como impureza intrínseca e por minerais acessórios (impurezas não argilosas) como: quartzo, feldspato, gipsita, albita, halita, calcita, pirita, carbonatos de sódio e outros. Elevados teores de contaminação influenciam as propriedades tecnológicas dessas esmectitas. Além disso, considerando que as esmectitas têm um tamanho de partícula muito pequeno, mas, em seu estado natural as partículas encontram-se agregadas, o mineral necessita ser desagregado por métodos mecânicos ou hidrodinâmicos.

O processo de purificação é normalmente efetuado para eliminar as frações não argilosas, que geralmente são sais e minerais insolúveis, de forma a concentrar apenas a fração argilosa que possuem propriedades reológicas bem mais estáveis e controláveis. Os fluidos de perfuração, por exemplo, geralmente são muito sensíveis à presença de elementos contaminantes, geralmente sais inorgânicos, sendo a viscosidade plástica a propriedade reológica mais afetada. Estes elementos, muitas vezes, fazem parte da composição das argilas, e podem contaminar os fluidos antes de seu contato com a perfuração (SINGH *et al.*, 1992).

Dessa forma, a purificação vem sendo empregado em bentonitas como uma etapa necessária e de grande importância para garantir reprodutibilidade nos resultados e, assim poder ser usada com sucesso na preparação de diversos usos industriais (LEITE, 2011).

Para o caso dos nanocompósitos poliméricos, os elementos contaminantes podem afetar a intercalação das moléculas de polímero nas camadas de argila organofílica, podem permanecer na forma de aglomerados na matriz polimérica, causando perda de propriedades mecânicas, bem como ativar a degradação da matriz polimérica por possuírem elementos como ferro, entre outros (ZANINI *et al.*, 2008).

Vários estudos vêm sendo realizados com objetivo de desenvolver metodologias para purificação das argilas bentoníticas. Um método de purificação proposto como sendo capaz de seletivamente retirar o ferro, o que é desejável para a produção de nanocompósitos poliméricos, sem modificar a estrutura do argilomineral, é o método CBD (ditionito-citrato-bicarbonato) apresentado por Mehra & Jackson (1960). Contudo, foram detectadas algumas alterações na estrutura do argilomineral com o uso deste método (LEITE *et al.*, 2000).

Outra técnica de purificação de argilas está baseada nas diferentes densidades dos minerais. Esta técnica consiste em permitir a sua flutuação de soluções ou solventes com densidades superiores à de uma esmectita. Foram propostos alguns solventes orgânicos tais como tetrabrometo de etano ou bromofórmio. O uso destes mostrou-se impróprio, já que estes não só foram absorvidos pelas esmectitas, como também são de difícil eliminação e são carcinogênicos. Uma solução encontrada foi o uso de solução aquosa de lítio metatungstenato, que pode atingir densidades de até 3,4 g/ml. Todavia, esta técnica de purificação não é viável comercialmente devido ao seu custo elevado (TOTTEN *et al.*, 2002).

Existe ainda uma patente da AMCOL ("American Colloid Corporation") que propõe o uso de argilas com 90% de suas partículas com diâmetro de 200µm. A argila seca é misturada com água em um blunger (misturador de argila com água), onde se separam as impurezas grosas por sedimentação na qual são retirados os detritos por um funil ao fundo do tanque. O restante da barbotina transportado por uma bomba para um tanque de alimentação de diversos hidrociclones que eliminam impurezas com diâmetro superior a 50µm. A mistura purificada contendo de 3 a 70% de argila é alimentada para uma coluna de troca de cátions, para substituição dos cátions Ca^{2+} por Na^+ . Nesta fase, mais de 90% do volume das partículas têm diâmetro inferior a 40µm, com tamanho médio de partícula de menor que 7µm. Após a troca de cátions é obtida argila sódica com pureza de 95% de montmorilonita sódica. Posteriormente esta argila é centrifugada e seca em spray-dryer (secagem por aspersão). Sendo esta, uma técnica bastante complexa.

Rodrigues *et al.* (2007), estudaram em sua pesquisa, a purificação de bentonita para remoção de matéria orgânica através da adição do peróxido de hidrogênio (água oxigenada) em uma dispersão de uma dispersão de bentonita natural em uma solução tampão de pH cinco. A utilização desta técnica tem mostrado eficiência. Estas impurezas possuem etiologias diversas e configuram uma contaminação que pode prejudicar ou impedir capacidade de troca de cátions da argila, podendo afetar o processo de organofilização em menor ou maior grau. A interferência poderá ser feita por cobertura das áreas ativas (coloides) e/ou por reversão ou neutralização das cargas.

O processo de sedimentação seletiva é outra técnica para purificação de argilas, desenvolvida por Ferreira *et al.* (2008), na qual consiste em separar, a fração argila, que permanece em suspensão, da fração não argilosa, que sedimenta, juntamente com partículas argilosas não dispersas, sendo notáveis as melhorias reológicas. Esta técnica apresenta baixo custo, porém necessita de um elevado tempo para sua correta execução.

Zanini *et al.* (2008) estudaram sobre formas de seleção, purificação por elutrição, baseado na lei de Stokes, e organofilização de argilas bentonitas visando sua aplicação em nanocompósitos poliméricos. Este processo consiste em separar partículas mais finas e mais leves das mais grossas e pesadas em uma mistura, por meio de uma corrente ascendente de um fluido, de modo que as partículas mais leves são arrastadas no sentido do fluxo.

Martins (2009) realizou uma pesquisa com duas argilas do município de Boa Vista, PB, utilizando um hidrociclone para a purificação dessas argilas naturais em escala piloto. Os resultados mostraram que o sistema de purificação pelo hidrociclone se mostrou eficaz para retirada das frações grosseiras, principalmente superior à faixa limite de separação do equipamento.

Boylu *et al.* (2010), realizaram um estudo com bentonitas sódicas, coletadas na região da Turquia, que foram submetidos a uma série de testes de hidrociclone de estágios múltiplos para avaliar as eficiências de separação e produzir bentonitas purificadas para uma grande variedade de utilização, o autor concluiu que o melhoramento do tratamento consiste de duas hidroclonagens a primeira com um diâmetro maior do vórtex (14,3mm), seguido pela menor (8,0mm), obtendo produtos de qualidade desejadas.

Farghaly *et al.* (2010) e Golyk *et al.* (2011) relataram que a eficiência da classificação do hidrociclone é limitada por finos, os quais são descarregados em conjunto com a água no *underflow*. O processo é estabilizado por injeção de água controlada, no ponto mais baixo possível, na extremidade do bico de ápex, sendo aplicado ao processamento de caulim para a redução das perdas de finos no *underflow*. Uma recuperação de aproximadamente 50% do caulim no rejeito (*underflow*) foi obtida pela injeção de água na separação por hidrociclagem. No entanto, a injeção de água no ápex é sensível a variações na alimentação. Contudo,

em ambos os artigos, os pesquisadores não trabalharam com alteração das configurações do hidrociclone.

2.2.1 Purificação de argilas por hidrociclonagem

A primeira patente do hidrociclone foi datada em 1891 por Betney, quando eram empregados primeiramente na remoção de areia de águas, os hidrociclones permaneceram com o uso pouco difuso durante algumas décadas, ficando restrito apenas a algumas atividades. Sua utilização industrial só teve início somente a partir de 1940, após a Segunda Guerra Mundial quando os hidrociclones começaram a ser empregados nas indústrias de extração e processamento de minérios. Desde então, milhares de hidrociclones foram instalados e hoje esses equipamentos são considerados padrões em muitas empresas (SOCCOL *et al.*, 2007).

O princípio de separação dos hidrociclones é o mesmo das centrífugas, ou seja, por sedimentação centrífuga, na qual as partículas em suspensão são submetidas a um campo centrífugo que provoca a separação do fluido. Entretanto, Cruz *et al.* (2011) relatam que, contrariamente às centrífugas, os hidrociclones não possuem partes móveis, requerendo baixo custo de instalação e manutenção, e simplicidade de operação. Ademais, apresenta alta remoção de sólidos; corte granulométrico variável; equipamento revestido possibilitando maior vida útil; versátil e de capacidade elevada.

Golyk *et al.* (2011) relatam que o princípio físico da hidrociclone inclui duas desvantagens: (1) variando as condições de alimentação que conduzem a variações consideráveis em tamanho de corte e separação nitidez e (2) a eficiência da classificação é limitada pelos finos, os quais são descarregados em conjunto com a água no underflow. Entretanto, outra desvantagem não destacada pelo autor é o elevado custo no processo de secagem da dispersão.

Estes equipamentos podem representar uma ferramenta bastante eficiente e seu processo de custo acessível para a purificação de argilas naturais em escala piloto e industrial, separando-se as frações mais grosseiras, relativas à presença principalmente de minerais acessórios, das frações mais finas, constituídas pelo argilomineral. Originalmente, os hidrociclones foram desenhados para promover a

separação de sólido-líquido (CASTILHO & MEDRONHO, 2000), porém hoje eles são usados para a separação sólido-sólido, líquido-líquido e gás-líquido (SOCCOL *et al.*, 2007). O hidrociclone consiste de uma parte cilíndrica, ligada a uma parte cônica. A parte cilíndrica possui uma entrada tangencial por onde a suspensão é alimentada. A parte superior do hidrociclone apresenta um tubo, denominado de vórtex, para a saída da suspensão diluída (*overflow*), dotada de partículas finas. Já a parte cônica possui um orifício inferior, denominada de ápex, pelo qual é direcionada a suspensão concentrada (*underflow*), constituída de partículas maiores (SVAROVSKI, 2000).

Seu princípio de funcionamento deve-se à alimentação tangencial, sob pressão, de uma suspensão sólido-líquido na região cilíndrica do equipamento, e devido à força centrífuga e ao formato do equipamento, tem-se a formação de um vórtex, fazendo com que as partículas maiores e mais densas sejam projetadas contra a parede do hidrociclone, realizando um movimento em espiral descendente e sendo então arrastadas até a saída inferior do mesmo, (*underflow*). Por sua vez, as partículas de menores tamanhos e densidades tendem a ser arrastadas para o centro do equipamento, seguindo uma trajetória em espiral ascendente e saindo por um orifício superior (*overflow*), Figura 4 (SVAROVSKY, 2000).

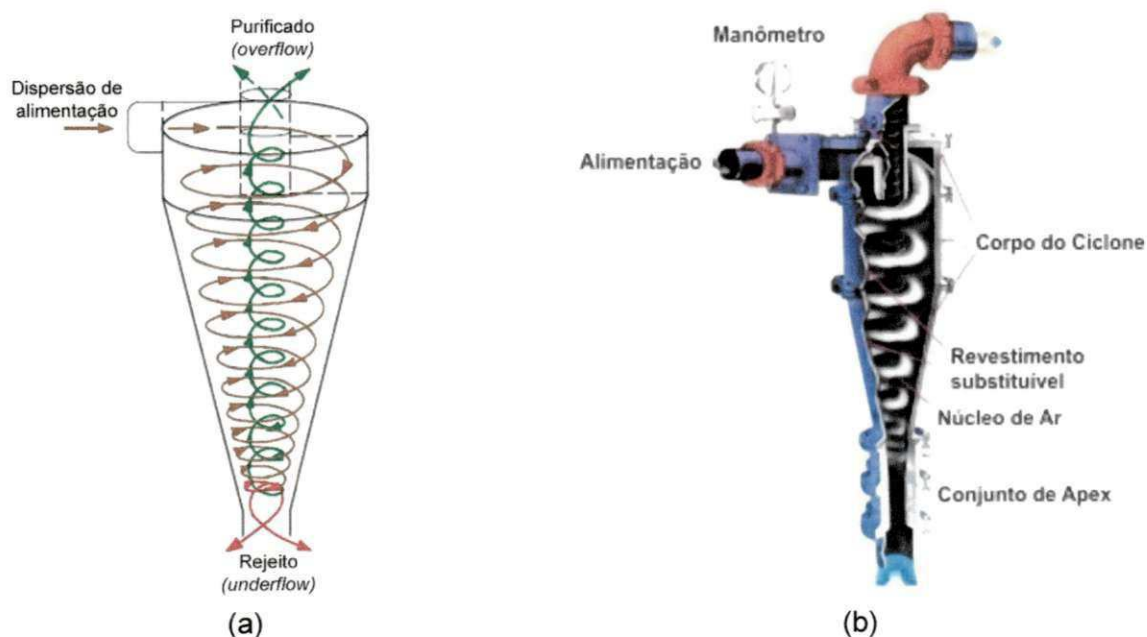


Figura 4. Esquema típico do fluxo no interior de um hidrociclone (Fonte: BERGSTROM & VOMHOFF, 2007) (a), e seu detalhamento (Fonte: www.vlc.ind.br/hidrociclones) (b)

O hidrociclone é um equipamento pequeno, seu comprimento total não supera 150cm podendo chegar a 10cm ou menos. As vazões do *underflow* e *overflow* são obtidas pelo diâmetro dos mesmos e pela pressão em que o equipamento é submetido para operar. Todo hidrociclone opera em conjunto com uma bomba centrífuga que é responsável por manter essa "pressão de trabalho" do mesmo. Segundo Svarovsky (2000), os hidrociclones apresentam normalmente diâmetros da parte cilíndrica variando de 1 a 250cm, operando com vazão de alimentação que variam de 0,1 a 7200m³/h e queda de pressão de 30 a 600kPa.

Apesar da simplicidade, a descrição e previsão da separação sólido-líquido no hidrociclone, este equipamento possui uma alta complexidade do ponto de vista matemático. De acordo com essa realidade, grande parte dos trabalhos científicos com hidrociclones recorre a recursos fundamentados num cunho mais experimental do que teórico.

As principais aplicações do hidrociclone são: na indústria papeleira sendo utilizado para remoção de areias; na perfuração de poços de petróleo pode ser usado para separar fragmentos de rocha na lama de perfuração; no beneficiamento de minérios é usado na classificação e separação das partículas; no tratamento de rejeitos e para recuperação e purificação de líquidos. Outrossim, esta técnica é largamente utilizada no beneficiamento de caulins para usos mais nobres tais como, cobertura de papéis e usos farmacêuticos.

Os hidrociclones utilizados em escala piloto permitem modificações de alguns parâmetros, um deles é o diâmetro de corte que é determinado pelas dimensões do hidrociclone. O diâmetro de corte é um diâmetro de partícula que, de certa forma, representa o potencial de separação do hidrociclone sendo que, quanto menor este diâmetro, melhor projetado foi o hidrociclone. A classificação em granulometrias finas requer a utilização de hidrociclones com pequenos diâmetros, ou seja, quanto maior o diâmetro do hidrociclone, maior será o diâmetro de corte granulométrico da classificação, porque esses equipamentos proporcionam menor aceleração às partículas, isto é, a força de aceleração é inversamente proporcional ao diâmetro do hidrociclone (SAMPAIO *et al.*, 2007).

Para o ápex, dependendo do seu diâmetro tem-se três formas diferentes na descarga do produto no *underflow* em função da concentração do *underflow* 1)

Descarga em cordão: para alta concentração no *underflow* algumas partículas já classificadas no interior do hidrociclone retornam ao *overflow* afetando a performance da separação. Este tipo de descarga ocorre quando temos um ápex com diâmetro pequeno. 2) Descarga em spray: conhecido como descarga tipo guarda chuva. O *underflow* é muito diluído e parte das partículas finas é arrastada com a água de diluição prejudicando a classificação. Esse tipo de descarga ocorre quando temos um ápex com diâmetro muito grande. 3) Descarga em cone: situação em que o ápex está com diâmetro intermediário e o produto sai com concentração média. As três situações estão esquematizadas na Figura 5. O tipo de descarga ideal é aquela que atenda às necessidades do processo específico e deve ser avaliado caso a caso. O tipo de descarga mais utilizado é a descarga em cone, sendo esta a posição adequada à classificação perfeita.

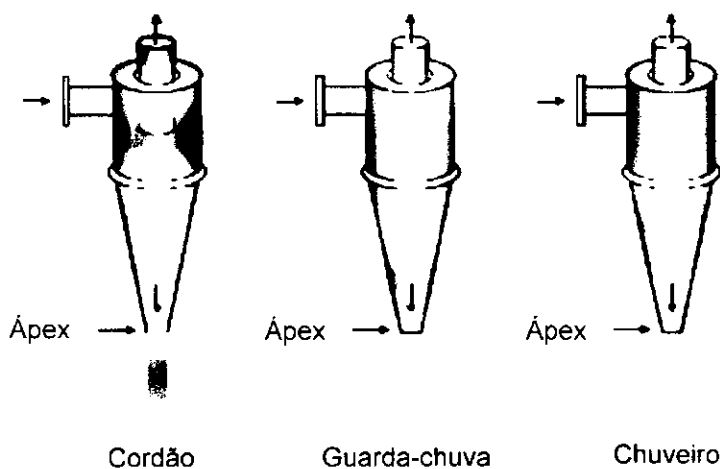


Figura 5. Diagramas ilustrativos de três formas de descarga do *underflow* do hidrociclone
(Fonte: SAMPAIO *et al.*, 2007)

De acordo com Sampaio *et al.* (2007), outro parâmetro importante que deve-se tomar cuidado, é com o aumento da pressão na alimentação do hidrociclone, pois este provoca um acréscimo na capacidade (kg/h) do hidrociclone, que implicará no aumento da velocidade tangencial e, por consequência, estende o mesmo efeito à velocidade angular. O resultado é um campo centrífugo com maior intensidade. Portanto, um maior valor à pressão de alimentação significa oferecer maior chance de decantação centrífuga às partículas menores, diminuindo o diâmetro de corte.

2.3 Argilas organofílicas

A modificação superficial de argilas é uma área que vem recebendo bastante atenção, pois permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações.

As argilas esmectíticas, quando dispersas em meio aquoso podem tornar-se organofílicas com a adição de tensoativos, com pelo menos 12 átomos de carbono em sua cadeia. O tensoativo é adicionado a uma dispersão aquosa de bentonita altamente delaminada, ou seja, suas camadas devem estar totalmente separadas facilitando a introdução de compostos orgânicos. Por essa razão, a argila deve possuir uma elevada capacidade de expandir em presença de dispersantes e facilidade de troca de cátions, sendo as bentonitas mais indicadas para as reações de troca com os tensoativos (LEE & TIWARI, 2012; SOUSA *et al.*, 2011; FERREIRA *et al.*, 2006). A síntese de argilas organofílicas, para os tensoativos iônicos, é baseada na técnica de troca de íons.

Ao adicionarem-se esses tensoativos às dispersões aquosas de argilas esmectíticas, os cátions do grupo polar do tensoativo substituem os cátions presentes na estrutura do argilomineral, que são facilmente trocáveis. Assim, os cátions do tensoativo se acomodam entre as camadas 2:1 do argilomineral, tornando-a organofílica, vide Figura 6 (SILVA & FERREIRA, 2008b; MARTINS *et al.*, 2007; VALENZUELA DÍAZ, 1994).

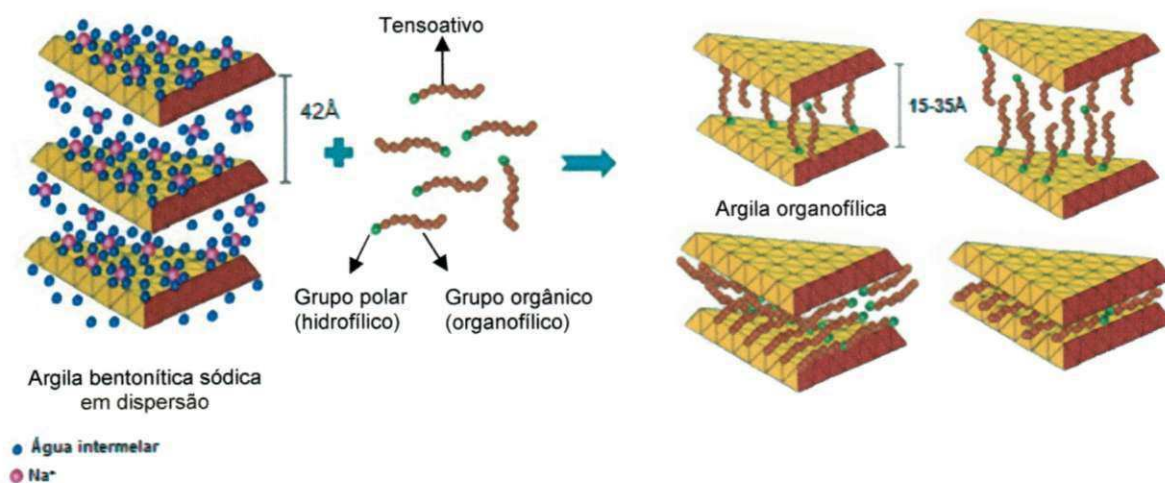


Figura 6. Representação esquemática do processo de organofilização (Fonte: Adaptado de MARTINS *et al.*, 2007)

Após o processo de organofilização, a inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d_{001} da argila esmectítica, havendo modificação das propriedades da superfície das camadas de argila, que são naturalmente hidrofílicas tornando-se hidrofóbicas pela intercalação e recobrimento das moléculas orgânicas dos tensoativos expandindo e aumentando o espaço basal entre camadas. Uma vez tratadas, somente podem ser dispersas em meios orgânicos, não interagindo com água (FERREIRA, 2009; SOUZA SANTOS, 1992).

Souza Santos (1992) ressalta que a preferência quanto ao uso das argilas bentoníticas na síntese de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais; isso faz com que as reações de intercalação sejam rápidas e que as reações governadas por troca de cátions e adsorção sejam 100% completas.

Segundo Lopes *et al.* (2011), Delbem *et al.* (2010) e Lagaly (1986), a maior parte das argilas organofílicas usadas no Brasil são importadas, apresentando um grande número de aplicações nas diversas áreas tecnológicas devido às suas características peculiares. São amplamente utilizadas nas indústrias como (a) componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo; (b) nas indústrias de fundição de metais; (c) lubrificantes; (d) tintas, adesivos e cosméticos; (e) no controle do meio-ambiente; (f) como material de filtro para purificação de água e (g) adsorventes na prevenção da poluição e recuperação ambiental. Nóbrega *et al.* (2011), Paiva *et al.* (2008a) e Silva & Ferreira (2008b), relatam que recentemente as argilas organofílicas vêm ganhando notoriedade por estarem sendo utilizadas na obtenção de nanocompósitos bentonitas/polímeros, um novo tipo de material com amplo potencial de uso, principalmente nas industriais automotivas e de embalagens visando promover mudanças nas propriedades mecânicas, físicas e químicas de matrizes poliméricas.

No entanto, Ferreira (2009) frisa que, em algumas aplicações as argilas organofilizadas podem não apresentar as propriedades desejadas em virtude de alguns fatores: como a escolha inadequada do tensoativo utilizado, que necessita ser compatível com o meio dispersor; a inadequada reação de organofilização e a presença de grande quantidade de elementos contaminantes na argila. Os contaminantes não só dificultam a reação de organofilização como também influenciam maleficamente os fluidos de perfuração base água, reduzindo suas

propriedades a níveis abaixo dos normatizados. Então, o tipo de bentonita, tensoativo e processo de obtenção da argila organofílica irão definir o grau de compatibilidade (argila - meios orgânicos) nos fluidos de perfuração não aquosos.

Após ser devidamente seca, e moída até uma granulometria adequada, esse argilomineral poderá passar a apresentar elevados inchamentos em líquidos orgânicos específicos e a constituir dispersões viscosas e tixotrópicas e formarem géis em soluções orgânicas (VALENZUELA DÍAZ, 1994). O ensaio de grande utilidade para determinar o grau de compatibilidade das argilas organofílicas com os meios dispersantes é o inchamento de Foster (FOSTER, 1953). Esta técnica é muito utilizada para verificar a possibilidade de uso das esmectitas sódicas em fluidos de perfuração base água e/ou óleo. Uma variante deste ensaio foi utilizada por Valenzuela Díaz (1994), para verificar a adequabilidade de argilas esmectíticas organofílicas em meios diversos orgânicos, e adaptada por Ferreira (2009), na qual verificou a compatibilidade das esmectitas organofílicas para fluidos de perfuração base óleo, utilizando como os meios orgânicos dispersantes: o éster, óleo diesel e parafina.

2.4 Tensoativos

Naveau *et al.* (2011), relatam que, desde os anos 40, tem sido estudada a modificação da superfície de minerais 2:1, como exemplo, montmorilonita de sódio, por compostos orgânicos, sendo estes chamadas organo-montmorillonitas e bentonas que são encontrados em uma ampla variedade de aplicações industriais e científicas que vão desde agentes reológicos de controle em tintas, graxas e tintas para o tratamento de fluxos de resíduos contaminados.

Os tensoativos são substâncias que são fortemente adsorvidas em uma superfície ou interface, devido às suas estruturas moleculares, atuando como agentes modificadores da tensão superficial, sendo classificados como: iônicos, não iônicos e anfóteros (OLIVEIRA & MEI, 2009), os dois últimos têm seu comportamento definido pelo pH do meio e não serão considerados neste trabalho.

O tensoativo iônico é geralmente constituído por moléculas grandes contendo uma parte apolar que é referida como parte “hidrofóbica” (cauda), e uma parte polar

(ou iônica) referida como “hidrofílica” (cabeça). Os tensoativos iônicos podem apresentar um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácidos graxos) que estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula. Eles constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, cujos usos incluem a fabricação de colóides organofílicos ou argilas organofílicas (SOUZA SANTOS, 1992; FERREIRA, 2009).

Em geral, um tensoativo iônico possui a fórmula $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em princípio, X pode ser N, P, S, As, Te, Sb, Bi e os halogênios (MANIASSO, 2001). Os principais representantes desta classe são os sais quaternários de amônio. Esses sais representam o estado final na aquilação do nitrogênio das aminas, onde quatro grupos orgânicos se encontram covalentemente ligados ao átomo de nitrogênio e a carga positiva deste átomo é neutralizada por um anion, geralmente um halogênio, conforme ilustrado na Figura 7.

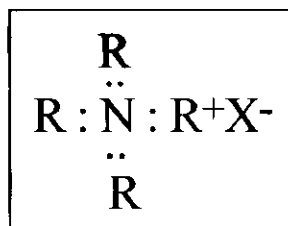


Figura 7. Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, R = Radical orgânico, X = halogênio (Fonte: PAIVA *et al.*, 2008b)

Os tensoativos não iônicos também possuem cadeias longas de hidrocarbonetos com terminais específicos planejados de forma a interagir com o meio ou com superfícies de forma adequada. Todos os fenômenos relativos à ação dos tensoativos não iônicos são governados pelos fenômenos de adsorção. Estes fenômenos tornam os tensoativos não iônicos adequados para interação com argilas quando da obtenção de argilas organofílicas (SHEN, 2000). Estes apresentam uma marcante propriedade que é extremamente útil quando do uso de organofilizados em temperaturas mais elevadas e isto se deve a sua melhor estabilidade térmica, no nosso caso específico, os organofilizados com tensoativos não iônicos são mais

adequados para perfurações em maior profundidade pela sua maior estabilidade térmica. O uso destes organofilizados também apresenta-se vantajoso quando de sua incorporação em matrizes poliméricas onde as temperaturas de processamento geralmente ultrapassam 220°C.

O uso de tensoativos não iônicos vem paulatinamente substituindo os tradicionais tensoativos iônicos, em virtude de seu elevado potencial de degradabilidade ambiental e sua melhor resistência a degradação térmica (FERREIRA, 2009; CAENN & CHILLINGAR, 1996). De acordo com a literatura, nos tensoativos iônicos há substituição do íon Na^+ na estrutura do argilomineral (SOUZA SANTOS, 1992; VALENZUELA DÍAZ, 1992), enquanto que no caso dos tensoativos não iônicos, mecanismo de organofilização é baseado em fenômenos de adsorção, não havendo a necessidade da prévia transformação da argila esmectítica policatiônica em sódica, podendo-se, portanto, proceder no processo de organofilização com as argilas policatiônicas (SHEN, 2000, 2001, 2005).

Entretanto, Ferreira (2009) investigou que, a adição do carbonato de sódio para transformar a argila naturalmente policatiônica em sódica, não teve influência durante o processo de organofilização, já que o aumento da viscosidade, provocado pelo defloculante, não trouxe nenhuma melhoria, ficando evidente que o tensoativo iônico, foi capaz de efetuar troca com qualquer cátion presente. A partir dessa conclusão, não foi utilizado defloculante nas argilas policatiônicas no escopo deste trabalho.

2.5 Fluidos de perfuração

Nascimento *et al.* (2010) relatam que, os fluidos de perfuração, comumente chamados de lamas de perfuração, são definidos geralmente como composições frequentemente líquidas, sendo utilizados para auxiliar a operação de escavação de poços. Estes devem apresentar características químicas e físicas satisfatórias para suportar os esforços na operação de perfuração.

Segundo a *American Petroleum Institute* (API), fluido de perfuração é definido como um fluido de circulação usado em perfurações rotativas para desempenhar as funções requeridas durante a operação de perfuração. A partir dessa definição, é

impossível a perfuração rotativa sem um fluido de circulação, tornando-o um dos elementos mais importantes na operação de perfuração (LUMMUS & AZAR, 1986).

O processo de perfuração de poços de petróleo pode ser realizado tanto em ambientes *onshore* (perfuração na terra), quanto em ambientes *offshore* (perfuração no mar). A Figura 8 mostra a representação esquemática do ciclo do fluido de perfuração.

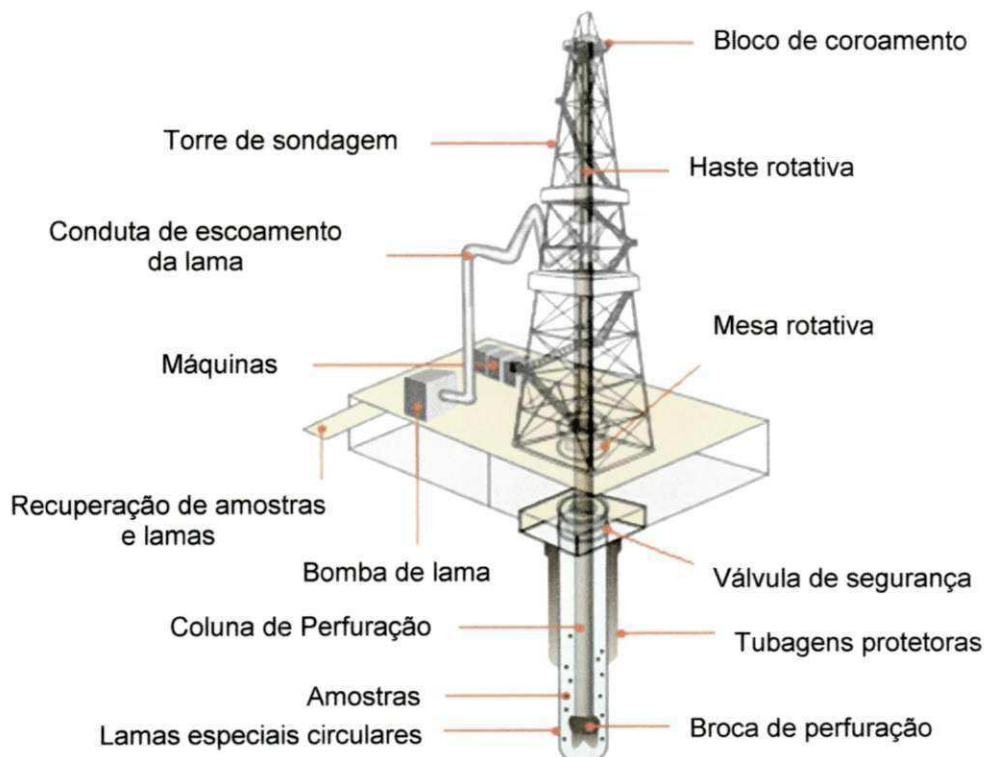


Figura 8. Representação esquemática de perfuração de um poço (Fonte: www.galpenergia.com)

De acordo com Bertagnolli & Silva (2012), os fluidos de perfuração são constituídos por uma fase predominante, também chamada de contínua, podendo ser líquida (água ou óleo) ou gasosa; a partir desta fase predominante, temos a incorporação de outros elementos (sólidos, líquidos ou gasosos) para conferir às lamas as especificações adequadas. Sendo assim, as lamas são misturas complexas de sólidos, líquidos e gases. Dessa forma, sua classificação se dá de acordo com o seu constituinte principal, podendo ser base gás, água, óleo e sintéticos.

Fluidos à base de gás: são constituídos de um fluxo de ar ou gás natural injetado no poço a alta velocidade. Este tipo de fluido é pouco utilizado, recomendando-se seu uso para situações de zonas com grandes perdas de circulação e formações produtoras com pressão muito baixa, sendo basicamente empregado nas perfurações terrestres (DARLEY & GRAY, 1988; LUMMUS & AZAR, 1986).

Fluidos à base de água (Water-Based Fluids - WBF): também conhecidos como aquosos, são aqueles cuja fase contínua é constituída por água. Nesse tipo de fluido, a água tem como principal função no sistema prover o meio para a dispersão dos materiais coloidais. Os fluidos à base de água e argilas bentoníticas são os mais utilizados na maioria das perfurações em todo o mundo por serem considerados ecologicamente seguros, ao contrário, por exemplo, de fluidos à base de óleo. Esses últimos possuem alto poder de contaminação das formações geológicas com as quais entram em contato durante as perfurações (CAENN & CHILLINGAR, 1996; DARLEY & GRAY, 1988; LUMMUS & AZAR, 1986).

Fluidos à base de óleo (Oil-Based Fluids - OBF): sendo este tipo utilizado nesta pesquisa, é também conhecido como fluidos não aquosos, são aqueles cuja fase líquida contínua é constituída por óleo. As principais características desse fluido, é que são provenientes de hidrocarbonetos, como por exemplo, diesel, n-parafina (TRIGGIA *et al.*, 2001). Os primeiros fluidos não aquosos de alto conteúdo aromático utilizados, porém com grande ação poluente, foram os fluidos com óleo diesel obtido pelo refino do óleo cru sem controle de hidrocarbonetos, incluindo parafinas, olefinas e compostos aromáticos.

Em substituição ao óleo diesel, inicialmente por questões de toxicidade, segurança e para minimizar riscos de incêndio, estão sendo estudados os fluidos de médio conteúdo aromático, formados principalmente por ésteres desenvolvidos a partir do refino do óleo cru com processo de destilação ainda mais controlado para reduzir as concentrações totais de hidrocarbonetos aromáticos. As parafinas sintéticas são normalmente utilizadas para produção de fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. Os óleos minerais altamente processados possuem propriedades das parafinas sintéticas (MARTINS *et al.*, 2007). Fuhua *et al.* (2012), afirma que os fluidos base óleo são amplamente aplicadas no setor de exploração

durante as operações de perfuração, revestimento e cimentação de poços de petróleo, principalmente na exploração *offshore* e em poços direcionais.

Os fluidos de perfuração a base de óleo diesel, são obtidos a partir de argilas organofílicas e têm valores de viscosidade aparente normatizados pela Petrobras (PETROBRAS, 2011a), conforme a Tabela 5. Apesar das considerações sobre as vantagens na estabilidade que traz o uso do fluido de perfuração base óleo, este tipo de fluido é de uso limitado devido às consequências negativas para o meio ambiente, fazendo com que a demanda de estudos para a otimização do fluido de perfuração base água aumente por força da legislação ambiental.

Fluidos sintéticos: seu desenvolvimento é recente, datando da década de 90 o primeiro poço comercialmente perfurado com um fluido a base de éster, na costa da Noruega. Os fluidos de base sintética são produzidos por reações químicas de compostos puros e grupamentos químicos como (hidrocarbonetos sintéticos, acetais, ésteres e éteres). Esses fluidos também são chamados de SBF (Synthetic-Based Fluids) ou SBM (fluidos de perfuração à base de compostos sintéticos) e surgiram a partir da necessidade de fluidos que tivessem características semelhantes aos fluidos à base de óleo, porém, que causassem menos danos ambientais, sendo menos tóxicos e mais biodegradáveis (BERTAGNOLLI & SILVA, 2012).

Os fluidos de perfuração são indispensáveis durante as operações de perfuração, pois desempenham várias funções durante as operações de perfuração, tais como:

- resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e broca;
- limpar o fundo do poço dos detritos gerados pela broca;
- transportar os detritos de perfuração para a superfície;
- estabilizar as paredes do poço evitando seu desmoronamento;
- permitir uma adequada avaliação da formação geológica.

Os fluidos de perfuração devem ser capazes de produzir nas paredes do poço uma membrana fina e de baixa permeabilidade, chamada de reboco, para consolidar a formação geológica, garantindo a estabilidade do poço, bem como para evitar e/ou retardar a perda de filtrado, ou seja, o escoamento do fluido para o interior das formações geológicas. Essa membrana é formada pela deposição das partículas de

argila nas paredes do poço à medida que a fase líquida (água) do fluido penetra nos seus poros. A espessura dessa membrana aumenta enquanto o fluido ceder água às formações geológicas com as quais está em contato e, ao alcançar determinada espessura, tende a impermeabilizar o poço, impedindo perda de água por filtração (LUMMUS & AZAR, 1986).

As funções que os fluidos de perfuração devem desempenhar são mais facilmente alcançadas com o uso de dispersões de bentonitas. As argilas bentoníticas têm fundamental importância na composição destes fluidos, pois apresentam excelentes propriedades coloidais e tixotrópicas. Dessa forma, a bentonita proporciona uma alta capacidade de transporte, suspensão dos detritos gerados durante a operação de perfuração limpeza e estabilidade do poço (NASCIMENTO *et al.*, 2012; MENEZES *et al.*, 2010).

No Brasil, as argilas mais utilizadas no preparo de fluidos de perfuração são as argilas bentoníticas provenientes do município de Boa Vista, PB. O esgotamento supracitado das variedades de boa qualidade pode comprometer o abastecimento do setor petrolífero pelo mercado interno, levando a uma dependência maior de bentonitas importadas, com isso, estão sendo estudados novos depósitos de argilas bentonitas do município de Cubati e Pedra Lavrada, PB, a fim de suprir essa carência (MENEZES *et al.*, 2008).

Devido o crescimento da indústria do petróleo no país nos últimos anos, este assunto começou a se difundir também dentro de pesquisas acadêmicas direcionadas para esta área, tais como:

Amorim *et al.* (2004a) avaliaram os efeitos da aditivação polimérica, sua ação protetora e de recuperação em fluidos hidroargilosos contaminados com cloretos de cálcio e magnésio. Essa linha de pesquisa foi motivada pelos problemas de contaminação de fluidos frequentemente enfrentados nas plataformas de perfuração de poços de petróleo. Os autores concluíram que os diferentes comportamentos apresentados pelas dispersões, após tratamentos de proteção e recuperação, podem ser de grande utilidade para otimizar suas aplicações em fluidos de perfuração.

Farias *et al.* (2006) avaliaram a influência de aditivos dispersantes e umectante aniônicos nas viscosidades aparente e plástica, no volume de filtrado e

na espessura do reboco de fluidos de perfuração á base de água e argila bentonítica, concluindo que a ação reativa do umectante presente no Hexa T foi evidenciada por meio da redução da viscosidade aparente, da espessura do reboco e do volume de filtrado dos fluidos estudados. Esta constatação mostra a importância da utilização conjunta de agentes dispersantes e umectantes aniônicos na formulação de aditivos a serem empregados em fluidos hidroargilosos na prevenção ou solução de problemas causados pela presença de rebocos muito espessos.

Kelessidis *et al.* (2006) desenvolveram sua pesquisa com o objetivo de aplicar o modelo Herchel-Bulkey em fluidos contendo argila bentonítica e lignito como aditivo e a utilização de uma nova técnica para determinação dos parâmetros. Nessa pesquisa, mostrou-se que o modelo descreve bem os parâmetros reológicos, entretanto a determinação dos parâmetros pelos métodos padrões apresentaram valores fantasiosos, que interferem em parâmetros hidráulicos durante a perfuração. A técnica proposta apresentou resultados tão exatos quanto os obtidos pelas regressões lineares, se sobressaindo por apresentar, também, valores de limite de escoamento positivo, diferente de muitos casos no método padrão.

Tehani (2007) desenvolveu um fluido de perfuração base água para aplicação em alta pressão e alta temperatura. Para tanto, o autor estudou diferentes concentrações de aditivos em propriedades de reologia, perda de filtrado, densidade, inibição de argilas e lubrificação, concluindo que o fluido desenvolvido tem aplicação em temperaturas acima de 180°C, além de apresentar boa propriedade de inibição e lubrificação.

Campos (2007), ao realizar um estudo de composições de argilas disponíveis no município de Boa Vista, PB, visando potencializar a utilização das argilas de qualidade inferior em fluidos de perfuração de poços de petróleo, constatou que além de ser possível a obtenção de fluidos resistentes à ação de agentes de degradação, as composições das argilas poderão trazer inúmeros benefícios aos mineradores e indústria beneficiadora das argilas de Boa Vista, como também ao setor do petróleo, visto a possibilidade do uso das argilas de qualidade inferior, disponíveis em maior quantidade nas jazidas, em fluidos de perfuração de poços de petróleo.

Ferreira (2009) realizou um estudo detalhado das variáveis envolvidas, no processo de dispersão das argilas bentoníticas do município de Boa Vista, PB, e também no processo de organofilização visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. Através dos resultados obtidos, Ferreira (2009) observou que as variáveis de processo tanto envolvidas na dispersão das argilas quanto na organofilização, não tem influência nas propriedades reológicas sendo influentes também o tipo de argila e tensoativo, bem como na reologia das dispersões para uso em fluidos de perfuração.

Subsequente a essas pesquisas, Sousa (2010) avaliou, em sua tese, o 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. Os resultados mostraram 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 e que os fluidos à de 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.

2.6 Análise da revisão bibliográfica

Diante do que foi visto na literatura pesquisada pode-se tomar como pontos de interesse a ser considerados na pesquisa os seguintes itens:

- as argilas bentoníticas, além de serem abundantes e de baixo custo, apresentam uma granulometria fina e elevadas áreas específicas, podem sofrer substituições isomórficas e serem expandidas em água, o que torna possível a sua organofilização;
- se faz necessário a utilização de novos depósitos de argilas, pois os de Boa Vista, PB, que representa mais de 80% da produção nacional, estão esgotando-se. Novos depósitos descobertos no município de Cubati, PB, podem diminuir essa dependência, sendo necessária a caracterização das

argilas provenientes desses depósitos para avaliar o desempenho em variadas aplicações, com destaque para fluidos de perfuração;

- argilas organofílicas por não serem comercialmente disponíveis no Brasil, têm um número bastante limitado de fabricantes no mercado mundial e apresentam custo elevado. Dessa forma, é de caráter estratégico o domínio desta tecnologia para conquistar a independência industrial deste importante setor do mercado;
- a diversidade e as propriedades das argilas são analisadas com o propósito de ampliar e aperfeiçoar o leque de aplicações sendo consequência de características específicas desses materiais;
- embora já exista uma vasta literatura que propõe o uso de diferentes argilas, com diversos procedimentos de obtenção, bem como diferentes aplicações, muitos estudos ainda podem ser feitos no sentido de buscar e classificar melhor os tipos de argilas que podem ser modificadas, assim como definir parâmetros de processamento com mais precisão. Além disso, criar novas alternativas de preparação, e estudar melhorias nas propriedades dos materiais obtidos através da comparação de diferentes compostos de modificação e metodologias de preparação em função da aplicação requerida;
- a qualidade dos fluidos é frequentemente prejudicada pelos elementos contaminantes das argilas, com isso, se faz necessário um prévio tratamento de purificação para que esses problemas sejam amenizados;
- o hidrociclone é um equipamento simples e altamente eficiente, como classificador dinâmico. Neste contexto, falta-lhe ainda uma exatidão no processo de classificação. Na realidade, há uma partição granulométrica e não um tamanho de corte definido, como desejariam todos os operadores e pesquisadores;
- existem muitas tentativas de análise e descrição das relações entre os fluxos internos dos hidrociclones, algumas delas teóricas e outras baseadas em dados experimentais de laboratório, unidades piloto e, até mesmo, resultados operacionais. A análise desses dados resultou em ferramentas úteis para o cálculo e estudo dos hidrociclones. No entanto, essas ferramentas ainda possuem suas limitações em decorrência do elevado número de variáveis,

conhecidas ou não, as quais estão ligadas ao projeto e à operação;

- a utilização do vórtex de menor diâmetro interno (5mm), provocam também uma diminuição no diâmetro de corte de classificação e na percentagem de sólidos no *overflow*;
- por fim, segundo Valenzuela Díaz (1994) e Ferreira (2005), com os resultados de inchamento do Foster é possível prever o comportamento reológico dos fluidos preparados em base óleo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

3.1 Materiais

Para o desenvolvimento descrito nesta pesquisa os seguintes materiais foram utilizados:

Uma argila bentonítica industrializada, sódica, denominada de Brasgel PA, fornecida pela Empresa Bentonit União Nordeste - BUN, localizada no município de Campina Grande, PB, oriunda do município de Boa Vista, PB. Uma argila bentonítica natural, policatiônica, denominada de Chocolate, proveniente da Mina Bravo, localizada no município de Boa Vista, PB. Além disso, foram selecionadas quatro amostras de argilas bentoníticas policatiônicas, provenientes de jazidas da Fazenda Campos Novos, localizada no município de Cubati, PB, identificadas como: Cinza Superior, Cinza Inferior, Verde Superior e Verde Inferior.

Para obtenção das argilas organofílicas o tensoativo iônico utilizado foi o Praepagen WB[®] com 75% de matéria ativa. Esta escolha baseia-se nos ótimos resultados apresentados em trabalhos anteriores (FERREIRA, 2008, 2009). Informações sobre o tensoativo estão contidas na Tabela 1.

Tabela 1. Informações do tensoativo utilizado

Nome comercial	Composto químico	Estrutura molecular	Fabricante
Praepagen WB [®]	cloreto de diestearil dimetil amônio	$\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R - N - CH_3 \\ \\ R \end{array} \right]^+ Cl^-$ $R = C_{16}/C_{18}$	CLARIANT

Nos ensaios de inchamento foram utilizados: óleo diesel comercial com densidade a 25°C de 0,853g/cm³, fornecido por postos de combustíveis localizado

Tabela 20. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o “Varsol”	100
Tabela 21. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de milho	101
Tabela 22. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de girassol	101
Tabela 23. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de soja	102
Tabela 24. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de canola	102
Tabela 25. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o álcool etílico hidratado diluído	103
Tabela 26. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o álcool etílico absoluto FB.....	103
Tabela 27. Viscosidade Aparente (VA) das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo diesel	104

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Angstrom
®	Marca registrada
A1	Configuração do hidrociclone com vórtex de 5mm e ápex de 4mm
A2	Configuração do hidrociclone com vórtex de 5mm e ápex de 3mm
A3	Configuração do hidrociclone com vórtex de 5mm e ápex de 5mm
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE	Área específica
AG	Análise granulométrica por difração de laser
Al₂O₃	Alumina
Al³⁺	Cátion alumínio trivalente
API	<i>American Petroleum Institute</i>
BR	Brasgel PA
B1	Configuração do hidrociclone com vórtex de 6mm e ápex de 4mm
B2	Configuração do hidrociclone com vórtex de 6mm e ápex de 3mm
B3	Configuração do hidrociclone com vórtex de 6mm e ápex de 5mm
BUN	Bentonite União Nordeste S.A.
CA	Com agitação
Ca²⁺	Cátion cálcio bivalente
CaO	Óxido de cálcio
CH	Chocolate
CI	Cinza Inferior
CS	Cinza Superior
CTC	Capacidade de troca de cátions
cP	Centipoise
d₀₀₁	Distância interplanar basal referente ao primeiro plano de difração
D	Diâmetro das partículas de argila
D_m	Diâmetro das partículas de argila
D₅₀	Diâmetro de partículas a 50%

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Angstrom
®	Marca registrada
A1	Configuração do hidrociclone com vórtex de 5mm e ápex de 4mm
A2	Configuração do hidrociclone com vórtex de 5mm e ápex de 3mm
A3	Configuração do hidrociclone com vórtex de 5mm e ápex de 5mm
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE	Área específica
AG	Análise granulométrica por difração de laser
Al₂O₃	Alumina
Al³⁺	Cátion alumínio trivalente
API	<i>American Petroleum Institute</i>
BR	Brasgel PA
B1	Configuração do hidrociclone com vórtex de 6mm e ápex de 4mm
B2	Configuração do hidrociclone com vórtex de 6mm e ápex de 3mm
B3	Configuração do hidrociclone com vórtex de 6mm e ápex de 5mm
BUN	Bentonite União Nordeste S.A.
CA	Com agitação
Ca²⁺	Cátion cálcio bivalente
CaO	Óxido de cálcio
CH	Chocolate
CI	Cinza Inferior
CS	Cinza Superior
CTC	Capacidade de troca de cátions
cP	Centipoise
d	Distância interplanar basal
d₀₀₁	Distância interplanar basal referente ao primeiro plano de difração
D_m	Diâmetro médio das partículas de argila
D₅₀	Diâmetro de partículas a 50%

D₉₀	Diâmetro de partículas a 90%
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
EDX	Análise química por fluorescência de raios X
EG	Etileno glicol
Fe₂O₃	Óxido de ferro III
L₆₀₀	Leitura no viscosímetro Fann a 600rpm
K₂O	Óxido de potássio
Mg²⁺	Cátion magnésio bivalente
MgO	Óxido de magnésio
Na⁺	Cátion sódio monovalente
Na₂CO₃	Carbonato de sódio
Na₂O	Óxido de sódio
NP	Não purificada
OF	<i>Overflow</i>
PR	Perda ao rubro
SA	Sem agitação
Si⁴⁺	Cátion silício tetravalente
SiO₂	Silica
TG	Análise termogravimétrica
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UF	<i>Underflow</i>
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
VA	Viscosidade aparente
VI	Verde Inferior
VS	Verde Superior

1 INTRODUÇÃO

As argilas são materiais naturais, de textura terrosa e possuem granulação fina, desenvolvendo plasticidade quando misturada com uma quantidade limitada de água (NÓBREGA *et al.*, 2011; MILLER & SPOOLMAN, 2009). Dentre as diversas variedades de argilas, as utilizadas neste trabalho são as esmectitas que são materiais constituídos por um, ou mais, argilominerais esmectíticos e por alguns minerais acessórios. O termo bentonita é utilizado para designar o mineral constituído principalmente pela montmorilonita que pertence ao grupo das esmectitas (TEXEIRA NETO, 2009; MENEZES *et al.*, 2008; CAENN & CHILLINGAR, 1996).

Características específicas como alta área superficial, capacidade de troca de cátions e hidratação tornam as bentonitas alvo de uma variedade de aplicações industriais e de estudos na produção de argilas organofílicas visando sua incorporação em matrizes orgânicas para obtenção de nanocompósitos poliméricos, bem como na cerâmica, na cosmetologia, na indústria farmacêutica, dentre outras (MURRAY, 2000; FERREIRA *et al.*, 2008).

As argilas organofílicas são sintetizadas a partir da troca de cátions inorgânicos por cátions orgânicos nas bentonitas. Dessa troca de cátions na superfície externa das bentonitas e dentro do espaço interlamelar, um novo material com diferentes propriedades será produzido, passando a expandir-se apenas em dispersantes orgânicos e com um caráter hidrofóbico bastante elevado (LEE & TIWARI, 2012; BARBOSA *et al.*, 2012). Esse processo é denominado de organofilização.

A qualidade das argilas organofílicas frequentemente é prejudicada em virtude das argilas naturais possuírem um elevado grau de contaminação principalmente por minerais acessórios, que interferem no seu desempenho, chegando a não viabilizar o uso de amostras promissoras. Essas contaminações não só dificultam a troca dos cátions na organofilização, como também compromete o seu desempenho nas aplicações tecnológicas (SILVA *et al.*, 2012; PAIVA *et al.*, 2008a). A eliminação de parte dos minerais acessórios mediante purificação pode otimizar o processo de organofilização.

Dentre as sistemáticas desenvolvidas para purificação, o processo de hidrociclonagem tem se mostrado eficiente e viável. Esse processo é realizado por meio de um equipamento denominado hidrociclone que promove a separação do tipo sólido-líquido, sólido-sólido, líquido-líquido e gás-líquido, separando as partículas maiores e de maior densidade, relativas à presença principalmente de minerais acessórios, das partículas menores e de menor densidade, constituídas pelo argilominerais (SOCCOL *et al.*, 2007; CHU & CHEN, 2002).

As bentonitas organofílicas podem ser utilizadas em diversas bases orgânicas para diversos fins industriais. Para esta aplicação, é de grande importância uma variante do tradicional inchamento de Foster (FOSTER, 1953) visando determinar a compatibilidade das argilas organofílicas com os meios orgânicos dispersantes. Outra aplicação está na composição de fluidos de perfuração de poços de petróleo, melhorando as propriedades dos fluidos durante as operações de perfuração. Estes fluidos são essenciais à exploração petrolífera, sendo imprescindíveis tanto em perfurações terrestres quanto marítimas. Os fluidos são obtidos a partir de uma mistura de materiais, sendo o componente principal o responsável pela classificação dos fluidos. Assim, temos fluidos do tipo base gás, água, óleo ou sintéticos (BERTAGNOLLI & SILVA, 2012; COSTA *et al.*, 2012; FERREIRA, 2009; FARIAS *et al.*, 2006).

No Brasil, as principais jazidas de argilas bentoníticas em operação estão localizadas no município de Boa Vista, no estado da Paraíba. No entanto, o elevado volume de extração de forma desordenada dessas jazidas por dezenas de anos ocasionou o esgotamento das variedades de boa qualidade, o que pode comprometer o abastecimento do setor petrolífero pelo mercado interno, levando a uma dependência maior de bentonitas importadas (MENEZES *et al.*, 2009a; MENEZES *et al.*, 2010). Nesse contexto, tem-se a necessidade da caracterização de novos depósitos de argilas bentoníticas.

Neste trabalho, propõe-se a caracterização de argilas provindas de novas jazidas descobertas no município de Cubati, PB, visando produzir argilas organofílicas purificadas pelo processo de hidrociclonagem, com o intuito de substituir as argilas importadas convencionais que são utilizadas como fluidos na perfuração de poços de petróleo, obtendo-se um produto nacional e de menor custo.

1.1 Objetivo geral

Estudar a purificação por hidrociclonagem de argilas bentoníticas de Cubati, PB, utilizando-se como elemento de comparação uma argila natural e uma industrializada de Boa Vista, PB, visando o desenvolvimento de argilas organofílicas purificadas a partir de um tensoativo iônico, para uso em diversas bases orgânicas e em fluidos de perfuração.

1.2 Objetivos específicos

Em termos específicos, os objetivos deste trabalho são:

- 1) caracterizar física e mineralogicamente as amostras de argilas;
- 2) desenvolver argilas organofílicas não purificadas;
- 3) purificar as argilas utilizando o processo de hidrociclonagem e caracterizá-las;
- 4) avaliar as configurações no processo de hidrociclonagem;
- 5) desenvolver argilas organofílicas purificadas;
- 6) estudar a compatibilidade dos organofilizados através do inchamento de Foster em diversas bases orgânicas;
- 7) comparar as propriedades dos fluidos de perfuração obtidos através da norma EP-1EP-00023-A da Petrobras (PETROBRAS, 2011a), e selecionar os fluidos que apresentem características reológicas adequadas para o processo de perfuração de poços de petróleo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Argilas esmectíticas

Esmectita é o nome de um grupo de alumino-silicatos de sódio, magnésio, cálcio, ferro, potássio e lítio, que inclui: montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, beidelita e volconsoita (MURRAY, 2006). A esmectita é constituída por um ou mais argilominerais esmectíticos. Minerais acessórios como quartzo, cristobalita, mica e feldspato, além de outros argilominerais como os do grupo da caulinita podem estar associados (SILVA & FERREIRA, 2008a; ARAÚJO *et al.*, 2006; SOUZA SANTOS, 1992).

Em termos tecnológicos, as argilas esmectíticas são geralmente denominadas bentonitas. As argilas bentoníticas receberam essa denominação devido à sua localização, como primeiro depósito comercial de uma argila plástica, encontrada em Fort Benton, no estado de Wyoming, EUA. Em 1897, o geólogo Knight reportou que desde 1888 William Taylor comercializava uma argila com a propriedade específica e peculiar de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de água e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações muito baixas em torno de 2%. Para esta argila foi proposta a denominação de "taylorite", sugerindo-se em seguida "bentonita", uma vez que a primeira denominação já era utilizada (SILVA & FERREIRA, 2008a; SOUZA SANTOS, 1992).

Quanto à formação geológica, Barbosa *et al.* (2012); Boylu *et al.* (2010) e Silva & Ferreira (2008a) citam que, bentonita é uma rocha constituída essencialmente por argilominerais montmoriloníticos (do grupo das esmectitas) sendo formada pela desvitrificação e subsequente alteração química de tufos ou cinzas vulcânicas, de preferência ácida, depositada sobre lagos ou rios de baixa turbulência.

Esta definição foi utilizada por estudiosos durante muito tempo, todavia, como em alguns países seus depósitos não foram originados pela decomposição de cinzas vulcânicas, é muito comum usar, na literatura, o termo "bentonita" para materiais argilosos esmectíticos, sem nenhum conhecimento quanto à origem geológica ou composição mineralógica, havendo controvérsias sobre o uso do termo

“bentonita” (GRIM & NUVEM, 1978). Entretanto, Souza Santos (1992), considera que as argilas esmectíticas, independentemente de sua origem geológica, que apresentarem propriedades tecnológicas similares às das bentonitas tradicionais, e/ou se já forem utilizadas comercialmente para essa finalidade, podem ser chamadas de bentonitas. Assim, a definição mais utilizada de bentonita é: uma argila composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, possuindo propriedades que as permitam ter usos tecnológicos análogos as bentonitas tradicionais ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade. Neste trabalho, considera-se essa última definição para argilas bentoníticas.

As argilas bentoníticas constituem uma classe de argilominerais estruturadas na forma de lamelas do tipo 2:1, formadas por uma folha central octaédrica de alumina (Al_2O_3) entre duas folhas tetraédricas de sílica (SiO_2), unidas entre si por oxigênio comuns às folhas. Nas posições tetraédricas podem ocorrer substituições isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} , nas posições octaédricas os cátions podem ser Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} e outros, isoladamente ou em combinação. No espaço entre as camadas encontram-se moléculas de água adsorvidas e os cátions trocáveis, que podem ser Ca^{2+} , Mg^{2+} e/ou Na^+ , como ilustrado na Figura 1 (ANDERSON *et al.*, 2010; AMORIM *et al.*, 2006).

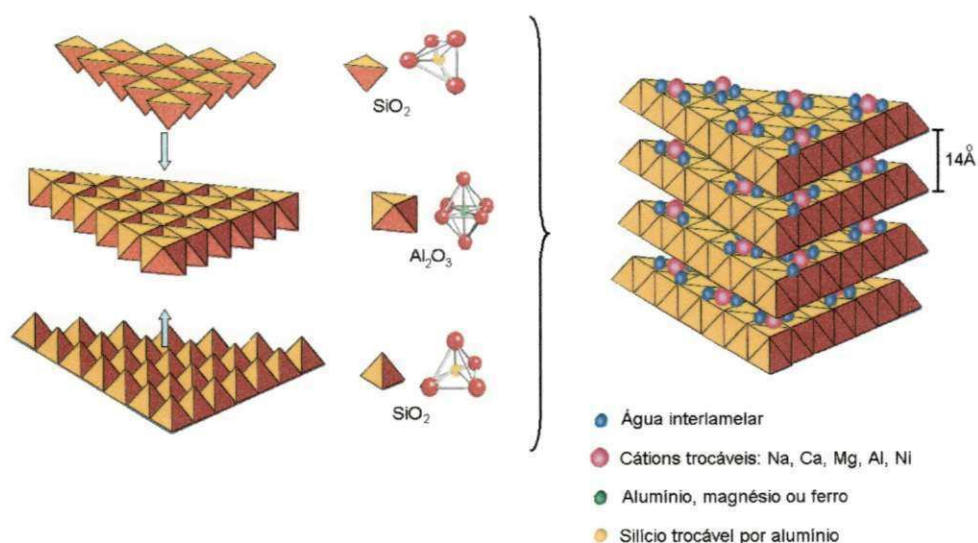


Figura 1. Estrutura da argila esmectítica (Fonte: MARTINS *et al.*, 2007)

Todas as posições octaédricas podem ser ocupadas de formas trioctaédricas (saponita, sauconita, hectorita) ou somente dois terços delas podem estar preenchidas de formas dioctaédricas (montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoita). Quaisquer que sejam os cátions, as camadas estarão desequilibradas eletricamente com uma deficiência de aproximadamente 0,66 carga positiva por célula unitária. Essa deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados fixados reversivelmente entre as camadas, podendo assim ser trocados por outros cátions (LOPES *et al.*, 2011; SILVA & FERREIRA, 2008a; GRIMSHAW, 1971). Com isso, sua principal característica, reside no fato de que as esmectitas possuem uma rede capaz de sofrer expansão, na qual todas as superfícies das camadas estão disponíveis para a hidratação e troca de cátions.

De acordo com os cátions de compensação presentes na argila, tem-se que as argilas esmectíticas (bentonitas) classificam-se em monocatiônicas (sódicas, Na⁺; cálcicas, Ca²⁺ e magnesianas, Mg²⁺); e policatiônicas, nas quais estão presentes os três cátions supracitados. As esmectitas brasileiras são normalmente policatiônicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes. A diferença no inchamento das sódicas e cálcicas decorre da força de atração entre camadas, que é maior na presença de Ca²⁺, reduzindo a quantidade de água adsorvida, e com Na⁺ há menor força, permitindo maior quantidade de água adsorvida entre as camadas, conforme a Figura 2 (AMORIM *et al.*, 2006).

As bentonitas referem-se a um tipo de argila muito utilizada na indústria, por apresentar propriedades como: (a) granulometrias muito finas; (b) elevada carga superficial; (c) alta capacidade de troca de cátions, que, segundo Souza Santos (1992), é de 80 a 150meq/100g, sendo superior aos demais argilominerais que geralmente não ultrapassa 40meq/100g; (d) elevada área específica (área da superfície externa das partículas); (e) propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas; (f) inchamento quando em presença de água; e (g) resistência à temperatura e a solventes. Por essas e outras características reológicas especiais, são usadas como lama de soldagem e produção de petróleo (PAZ *et al.*, 2011; SILVA & FERREIRA, 2008a; FERREIRA, 2009; SILVA *et al.*, 2007).

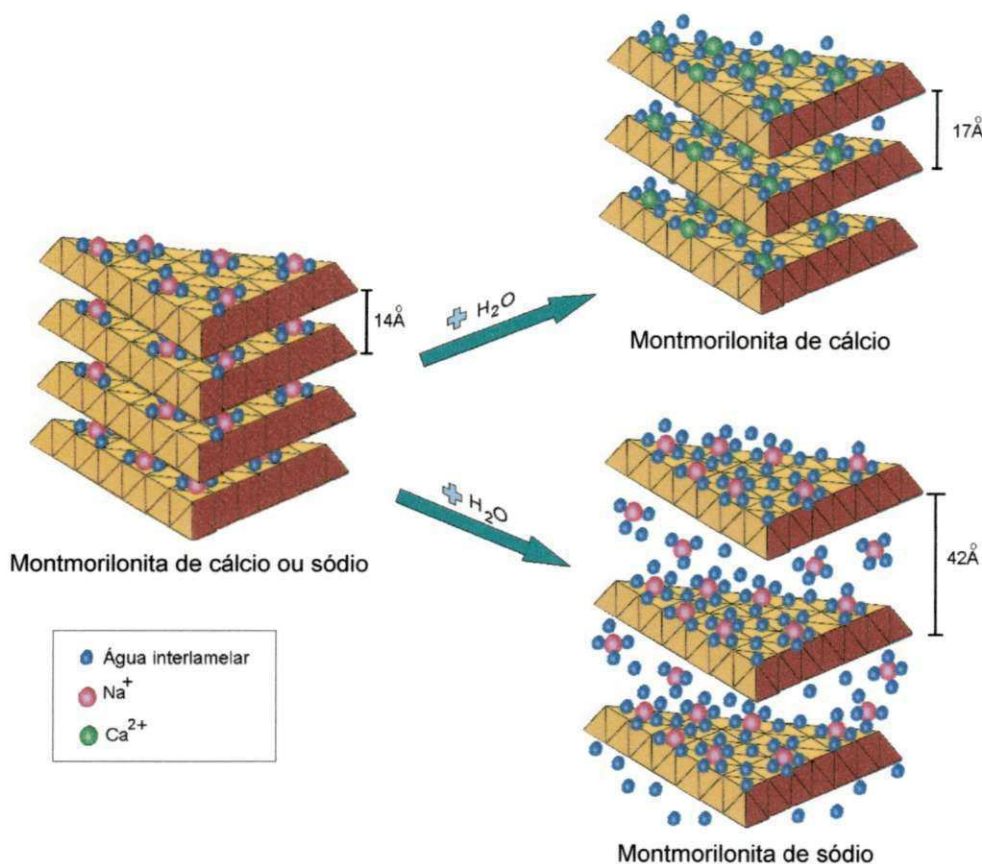


Figura 2. Representação esquemática da hidratação de uma argila bentonítica sódica e cálcica (Adaptado de MARTINS, 2009)

Atualmente, o mercado de bentonita está muito concentrado nos EUA, sendo considerado o maior produtor de bentonitas do mundo, e o Brasil figura entre os dez principais produtores mundiais, explorando depósitos relativamente pequenos, sendo que os mais importantes estão localizados no Nordeste, no município de Boa Vista, PB, representando mais de 80% da produção nacional. As bentonitas da Paraíba foram descobertas no início da década de 60 e logo depois teve início o processo de industrialização e o Brasil passou, pouco a pouco, a produzir bentonitas nas formas sódica e cálcica, atendendo assim as exigências do mercado interno (DNPM, 2009). Segundo um levantamento dos últimos dados divulgados pelo Departamento Nacional de Produção Mineral referente a 2012, a produção de bentonita bruta no Brasil em 2011 teve um aumento de 6,5% em relação a 2010, alcançando um nível de produção de 566.267t. A quantidade de argila bruta teve a seguinte distribuição geográfica: Paraíba (80,21%), a Bahia (15,37%), São Paulo

(4,17%) e Paraná (0,25%). Pode-se verificar que as maiores jazidas de argilas bentoníticas encontradas no Brasil, estão localizadas na Paraíba (DNPM, 2012).

A bentonita que ocorre na Paraíba é encontrada numa variedade de cores que levou à denominação dos tipos conhecidos localmente como Chocolate, Bofe e Verde Lodo. Normalmente, ocorre interestratificação entre membros da família das esmectitas e outros filossilicatos (ilita, clorita e, eventualmente, caulinita). Variedades estas que tornaram alvo de estudos por diversos pesquisadores na literatura, tais como: Leal *et al.* (2013); Barbosa *et al.* (2012); Sousa *et al.* (2011); Ferreira (2009); Campos (2007); dentre outros.

Segundo estudos detalhados de geologia, mineralogia e química por Gopinath *et al.* (1981), verificou-se que as bentonitas de Boa Vista, PB, resultam da alteração dos materiais piroclásticos de natureza turfo e lapilli provenientes do vulcanismo local. Decorridos 40 anos de exploração das jazidas bentoníticas do município de Boa Vista, PB, que são as mais importantes do país, alguns tipos já estão exaurindo, como a argila Chocolate, de boas propriedades tecnológicas. Dessa forma, os novos depósitos descobertos, como os do município de Cubati e Pedra Lavrada, PB, devem ser estudados para determinar seus potenciais tecnológicos e com isso poder dispor de possíveis acréscimos ou substitutos àqueles antes existentes e assim diminuir a importação. A localização dos municípios de Boa Vista e Cubati, estão contidos na Figura 3, na qual as argilas utilizadas no presente trabalho foram providas dos mesmos.



Figura 3. Localização dos municípios de Boa Vista e Cubati, PB

As argilas bentoníticas estão incluídas na classe dos minerais de maior interesse industrial, possuindo um vasto campo de aplicação. As principais utilizações de dispersões de bentonitas podem ser divididas em três categorias. Na primeira, estão incluídas as aplicações que apresentam maior consumo de bentonita, tais como: (a) componente de fluidos utilizados para perfuração de poços de petróleo e de água; (b) aglomerante de areias de moldagem usadas em fundição; (c) materiais de vedação em engenharia civil, (d) pelletização de minério de ferro. Na segunda, estão incluídas as aplicações com menor consumo de bentonita, tais como: (e) descoloramento de óleos e clarificação de bebidas; (f) impermeabilizante de solos; (g) absorvente sanitário para animais de estimação; (h) na indústria farmacêutica e de cosmético; (i) agente plastificante para produtos cerâmicos; (j) composição de cimento, (k) em cargas de borrachas, tintas, vernizes, adesivos (em materiais asfálticos e látex), (l) como cargas e (m) purificação de águas. Na terceira, estão incluídas as novas tendências tecnológicas: (n) produção de argilas organofílicas visando sua incorporação em matrizes orgânicas para obtenção de nanocompósitos poliméricos; (o) engenharia de nanopartículas e (p) heteroestruturas porosas; entre outros (SILVA *et al.*, 2013; PAZ *et al.*, 2011; MENEZES *et al.*, 2010; MENEZES *et al.*, 2009b; SILVA & FERREIRA, 2008a; PAIVA *et al.*, 2008b; MAHTO & SHARMA, 2004; COELHO *et al.*, 2007; GOPINATH *et al.*, 2003).

Desta forma, as argilas bentoníticas apresentam um elevado número de usos industriais com relação aos outros tipos de argilas industriais, sendo um material extremamente versátil e de perfil adequado para obtenção de produtos ou insumos de elevado valor agregado. Isso deve-se às propriedades citadas anteriormente aliadas às suas características estruturais de facilidade de intercalação de vários compostos orgânicos e possibilitando a obtenção de uma nova classe especial de argilas, denominadas de organofílicas (SILVA & FERREIRA, 2008a; 2008b).

2.2 Purificação de argilas

De acordo com Leite (2011), devido à sua natureza e forma de obtenção no seu estado natural, um dos grandes problemas associados com o uso de argilas

bentoníticas é a contaminação por matéria orgânica como impureza intrínseca e por minerais acessórios (impurezas não argilosas) como: quartzo, feldspato, gipsita, albita, halita, calcita, pirita, carbonatos de sódio e outros. Elevados teores de contaminação influenciam as propriedades tecnológicas dessas esmectitas. Além disso, considerando que as esmectitas têm um tamanho de partícula muito pequeno, mas, em seu estado natural as partículas encontram-se agregadas, o mineral necessita ser desagregado por métodos mecânicos ou hidrodinâmicos.

O processo de purificação é normalmente efetuado para eliminar as frações não argilosas, que geralmente são sais e minerais insolúveis, de forma a concentrar apenas a fração argilosa que possuem propriedades reológicas bem mais estáveis e controláveis. Os fluidos de perfuração, por exemplo, geralmente são muito sensíveis à presença de elementos contaminantes, geralmente sais inorgânicos, sendo a viscosidade plástica a propriedade reológica mais afetada. Estes elementos, muitas vezes, fazem parte da composição das argilas, e podem contaminar os fluidos antes de seu contato com a perfuração (SINGH *et al.*, 1992).

Dessa forma, a purificação vem sendo empregado em bentonitas como uma etapa necessária e de grande importância para garantir reprodutibilidade nos resultados e, assim poder ser usada com sucesso na preparação de diversos usos industriais (LEITE, 2011).

Para o caso dos nanocompósitos poliméricos, os elementos contaminantes podem afetar a intercalação das moléculas de polímero nas camadas de argila organofílica, podem permanecer na forma de aglomerados na matriz polimérica, causando perda de propriedades mecânicas, bem como ativar a degradação da matriz polimérica por possuírem elementos como ferro, entre outros (ZANINI *et al.*, 2008).

Vários estudos vêm sendo realizados com objetivo de desenvolver metodologias para purificação das argilas bentoníticas. Um método de purificação proposto como sendo capaz de seletivamente retirar o ferro, o que é desejável para a produção de nanocompósitos poliméricos, sem modificar a estrutura do argilomineral, é o método CBD (ditionito-citrato-bicarbonato) apresentado por Mehra & Jackson (1960). Contudo, foram detectadas algumas alterações na estrutura do argilomineral com o uso deste método (LEITE *et al.*, 2000).

Outra técnica de purificação de argilas está baseada nas diferentes densidades dos minerais. Esta técnica consiste em permitir a sua flutuação de soluções ou solventes com densidades superiores à de uma esmectita. Foram propostos alguns solventes orgânicos tais como tetrabrometo de etano ou bromofórmio. O uso destes mostrou-se impróprio, já que estes não só foram absorvidos pelas esmectitas, como também são de difícil eliminação e são carcinogênicos. Uma solução encontrada foi o uso de solução aquosa de lítio meta-tungstenato, que pode atingir densidades de até 3,4 g/ml. Todavia, esta técnica de purificação não é viável comercialmente devido ao seu custo elevado (TOTTEN *et al.*, 2002).

Existe ainda uma patente da AMCOL ("American Colloid Corporation") que propõe o uso de argilas com 90% de suas partículas com diâmetro de 200µm. A argila seca é misturada com água em um blunger (misturador de argila com água), onde se separam as impurezas grossas por sedimentação na qual são retirados os detritos por um funil ao fundo do tanque. O restante da barbotina transportado por uma bomba para um tanque de alimentação de diversos hidrociclones que eliminam impurezas com diâmetro superior a 50µm. A mistura purificada contendo de 3 a 70% de argila é alimentada para uma coluna de troca de cátions, para substituição dos cátions Ca^{2+} por Na^{+} . Nesta fase, mais de 90% do volume das partículas têm diâmetro inferior a 40µm, com tamanho médio de partícula de menor que 7µm. Após a troca de cátions é obtida argila sódica com pureza de 95% de montmorilonita sódica. Posteriormente esta argila é centrifugada e seca em spray-dryer (secagem por aspersão). Sendo esta, uma técnica bastante complexa.

Rodrigues *et al.* (2007), estudaram em sua pesquisa, a purificação de bentonita para remoção de matéria orgânica através da adição do peróxido de hidrogênio (água oxigenada) em uma dispersão de uma dispersão de bentonita natural em uma solução tampão de pH cinco. A utilização desta técnica tem mostrado eficiência. Estas impurezas possuem etiologias diversas e configuram uma contaminação que pode prejudicar ou impedir capacidade de troca de cátions da argila, podendo afetar o processo de organofilização em menor ou maior grau. A interferência poderá ser feita por cobertura das áreas ativas (coloides) e/ou por reversão ou neutralização das cargas.

O processo de sedimentação seletiva é outra técnica para purificação de argilas, desenvolvida por Ferreira *et al.* (2008), na qual consiste em separar, a fração argila, que permanece em suspensão, da fração não argilosa, que sedimenta, juntamente com partículas argilosas não dispersas, sendo notáveis as melhorias reológicas. Esta técnica apresenta baixo custo, porém necessita de um elevado tempo para sua correta execução.

Zanini *et al.* (2008) estudaram sobre formas de seleção, purificação por elutriação, baseado na lei de Stokes, e organofilização de argilas bentonitas visando sua aplicação em nanocompósitos poliméricos. Este processo consiste em separar partículas mais finas e mais leves das mais grossas e pesadas em uma mistura, por meio de uma corrente ascendente de um fluido, de modo que as partículas mais leves são arrastadas no sentido do fluxo.

Martins (2009) realizou uma pesquisa com duas argilas do município de Boa Vista, PB, utilizando um hidrociclone para a purificação dessas argilas naturais em escala piloto. Os resultados mostraram que o sistema de purificação pelo hidrociclone se mostrou eficaz para retirada das frações grosseiras, principalmente superior à faixa limite de separação do equipamento.

Boylu *et al.* (2010), realizaram um estudo com bentonitas sódicas, coletadas na região da Turquia, que foram submetidos a uma série de testes de hidrociclone de estágios múltiplos para avaliar as eficiências de separação e produzir bentonitas purificadas para uma grande variedade de utilização, o autor concluiu que o melhoramento do tratamento consiste de duas hidroclonagens a primeira com um diâmetro maior do vórtex (14,3mm), seguido pela menor (8,0mm), obtendo produtos de qualidade desejadas.

Farghaly *et al.* (2010) e Golyk *et al.* (2011) relataram que a eficiência da classificação do hidrociclone é limitada por finos, os quais são descarregados em conjunto com a água no *underflow*. O processo é estabilizado por injeção de água controlada, no ponto mais baixo possível, na extremidade do bico de ápex, sendo aplicado ao processamento de caulim para a redução das perdas de finos no *underflow*. Uma recuperação de aproximadamente 50% do caulim no rejeito (*underflow*) foi obtida pela injeção de água na separação por hidrociclagem. No entanto, a injeção de água no ápex é sensível a variações na alimentação. Contudo,

em ambos os artigos, os pesquisadores não trabalharam com alteração das configurações do hidrociclone.

2.2.1 Purificação de argilas por hidrociclonagem

A primeira patente do hidrociclone foi datada em 1891 por Betney, quando eram empregados primeiramente na remoção de areia de águas, os hidrociclones permaneceram com o uso pouco difuso durante algumas décadas, ficando restrito apenas a algumas atividades. Sua utilização industrial só teve início somente a partir de 1940, após a Segunda Guerra Mundial quando os hidrociclones começaram a ser empregados nas indústrias de extração e processamento de minérios. Desde então, milhares de hidrociclones foram instalados e hoje esses equipamentos são considerados padrões em muitas empresas (SOCCOL *et al.*, 2007).

O princípio de separação dos hidrociclones é o mesmo das centrífugas, ou seja, por sedimentação centrífuga, na qual as partículas em suspensão são submetidas a um campo centrífugo que provoca a separação do fluido. Entretanto, Cruz *et al.* (2011) relatam que, contrariamente às centrífugas, os hidrociclones não possuem partes móveis, requerendo baixo custo de instalação e manutenção, e simplicidade de operação. Ademais, apresenta alta remoção de sólidos; corte granulométrico variável; equipamento revestido possibilitando maior vida útil; versátil e de capacidade elevada.

Golyk *et al.* (2011) relatam que o princípio físico da hidrociclone inclui duas desvantagens: (1) variando as condições de alimentação que conduzem a variações consideráveis em tamanho de corte e separação nitidez e (2) a eficiência da classificação é limitada pelos finos, os quais são descarregados em conjunto com a água no underflow. Entretanto, outra desvantagem não destacada pelo autor é o elevado custo no processo de secagem da dispersão.

Estes equipamentos podem representar uma ferramenta bastante eficiente e seu processo de custo acessível para a purificação de argilas naturais em escala piloto e industrial, separando-se as frações mais grosseiras, relativas à presença principalmente de minerais acessórios, das frações mais finas, constituídas pelo argilomineral. Originalmente, os hidrociclones foram desenhados para promover a

separação de sólido-líquido (CASTILHO & MEDRONHO, 2000), porém hoje eles são usados para a separação sólido-sólido, líquido-líquido e gás-líquido (SOCCOL *et al.*, 2007). O hidrociclone consiste de uma parte cilíndrica, ligada a uma parte cônica. A parte cilíndrica possui uma entrada tangencial por onde a suspensão é alimentada. A parte superior do hidrociclone apresenta um tubo, denominado de vórtex, para a saída da suspensão diluída (*overflow*), dotada de partículas finas. Já a parte cônica possui um orifício inferior, denominada de ápex, pelo qual é direcionada a suspensão concentrada (*underflow*), constituída de partículas maiores (SVAROVSKI, 2000).

Seu princípio de funcionamento deve-se à alimentação tangencial, sob pressão, de uma suspensão sólido-líquido na região cilíndrica do equipamento, e devido à força centrífuga e ao formato do equipamento, tem-se a formação de um vórtex, fazendo com que as partículas maiores e mais densas sejam projetadas contra a parede do hidrociclone, realizando um movimento em espiral descendente e sendo então arrastadas até a saída inferior do mesmo, (*underflow*). Por sua vez, as partículas de menores tamanhos e densidades tendem a ser arrastadas para o centro do equipamento, seguindo uma trajetória em espiral ascendente e saindo por um orifício superior (*overflow*), Figura 4 (SVAROVSKY, 2000).

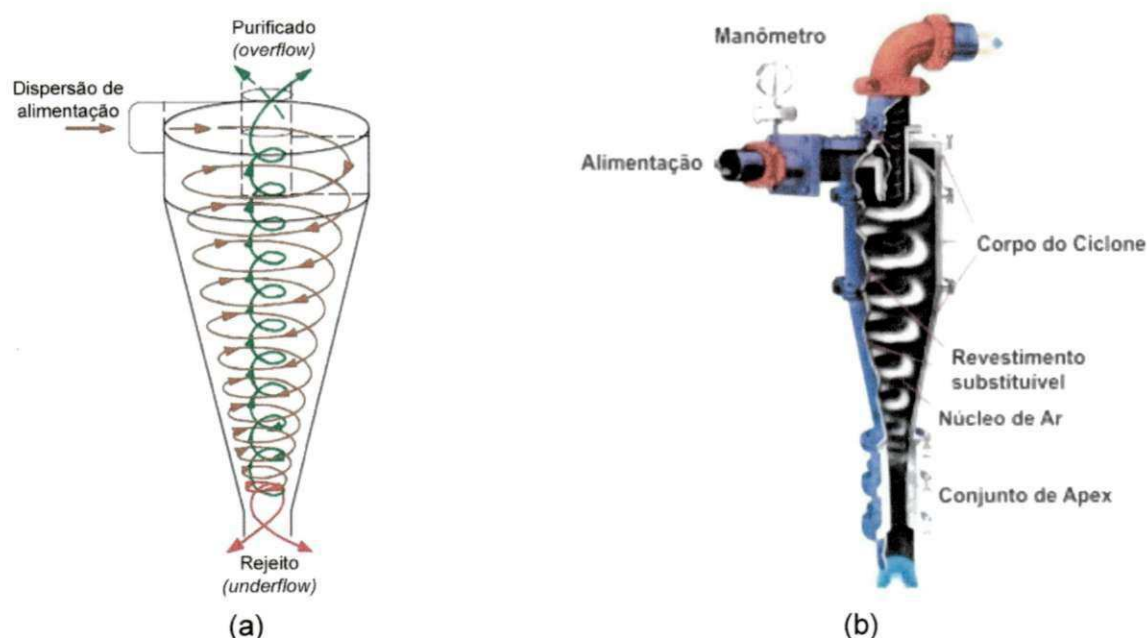


Figura 4. Esquema típico do fluxo no interior de um hidrociclone (Fonte: BERGSTROM & VOMHOFF, 2007) (a), e seu detalhamento (Fonte: www.vlc.ind.br/hidrociclones) (b)

O hidrociclone é um equipamento pequeno, seu comprimento total não supera 150cm podendo chegar a 10cm ou menos. As vazões do *underflow* e *overflow* são obtidas pelo diâmetro dos mesmos e pela pressão em que o equipamento é submetido para operar. Todo hidrociclone opera em conjunto com uma bomba centrífuga que é responsável por manter essa "pressão de trabalho" do mesmo. Segundo Svarovsky (2000), os hidrociclones apresentam normalmente diâmetros da parte cilíndrica variando de 1 a 250cm, operando com vazão de alimentação que variam de 0,1 a 7200m³/h e queda de pressão de 30 a 600kPa.

Apesar da simplicidade, a descrição e previsão da separação sólido-líquido no hidrociclone, este equipamento possui uma alta complexidade do ponto de vista matemático. De acordo com essa realidade, grande parte dos trabalhos científicos com hidrociclones recorre a recursos fundamentados num cunho mais experimental do que teórico.

As principais aplicações do hidrociclone são: na indústria papelreira sendo utilizado para remoção de areias; na perfuração de poços de petróleo pode ser usado para separar fragmentos de rocha na lama de perfuração; no beneficiamento de minérios é usado na classificação e separação das partículas; no tratamento de rejeitos e para recuperação e purificação de líquidos. Outrossim, esta técnica é largamente utilizada no beneficiamento de caulins para usos mais nobres tais como, cobertura de papéis e usos farmacêuticos.

Os hidrociclones utilizados em escala piloto permitem modificações de alguns parâmetros, um deles é o diâmetro de corte que é determinado pelas dimensões do hidrociclone. O diâmetro de corte é um diâmetro de partícula que, de certa forma, representa o potencial de separação do hidrociclone sendo que, quanto menor este diâmetro, melhor projetado foi o hidrociclone. A classificação em granulometrias finas requer a utilização de hidrociclones com pequenos diâmetros, ou seja, quanto maior o diâmetro do hidrociclone, maior será o diâmetro de corte granulométrico da classificação, porque esses equipamentos proporcionam menor aceleração às partículas, isto é, a força de aceleração é inversamente proporcional ao diâmetro do hidrociclone (SAMPAIO *et al.*, 2007).

Para o ápex, dependendo do seu diâmetro tem-se três formas diferentes na descarga do produto no *underflow* em função da concentração do *underflow* 1)

Descarga em cordão: para alta concentração no *underflow* algumas partículas já classificadas no interior do hidrociclone retornam ao *overflow* afetando a performance da separação. Este tipo de descarga ocorre quando temos um ápex com diâmetro pequeno. 2) Descarga em spray: conhecido como descarga tipo guarda chuva. O *underflow* é muito diluído e parte das partículas finas é arrastada com a água de diluição prejudicando a classificação. Esse tipo de descarga ocorre quando temos um ápex com diâmetro muito grande. 3) Descarga em cone: situação em que o ápex está com diâmetro intermediário e o produto sai com concentração média. As três situações estão esquematizadas na Figura 5. O tipo de descarga ideal é aquela que atenda às necessidades do processo específico e deve ser avaliado caso a caso. O tipo de descarga mais utilizado é a descarga em cone, sendo esta a posição adequada à classificação perfeita.

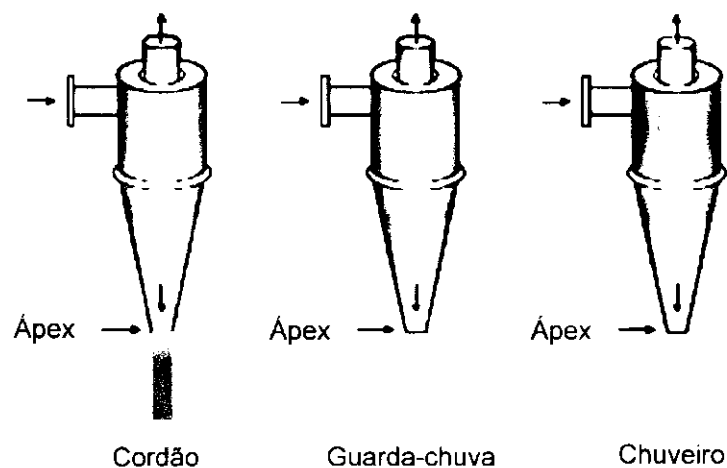


Figura 5. Diagramas ilustrativos de três formas de descarga do *underflow* do hidrociclone
(Fonte: SAMPAIO *et al.*, 2007)

De acordo com Sampaio *et al.* (2007), outro parâmetro importante que deve-se tomar cuidado, é com o aumento da pressão na alimentação do hidrociclone, pois este provoca um acréscimo na capacidade (kg/h) do hidrociclone, que implicará no aumento da velocidade tangencial e, por consequência, estende o mesmo efeito à velocidade angular. O resultado é um campo centrífugo com maior intensidade. Portanto, um maior valor à pressão de alimentação significa oferecer maior chance de decantação centrífuga às partículas menores, diminuindo o diâmetro de corte.

2.3 Argilas organofílicas

A modificação superficial de argilas é uma área que vem recebendo bastante atenção, pois permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações.

As argilas esmectíticas, quando dispersas em meio aquoso podem tornar-se organofílicas com a adição de tensoativos, com pelo menos 12 átomos de carbono em sua cadeia. O tensoativo é adicionado a uma dispersão aquosa de bentonita altamente delaminada, ou seja, suas camadas devem estar totalmente separadas facilitando a introdução de compostos orgânicos. Por essa razão, a argila deve possuir uma elevada capacidade de expandir em presença de dispersantes e facilidade de troca de cátions, sendo as bentonitas mais indicadas para as reações de troca com os tensoativos (LEE & TIWARI, 2012; SOUSA *et al.*, 2011; FERREIRA *et al.*, 2006). A síntese de argilas organofílicas, para os tensoativos iônicos, é baseada na técnica de troca de íons.

Ao adicionarem-se esses tensoativos às dispersões aquosas de argilas esmectíticas, os cátions do grupo polar do tensoativo substituem os cátions presentes na estrutura do argilomineral, que são facilmente trocáveis. Assim, os cátions do tensoativo se acomodam entre as camadas 2:1 do argilomineral, tornando-a organofílica, vide Figura 6 (SILVA & FERREIRA, 2008b; MARTINS *et al.*, 2007; VALENZUELA DÍAZ, 1994).

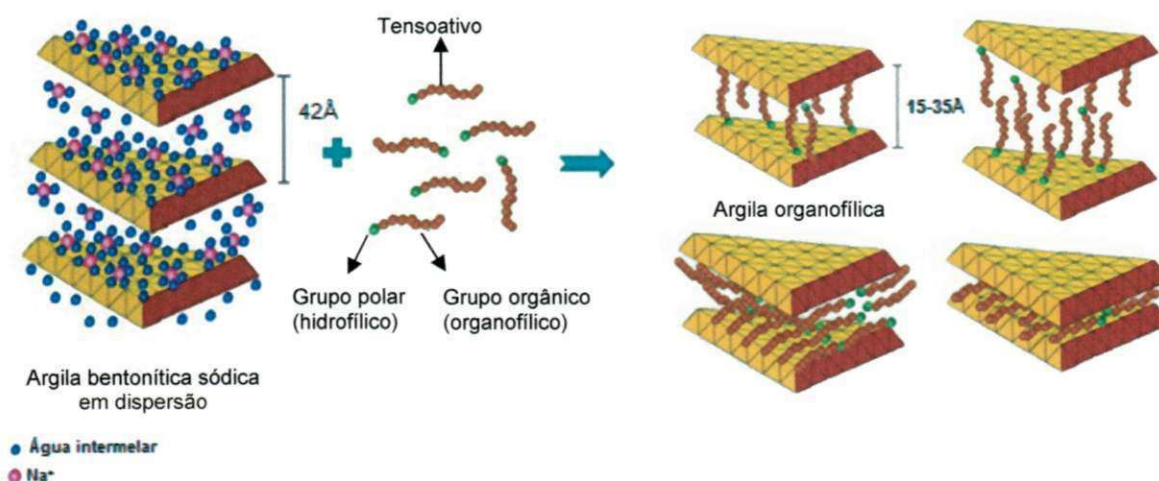


Figura 6. Representação esquemática do processo de organofiliação (Fonte: Adaptado de MARTINS *et al.*, 2007)

Após o processo de organofilização, a inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d_{001} da argila esmectítica, havendo modificação das propriedades da superfície das camadas de argila, que são naturalmente hidrofílicas tornando-se hidrofóbicas pela intercalação e recobrimento das moléculas orgânicas dos tensoativos expandindo e aumentando o espaço basal entre camadas. Uma vez tratadas, somente podem ser dispersas em meios orgânicos, não interagindo com água (FERREIRA, 2009; SOUZA SANTOS, 1992).

Souza Santos (1992) ressalta que a preferência quanto ao uso das argilas bentoníticas na síntese de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais; isso faz com que as reações de intercalação sejam rápidas e que as reações governadas por troca de cátions e adsorção sejam 100% completas.

Segundo Lopes *et al.* (2011), Delbem *et al.* (2010) e Lagaly (1986), a maior parte das argilas organofílicas usadas no Brasil são importadas, apresentando um grande número de aplicações nas diversas áreas tecnológicas devido às suas características peculiares. São amplamente utilizadas nas indústrias como (a) componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo; (b) nas indústrias de fundição de metais; (c) lubrificantes; (d) tintas, adesivos e cosméticos; (e) no controle do meio-ambiente; (f) como material de filtro para purificação de água e (g) adsorventes na prevenção da poluição e recuperação ambiental. Nóbrega *et al.* (2011), Paiva *et al.* (2008a) e Silva & Ferreira (2008b), relatam que recentemente as argilas organofílicas vêm ganhando notoriedade por estarem sendo utilizadas na obtenção de nanocompósitos bentonitas/polímeros, um novo tipo de material com amplo potencial de uso, principalmente nas industriais automotivas e de embalagens visando promover mudanças nas propriedades mecânicas, físicas e químicas de matrizes poliméricas.

No entanto, Ferreira (2009) frisa que, em algumas aplicações as argilas organofilizadas podem não apresentar as propriedades desejadas em virtude de alguns fatores: como a escolha inadequada do tensoativo utilizado, que necessita ser compatível com o meio dispersor; a inadequada reação de organofilização e a presença de grande quantidade de elementos contaminantes na argila. Os contaminantes não só dificultam a reação de organofilização como também influenciam maleficamente os fluidos de perfuração base água, reduzindo suas

propriedades a níveis abaixo dos normatizados. Então, o tipo de bentonita, tensoativo e processo de obtenção da argila organofílica irão definir o grau de compatibilidade (argila - meios orgânicos) nos fluidos de perfuração não aquosos.

Após ser devidamente seca, e moída até uma granulometria adequada, esse argilomineral poderá passar a apresentar elevados inchamentos em líquidos orgânicos específicos e a constituir dispersões viscosas e tixotrópicas e formarem géis em soluções orgânicas (VALENZUELA DÍAZ, 1994). O ensaio de grande utilidade para determinar o grau de compatibilidade das argilas organofílicas com os meios dispersantes é o inchamento de Foster (FOSTER, 1953). Esta técnica é muito utilizada para verificar a possibilidade de uso das esmectitas sódicas em fluidos de perfuração base água e/ou óleo. Uma variante deste ensaio foi utilizada por Valenzuela Díaz (1994), para verificar a adequabilidade de argilas esmectíticas organofílicas em meios diversos orgânicos, e adaptada por Ferreira (2009), na qual verificou a compatibilidade das esmectitas organofílicas para fluidos de perfuração base óleo, utilizando como os meios orgânicos dispersantes: o éster, óleo diesel e parafina.

2.4 Tensoativos

Naveau *et al.* (2011), relatam que, desde os anos 40, tem sido estudada a modificação da superfície de minerais 2:1, como exemplo, montmorilonita de sódio, por compostos orgânicos, sendo estes chamadas organo-montmorillonitas e bentonas que são encontrados em uma ampla variedade de aplicações industriais e científicas que vão desde agentes reológicos de controle em tintas, graxas e tintas para o tratamento de fluxos de resíduos contaminados.

Os tensoativos são substâncias que são fortemente adsorvidas em uma superfície ou interface, devido às suas estruturas moleculares, atuando como agentes modificadores da tensão superficial, sendo classificados como: iônicos, não iônicos e anfóteros (OLIVEIRA & MEI, 2009), os dois últimos têm seu comportamento definido pelo pH do meio e não serão considerados neste trabalho.

O tensoativo iônico é geralmente constituído por moléculas grandes contendo uma parte apolar que é referida como parte “hidrofóbica” (cauda), e uma parte polar

(ou iônica) referida como “hidrofílica” (cabeça). Os tensoativos iônicos podem apresentar um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácidos graxos) que estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula. Eles constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, cujos usos incluem a fabricação de colóides organofílicos ou argilas organofílicas (SOUZA SANTOS, 1992; FERREIRA, 2009).

Em geral, um tensoativo iônico possui a fórmula $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em princípio, X pode ser N, P, S, As, Te, Sb, Bi e os halogênios (MANIASSO, 2001). Os principais representantes desta classe são os sais quaternários de amônio. Esses sais representam o estado final na aquilação do nitrogênio das aminas, onde quatro grupos orgânicos se encontram covalentemente ligados ao átomo de nitrogênio e a carga positiva deste átomo é neutralizada por um anion, geralmente um halogênio, conforme ilustrado na Figura 7.

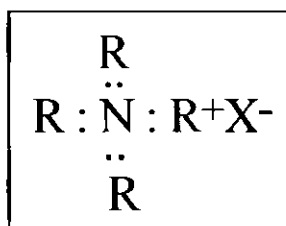


Figura 7. Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, R = Radical orgânico, X = halogênio (Fonte: PAIVA *et al.*, 2008b)

Os tensoativos não iônicos também possuem cadeias longas de hidrocarbonetos com terminais específicos planejados de forma a interagir com o meio ou com superfícies de forma adequada. Todos os fenômenos relativos à ação dos tensoativos não iônicos são governados pelos fenômenos de adsorção. Estes fenômenos tornam os tensoativos não iônicos adequados para interação com argilas quando da obtenção de argilas organofílicas (SHEN, 2000). Estes apresentam uma marcante propriedade que é extremamente útil quando do uso de organofilizados em temperaturas mais elevadas e isto se deve a sua melhor estabilidade térmica, no nosso caso específico, os organofilizados com tensoativos não iônicos são mais

adequados para perfurações em maior profundidade pela sua maior estabilidade térmica. O uso destes organofilizados também apresenta-se vantajoso quando de sua incorporação em matrizes poliméricas onde as temperaturas de processamento geralmente ultrapassam 220°C.

O uso de tensoativos não iônicos vem paulatinamente substituindo os tradicionais tensoativos iônicos, em virtude de seu elevado potencial de degradabilidade ambiental e sua melhor resistência a degradação térmica (FERREIRA, 2009; CAENN & CHILLINGAR, 1996). De acordo com a literatura, nos tensoativos iônicos há substituição do íon Na^+ na estrutura do argilomineral (SOUZA SANTOS, 1992; VALENZUELA DÍAZ, 1992), enquanto que no caso dos tensoativos não iônicos, mecanismo de organofilização é baseado em fenômenos de adsorção, não havendo a necessidade da prévia transformação da argila esmectítica policatiônica em sódica, podendo-se, portanto, proceder no processo de organofilização com as argilas policatiônicas (SHEN, 2000, 2001, 2005).

Entretanto, Ferreira (2009) investigou que, a adição do carbonato de sódio para transformar a argila naturalmente policatiônica em sódica, não teve influência durante o processo de organofilização, já que o aumento da viscosidade, provocado pelo defloculante, não trouxe nenhuma melhoria, ficando evidente que o tensoativo iônico, foi capaz de efetuar troca com qualquer cátion presente. A partir dessa conclusão, não foi utilizado defloculante nas argilas policatiônicas no escopo deste trabalho.

2.5 Fluidos de perfuração

Nascimento *et al.* (2010) relatam que, os fluidos de perfuração, comumente chamados de lamas de perfuração, são definidos geralmente como composições frequentemente líquidas, sendo utilizados para auxiliar a operação de escavação de poços. Estes devem apresentar características químicas e físicas satisfatórias para suportar os esforços na operação de perfuração.

Segundo a *American Petroleum Institute* (API), fluido de perfuração é definido como um fluido de circulação usado em perfurações rotativas para desempenhar as funções requeridas durante a operação de perfuração. A partir dessa definição, é

impossível a perfuração rotativa sem um fluido de circulação, tornando-o um dos elementos mais importantes na operação de perfuração (LUMMUS & AZAR, 1986).

O processo de perfuração de poços de petróleo pode ser realizado tanto em ambientes *onshore* (perfuração na terra), quanto em ambientes *offshore* (perfuração no mar). A Figura 8 mostra a representação esquemática do ciclo do fluido de perfuração.

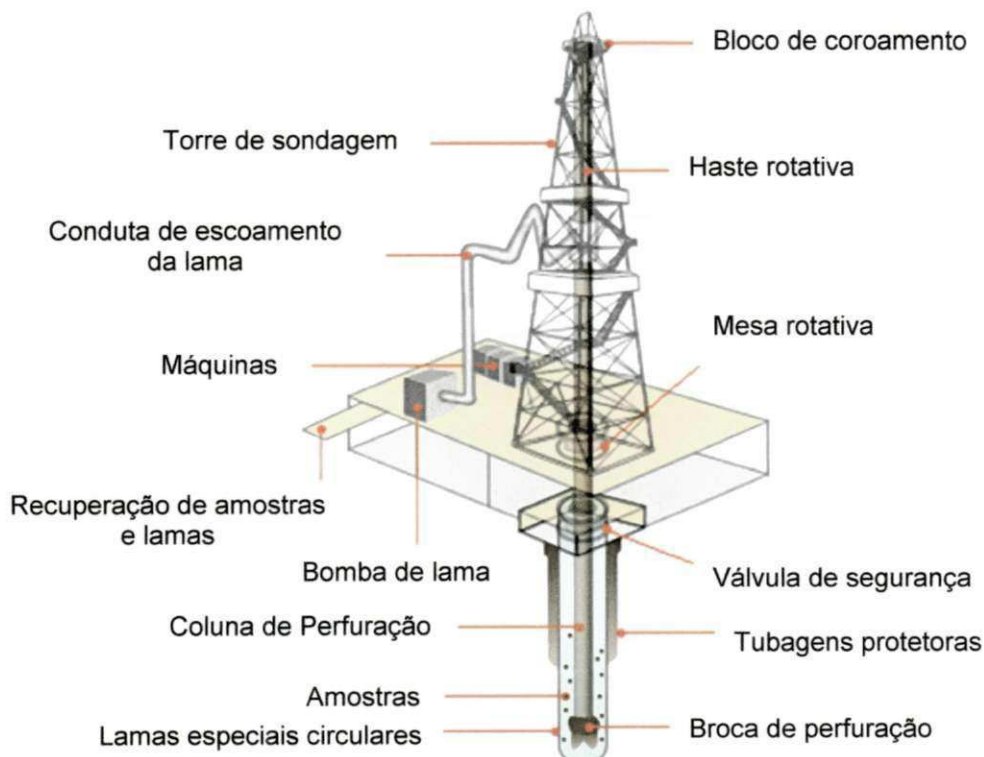


Figura 8. Representação esquemática de perfuração de um poço (Fonte: www.galpenenergia.com)

De acordo com Bertagnolli & Silva (2012), os fluidos de perfuração são constituídos por uma fase predominante, também chamada de contínua, podendo ser líquida (água ou óleo) ou gasosa; a partir desta fase predominante, temos a incorporação de outros elementos (sólidos, líquidos ou gasosos) para conferir às lamas as especificações adequadas. Sendo assim, as lamas são misturas complexas de sólidos, líquidos e gases. Dessa forma, sua classificação se dá de acordo com o seu constituinte principal, podendo ser base gás, água, óleo e sintéticos.

Fluidos à base de gás: são constituídos de um fluxo de ar ou gás natural injetado no poço a alta velocidade. Este tipo de fluido é pouco utilizado, recomendando-se seu uso para situações de zonas com grandes perdas de circulação e formações produtoras com pressão muito baixa, sendo basicamente empregado nas perfurações terrestres (DARLEY & GRAY, 1988; LUMMUS & AZAR, 1986).

Fluidos à base de água (Water-Based Fluids - WBF): também conhecidos como aquosos, são aqueles cuja fase contínua é constituída por água. Nesse tipo de fluido, a água tem como principal função no sistema prover o meio para a dispersão dos materiais coloidais. Os fluidos à base de água e argilas bentoníticas são os mais utilizados na maioria das perfurações em todo o mundo por serem considerados ecologicamente seguros, ao contrário, por exemplo, de fluidos à base de óleo. Esses últimos possuem alto poder de contaminação das formações geológicas com as quais entram em contato durante as perfurações (CAENN & CHILLINGAR, 1996; DARLEY & GRAY, 1988; LUMMUS & AZAR, 1986).

Fluidos à base de óleo (Oil-Based Fluids - OBF): sendo este tipo utilizado nesta pesquisa, é também conhecido como fluidos não aquosos, são aqueles cuja fase líquida contínua é constituída por óleo. As principais características desse fluido, é que são provenientes de hidrocarbonetos, como por exemplo, diesel, n-parafina (TRIGGIA *et al.*, 2001). Os primeiros fluidos não aquosos de alto conteúdo aromático utilizados, porém com grande ação poluente, foram os fluidos com óleo diesel obtido pelo refino do óleo cru sem controle de hidrocarbonetos, incluindo parafinas, olefinas e compostos aromáticos.

Em substituição ao óleo diesel, inicialmente por questões de toxicidade, segurança e para minimizar riscos de incêndio, estão sendo estudados os fluidos de médio conteúdo aromático, formados principalmente por ésteres desenvolvidos a partir do refino do óleo cru com processo de destilação ainda mais controlado para reduzir as concentrações totais de hidrocarbonetos aromáticos. As parafinas sintéticas são normalmente utilizadas para produção de fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. Os óleos minerais altamente processados possuem propriedades das parafinas sintéticas (MARTINS *et al.*, 2007). Fuhua *et al.* (2012), afirma que os fluidos base óleo são amplamente aplicadas no setor de exploração

durante as operações de perfuração, revestimento e cimentação de poços de petróleo, principalmente na exploração *offshore* e em poços direcionais.

Os fluidos de perfuração a base de óleo diesel, são obtidos a partir de argilas organofílicas e têm valores de viscosidade aparente normatizados pela Petrobras (PETROBRAS, 2011a), conforme a Tabela 5. Apesar das considerações sobre as vantagens na estabilidade que traz o uso do fluido de perfuração base óleo, este tipo de fluido é de uso limitado devido às consequências negativas para o meio ambiente, fazendo com que a demanda de estudos para a otimização do fluido de perfuração base água aumente por força da legislação ambiental.

Fluidos sintéticos: seu desenvolvimento é recente, datando da década de 90 o primeiro poço comercialmente perfurado com um fluido a base de éster, na costa da Noruega. Os fluidos de base sintética são produzidos por reações químicas de compostos puros e grupamentos químicos como (hidrocarbonetos sintéticos, acetais, ésteres e éteres). Esses fluidos também são chamados de SBF (Synthetic-Based Fluids) ou SBM (fluidos de perfuração à base de compostos sintéticos) e surgiram a partir da necessidade de fluidos que tivessem características semelhantes aos fluidos à base de óleo, porém, que causassem menos danos ambientais, sendo menos tóxicos e mais biodegradáveis (BERTAGNOLLI & SILVA, 2012).

Os fluidos de perfuração são indispensáveis durante as operações de perfuração, pois desempenham várias funções durante as operações de perfuração, tais como:

- resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e broca;
- limpar o fundo do poço dos detritos gerados pela broca;
- transportar os detritos de perfuração para a superfície;
- estabilizar as paredes do poço evitando seu desmoronamento;
- permitir uma adequada avaliação da formação geológica.

Os fluidos de perfuração devem ser capazes de produzir nas paredes do poço uma membrana fina e de baixa permeabilidade, chamada de reboco, para consolidar a formação geológica, garantindo a estabilidade do poço, bem como para evitar e/ou retardar a perda de filtrado, ou seja, o escoamento do fluido para o interior das formações geológicas. Essa membrana é formada pela deposição das partículas de

argila nas paredes do poço à medida que a fase líquida (água) do fluido penetra nos seus poros. A espessura dessa membrana aumenta enquanto o fluido ceder água às formações geológicas com as quais está em contato e, ao alcançar determinada espessura, tende a impermeabilizar o poço, impedindo perda de água por filtração (LUMMUS & AZAR, 1986).

As funções que os fluidos de perfuração devem desempenhar são mais facilmente alcançadas com o uso de dispersões de bentonitas. As argilas bentoníticas têm fundamental importância na composição destes fluidos, pois apresentam excelentes propriedades coloidais e tixotrópicas. Dessa forma, a bentonita proporciona uma alta capacidade de transporte, suspensão dos detritos gerados durante a operação de perfuração limpeza e estabilidade do poço (NASCIMENTO *et al.*, 2012; MENEZES *et al.*, 2010).

No Brasil, as argilas mais utilizadas no preparo de fluidos de perfuração são as argilas bentoníticas provenientes do município de Boa Vista, PB. O esgotamento supracitado das variedades de boa qualidade pode comprometer o abastecimento do setor petrolífero pelo mercado interno, levando a uma dependência maior de bentonitas importadas, com isso, estão sendo estudados novos depósitos de argilas bentonitas do município de Cubati e Pedra Lavrada, PB, a fim de suprir essa carência (MENEZES *et al.*, 2008).

Devido o crescimento da indústria do petróleo no país nos últimos anos, este assunto começou a se difundir também dentro de pesquisas acadêmicas direcionadas para esta área, tais como:

Amorim *et al.* (2004a) avaliaram os efeitos da aditivação polimérica, sua ação protetora e de recuperação em fluidos hidroargilosos contaminados com cloretos de cálcio e magnésio. Essa linha de pesquisa foi motivada pelos problemas de contaminação de fluidos frequentemente enfrentados nas plataformas de perfuração de poços de petróleo. Os autores concluíram que os diferentes comportamentos apresentados pelas dispersões, após tratamentos de proteção e recuperação, podem ser de grande utilidade para otimizar suas aplicações em fluidos de perfuração.

Farias *et al.* (2006) avaliaram a influência de aditivos dispersantes e umectante aniônicos nas viscosidades aparente e plástica, no volume de filtrado e

na espessura do reboco de fluidos de perfuração à base de água e argila bentonítica, concluindo que a ação reativa do umectante presente no Hexa T foi evidenciada por meio da redução da viscosidade aparente, da espessura do reboco e do volume de filtrado dos fluidos estudados. Esta constatação mostra a importância da utilização conjunta de agentes dispersantes e umectantes aniônicos na formulação de aditivos a serem empregados em fluidos hidroargilosos na prevenção ou solução de problemas causados pela presença de rebocos muito espessos.

Kelessidis *et al.* (2006) desenvolveram sua pesquisa com o objetivo de aplicar o modelo Herchel-Bulkey em fluidos contendo argila bentonítica e lignito como aditivo e a utilização de uma nova técnica para determinação dos parâmetros. Nessa pesquisa, mostrou-se que o modelo descreve bem os parâmetros reológicos, entretanto a determinação dos parâmetros pelos métodos padrões apresentaram valores fantasiosos, que interferem em parâmetros hidráulicos durante a perfuração. A técnica proposta apresentou resultados tão exatos quanto os obtidos pelas regressões lineares, se sobressaindo por apresentar, também, valores de limite de escoamento positivo, diferente de muitos casos no método padrão.

Tehani (2007) desenvolveu um fluido de perfuração base água para aplicação em alta pressão e alta temperatura. Para tanto, o autor estudou diferentes concentrações de aditivos em propriedades de reologia, perda de filtrado, densidade, inibição de argilas e lubrificação, concluindo que o fluido desenvolvido tem aplicação em temperaturas acima de 180°C, além de apresentar boa propriedade de inibição e lubrificação.

Campos (2007), ao realizar um estudo de composições de argilas disponíveis no município de Boa Vista, PB, visando potencializar a utilização das argilas de qualidade inferior em fluidos de perfuração de poços de petróleo, constatou que além de ser possível a obtenção de fluidos resistentes à ação de agentes de degradação, as composições das argilas poderão trazer inúmeros benefícios aos mineradores e indústria beneficiadora das argilas de Boa Vista, como também ao setor do petróleo, visto a possibilidade do uso das argilas de qualidade inferior, disponíveis em maior quantidade nas jazidas, em fluidos de perfuração de poços de petróleo.

Ferreira (2009) realizou um estudo detalhado das variáveis envolvidas, no processo de dispersão das argilas bentoníticas do município de Boa Vista, PB, e também no processo de organofilização visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. Através dos resultados obtidos, Ferreira (2009) observou que as variáveis de processo tanto envolvidas na dispersão das argilas quanto na organofilização, não tem influência nas propriedades reológicas sendo influentes também o tipo de argila e tensoativo, bem como na reologia das dispersões para uso em fluidos de perfuração.

Subsequente a essas pesquisas, Sousa (2010) avaliou, em sua tese, o 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. Os resultados mostraram 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 e que os fluidos à 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.

2.6 Análise da revisão bibliográfica

Diante do que foi visto na literatura pesquisada pode-se tomar como pontos de interesse a ser considerados na pesquisa os seguintes itens:

- as argilas bentoníticas, além de serem abundantes e de baixo custo, apresentam uma granulometria fina e elevadas áreas específicas, podem sofrer substituições isomórficas e serem expandidas em água, o que torna possível a sua organofilização;
- se faz necessário a utilização de novos depósitos de argilas, pois os de Boa Vista, PB, que representa mais de 80% da produção nacional, estão esgotando-se. Novos depósitos descobertos no município de Cubati, PB, podem diminuir essa dependência, sendo necessária a caracterização das

argilas provenientes desses depósitos para avaliar o desempenho em variadas aplicações, com destaque para fluidos de perfuração;

- argilas organofílicas por não serem comercialmente disponíveis no Brasil, têm um número bastante limitado de fabricantes no mercado mundial e apresentam custo elevado. Dessa forma, é de caráter estratégico o domínio desta tecnologia para conquistar a independência industrial deste importante setor do mercado;
- a diversidade e as propriedades das argilas são analisadas com o propósito de ampliar e aperfeiçoar o leque de aplicações sendo consequência de características específicas desses materiais;
- embora já exista uma vasta literatura que propõe o uso de diferentes argilas, com diversos procedimentos de obtenção, bem como diferentes aplicações, muitos estudos ainda podem ser feitos no sentido de buscar e classificar melhor os tipos de argilas que podem ser modificadas, assim como definir parâmetros de processamento com mais precisão. Além disso, criar novas alternativas de preparação, e estudar melhorias nas propriedades dos materiais obtidos através da comparação de diferentes compostos de modificação e metodologias de preparação em função da aplicação requerida;
- a qualidade dos fluidos é frequentemente prejudicada pelos elementos contaminantes das argilas, com isso, se faz necessário um prévio tratamento de purificação para que esses problemas sejam amenizados;
- o hidrociclone é um equipamento simples e altamente eficiente, como classificador dinâmico. Neste contexto, falta-lhe ainda uma exatidão no processo de classificação. Na realidade, há uma partição granulométrica e não um tamanho de corte definido, como desejariam todos os operadores e pesquisadores;
- existem muitas tentativas de análise e descrição das relações entre os fluxos internos dos hidrociclones, algumas delas teóricas e outras baseadas em dados experimentais de laboratório, unidades piloto e, até mesmo, resultados operacionais. A análise desses dados resultou em ferramentas úteis para o cálculo e estudo dos hidrociclones. No entanto, essas ferramentas ainda possuem suas limitações em decorrência do elevado número de variáveis,

- conhecidas ou não, as quais estão ligadas ao projeto e à operação;
- a utilização do vórtex de menor diâmetro interno (5mm), provocam também uma diminuição no diâmetro de corte de classificação e na percentagem de sólidos no *overflow*;
 - por fim, segundo Valenzuela Díaz (1994) e Ferreira (2005), com os resultados de inchamento do Foster é possível prever o comportamento reológico dos fluidos preparados em base óleo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais e os métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

3.1 Materiais

Para o desenvolvimento descrito nesta pesquisa os seguintes materiais foram utilizados:

Uma argila bentonítica industrializada, sódica, denominada de Brasgel PA, fornecida pela Empresa Bentonit União Nordeste - BUN, localizada no município de Campina Grande, PB, oriunda do município de Boa Vista, PB. Uma argila bentonítica natural, policatiônica, denominada de Chocolate, proveniente da Mina Bravo, localizada no município de Boa Vista, PB. Além disso, foram selecionadas quatro amostras de argilas bentoníticas policatiônicas, provenientes de jazidas da Fazenda Campos Novos, localizada no município de Cubati, PB, identificadas como: Cinza Superior, Cinza Inferior, Verde Superior e Verde Inferior.

Para obtenção das argilas organofílicas o tensoativo iônico utilizado foi o Praepagen WB[®] com 75% de matéria ativa. Esta escolha baseia-se nos ótimos resultados apresentados em trabalhos anteriores (FERREIRA, 2008, 2009). Informações sobre o tensoativo estão contidas na Tabela 1.

Tabela 1. Informações do tensoativo utilizado

Nome comercial	Composto químico	Estrutura molecular	Fabricante
Praepagen WB [®]	cloreto de diestearil dimetil amônio	$\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R - N - CH_3 \\ \\ R \end{array} \right]^+ Cl^-$ $R = C_{16}/C_{18}$	CLARIANT

Nos ensaios de inchamento foram utilizados: óleo diesel comercial com densidade a 25°C de 0,853g/cm³, fornecido por postos de combustíveis localizado

na cidade de Campina Grande, PB; querosene comercial (removedor de uso geral de limpeza doméstica, com densidade a 25°C de 0,80g/cm³); “Varsol” comercial (solvente para uso geral constituído por hidrocarbonetos leves, com densidade a 25°C de 0,76g/cm³); óleo de milho comestível comercial; óleo de girassol comestível comercial; óleo de soja comestível comercial; óleo de canola comestível comercial, sendo esses óleos com densidades relativas a 25°C de aproximadamente 0,92g/cm³; álcool etílico hidratado diluído (46° INPM) e álcool etílico absoluto FB (teor mínimo 99,5%), disponíveis comercialmente.

3.2 Métodos

A metodologia utilizada para o desenvolvimento desta pesquisa está resumida no fluxograma mostrado na Figura 9. As seguintes etapas foram executadas.

- Na etapa I, realiza-se o beneficiamento, caracterização e organofilização das amostras não purificadas.
- Na etapa II, realiza-se a purificação das amostras Brasgel PA e Chocolate por hidrociclonagem em todas as configurações, em seguida, a caracterização e um estudo das amostras purificadas e do rejeito, para subsequente organofilização dessas amostras purificadas.
- Na etapa III, escolhe-se a configuração mais adequada do hidrociclone para posterior purificação das amostras Cinza Superior, Cinza Inferior, Verde Superior e Verde Inferior, posteriormente, faz-se a caracterização e organofilização dessas amostras purificadas.
- Por fim, na etapa IV, o procedimento apresentado no fluxograma comum para as três etapas anteriores são: caracterização das amostras organofílicas, inchamento de Foster e preparação dos fluidos à base de óleo.

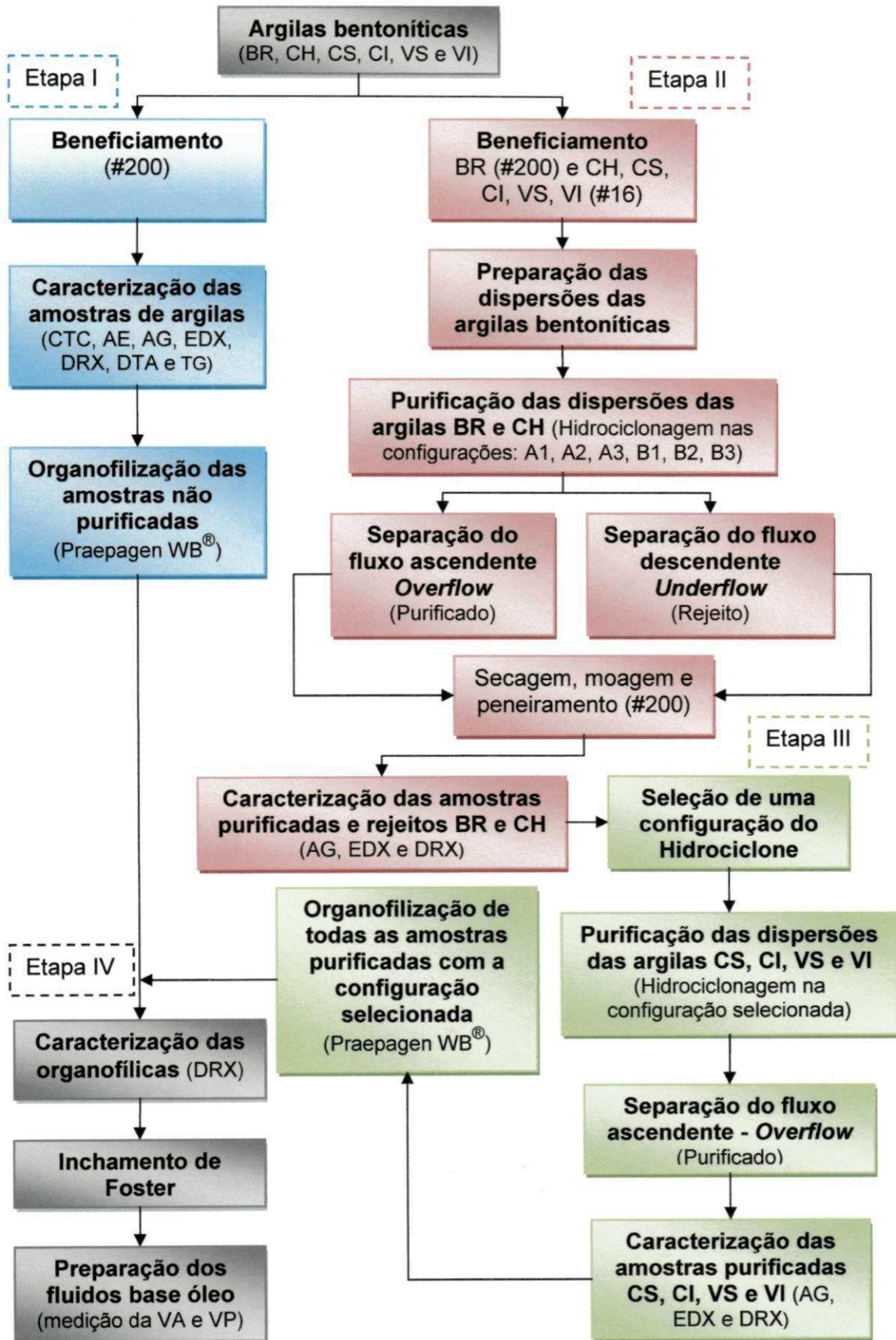


Figura 9. Fluxograma geral da metodologia utilizada no trabalho

3.2.1 Beneficiamento das argilas bentoníticas - Etapa I

As amostras de argilas naturais foram secas em estufa à $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por um período de aproximadamente quatro dias. Posteriormente, as amostras foram desagregadas e passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm). Foram retiradas alíquotas para as diferentes etapas de caracterização física, química e mineralógica. Sendo, logo após, submetidas aos ensaios de caracterização.

As amostras de argilas naturais e a amostra de argila industrializada foram acondicionadas em sacos plásticos e colocadas em recipientes plásticos fechados para evitar umidificação.

3.2.2 Ensaios de caracterização

A caracterização das amostras foi efetuada por meio das seguintes técnicas: capacidade de troca de cátions (CTC), área específica (AE), análise granulométrica por difração de laser (AG), análise química por fluorescência de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA). As amostras beneficiadas por hidrociclonagem foram caracterizadas por análise granulométrica por difração de laser (AG), análise química por fluorescência de raios X (EDX) e difração de raios X (DRX). A caracterização das argilas organofílicas obtidas foi efetuada por meio da técnica de difração de raios X (DRX) e por uma modificação do inchamento de Foster em diversas bases orgânicas (FOSTER, 1953). Com as dispersões obtidas foram determinadas as viscosidades aparente e plástica (VA e VP), seguido das análises de propriedades reológicas.

Os ensaios de CTC, AE, AG, TG e DTA foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, PB. Já os ensaios EDX e DRX foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, PB.

3.2.2.1 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), as etapas desse método são descritas a seguir:

Inicialmente, pesa-se 0,5g de argila montmorilonítica com granulometria inferior à peneira nº 325 (0,045mm) e coloca-se em um erlenmayer de 500mL e mistura-se com 300mL de água destilada. Agita-se a suspensão e adiciona-se gota a gota solução 1N de Na₂CO₃ até o pH da suspensão de aproximadamente 9,0 e continuando a agitação por 5min para homogeneizar. Após, adiciona-se solução 1N de HCl e baixa-se o pH da suspensão até 3,5. Neste pH, supõe-se que todo azul de metileno esteja na forma mononuclear e apresente os melhores resultados.

Titula-se a suspensão de argila com a solução padrão de azul de metileno contido numa bureta, da seguinte maneira: a solução de azul de metileno é adicionada inicialmente de 2 em 2mL, sendo que, após cada adição de azul de metileno, a suspensão da argila é agitada continuamente durante 5 a 10min; então, com uma bagueta de vidro, pinga-se uma gota da suspensão em papel de filtro Whatman nº 50, sendo obtidos resultados distintos se utilizados outro filtro. Esse procedimento deve continuar até que uma leve coloração apareça ao redor do círculo formando partículas de argila. Quando aparecer esse anel azulado, agitar a suspensão por mais 15min e pingar nova gota no papel de filtro. Se o anel azulado persistir, está alcançado o ponto de viragem, se desaparecer, adicionar mais 0,5mL, agitar por mais 15min e pingar nova gota no papel de filtro. Continuar o processo até que o anel azulado não mais desapareça.

Para calcular a CTC e AE das argilas determinadas pelo método de azul de metileno, deve-se utilizar a seguinte fórmula:

$$CTC = \frac{V * C * 100}{\text{massa da amostra seca}} \quad (1)$$

$$AE = CTC * 7,8043 \quad (2)$$

onde: V = volume total (mL) e C = concentração (N) de azul de metileno.

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

3.2.2.2 Análise granulométrica por difração de laser (AG)

Esta técnica de caracterização é muito utilizada em diversos ramos industriais devido à sua facilidade de operação, rapidez e amplitude de leitura. Para realização desta caracterização, as argilas bentoníticas foram passadas em peneira ABNT n° 200 (0,074mm), e dispersas em 250mL de água destilada, em um agitador Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000rpm por 10min e deixadas em repouso por 24h. Logo em seguida, as dispersões foram agitadas por 5min e colocadas em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingir a concentração ideal que é de 170 unidades de difração/área de incidência. Para as amostras beneficiadas por hidrociclonação, foram coletadas amostras das dispersões, ficando estas repousando por cerca de 24h. Posteriormente, foi feita a caracterização sendo o procedimento idêntico ao descrito acima.

3.2.2.3 Análise química por fluorescência de raios X (EDX)

A espectroscopia por fluorescência de raios X é uma técnica utilizada para determinar, a composição química dos materiais, fornecendo os percentuais de óxidos presentes (SANTOS, 2009). As amostras de argilas bentoníticas foram passadas em peneira ABNT n° 200 (0,074mm) e submetidas à análise química por fluorescência de raios X. O espectrômetro de fluorescência de raios X determina semi quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra, mediante a aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos raios X fluorescentes emitidos em equipamento EDX 720 da Shimadzu. A geração de raios X é feita por meio de um tubo com alvo de Rh. Neste trabalho, foram analisadas as determinações dos teores de: perda ao rubro (por calcinação a 1000°C das argilas secadas a 110°C), SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O e K₂O.

Para as amostras beneficiadas por hidrociclonação, foram coletadas amostras das dispersões, ficando em repouso por cerca de 24h, secas em estufa a 60°C e passadas em peneira ABNT n° 200 (0,074mm) e em seguida, feita a caracterização sendo o procedimento idêntico ao descrito acima.

3.2.2.4 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização, pois além de ser possível determinar os parâmetros da célula unitária e pontos de simetria, promove a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras em análise, como a presença do argilomineral esmectítico, bem como a presença de minerais acessórios. Quanto a uma correta avaliação das posições dos picos num DRX é possível fazer uma identificação qualitativa das substâncias presentes no material estudado. A posição dos picos difratados se refere à distância interplanar basal dos planos cristalográficos paralelos, sendo única para cada composto que pode ser identificado com base na comparação entre seus picos difratados e padrões conhecidos (SOUZA SANTOS, 1992). Já a intensidade dos picos, após o processo de organofilização, vai depender de duas variáveis: quantidade de tensoativo intercalado e dispersão das moléculas na distância interplanar basal.

As argilas bentoníticas e as argilas organofílicas obtidas foram passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e acondicionadas em porta amostra de Al para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi $K\alpha$ do Cu, tensão de 40kV, corrente de 30mA; a velocidade do goniômetro foi de 2°/min e passo de 0,02°, e varredura de 2° até 30°, para as amostras de argilas organofílicas, a varredura é de 1,5° até 10°. Para as amostras beneficiadas por hidrociclonação, foram coletadas amostras da dispersão, ficando estas repousando por cerca de 24h, secas em estufa a 60°C e passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm), em seguida, feita a caracterização sendo o procedimento idêntico ao descrito acima.

3.2.2.5 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA e TG)

A análise térmica diferencial (DTA) indica as faixas de temperaturas em que ocorrem transformações endo e exotérmicas e a análise termogravimétrica (TG) fornece as perdas de massa em função do aumento da temperatura. Além de serem bastante úteis para auxiliar na determinação da composição mineralógica. As curvas térmicas foram obtidas por meio de um sistema de Análises Térmicas Simultâneo

Shimadzu TA 60h, com razão de aquecimento 12,5°C/min. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000°C e o padrão utilizado na DTA foi óxido de alumínio (Al₂O₃) calcinado em atmosfera de ar comprimido.

3.2.3 Preparação das dispersões de argilas e purificação por hidrociclonação – Etapas II e III

Foi utilizado um hidrociclone modelo RWK 42L fabricado pela Netzsch AWK, Alemanha, o hidrociclone possui capacidade de separação de partículas com diâmetro de 2 a 5µm. Na Figura 10, apresenta-se o esquema técnico do hidrociclone com medidas em mm.

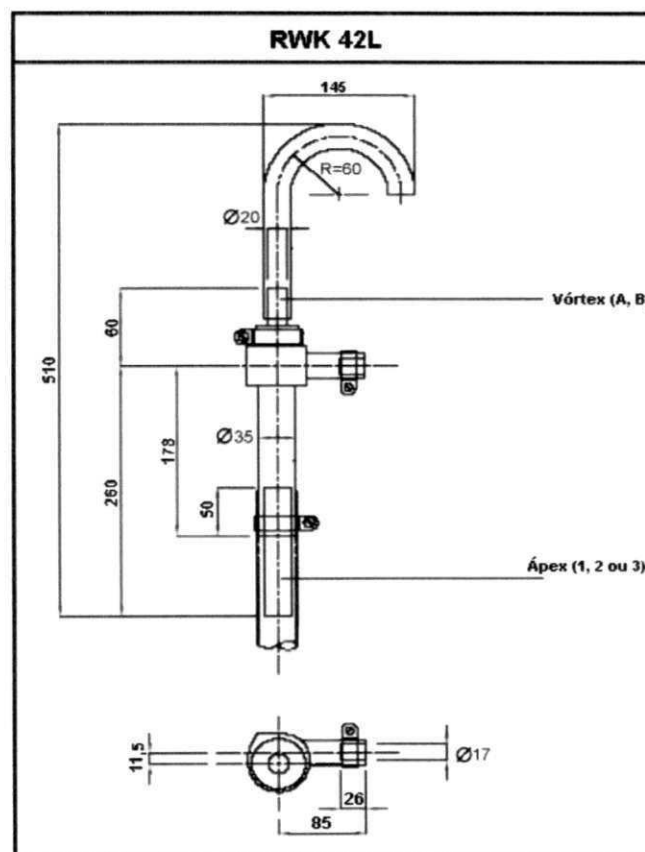


Figura 10. Representação esquemática do hidrociclone utilizado (Fonte: MARTINS, 2009)

O corpo do hidrociclone apresenta diâmetro externo de 35mm e interno de 20mm, composto de dois vórtex e três ápex. Os orifícios do vórtex e do ápex podem ser variados, essa variação resulta na modificação da concentração e da vazão. As

dimensões do vórtex e do ápex podem ser vistas na Tabela 2 e a combinação entre eles dão origem a seis configurações distintas (A1, A2, A3, B1, B2, B3).

Tabela 2. Dimensões dos orifícios utilizados no hidrociclone

Vórtex			Ápex	
A	B	1	2	3
Diâmetro interno de 5 mm	Diâmetro interno de 6 mm	Diâmetro interno de 4 mm	Diâmetro interno de 3 mm	Diâmetro interno de 5 mm

O sistema de purificação montado no Laboratório de Reciclagem da Universidade Federal de Campina Grande, PB, pode ser visualizado na Figura 11, sendo este composto por: 1) reservatório com capacidade de 50L para dispersão inicial; 2) agitador mecânico para a dispersão da argila em água; 3) bomba centrífuga que bombeia a dispersão do reservatório 1 para o hidrociclone; 4) manômetro para ajuste da pressão de bombeamento; 5) um hidrociclone; 6) reservatório com capacidade de 50L para dispersão purificada (saída superior do hidrociclone: *overflow*).

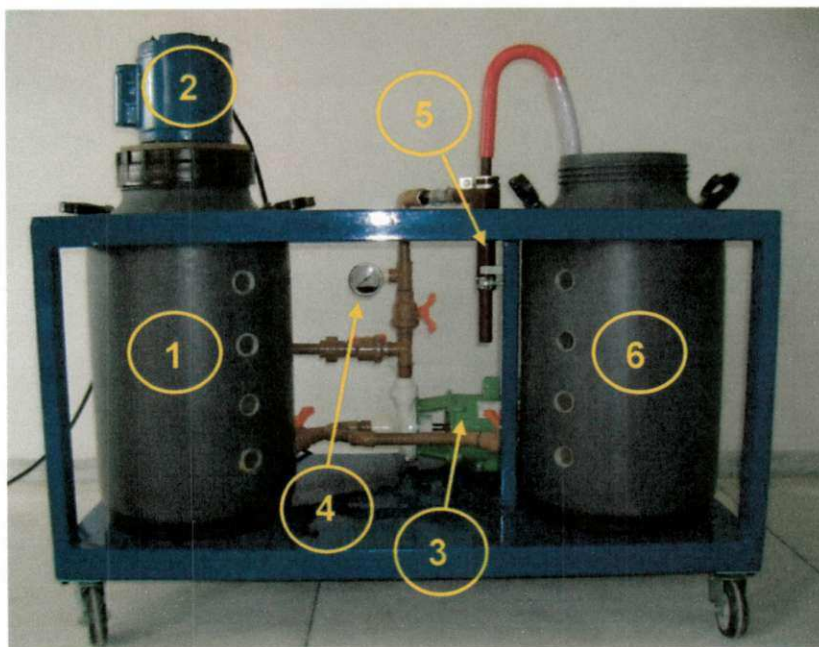


Figura 11. Sistema de purificação de argilas com uso do hidrociclone (Fonte: Adaptado de MARTINS, 2009)

O processo de purificação por hidrociclonagem foi realizado da seguinte forma:

- Inicialmente, misturou-se 1200g de argila (seca em estufa a 60°C para retirada de umidade) num volume de 30L de água destilada, obtendo-se uma dispersão de argila em água numa concentração de 4% em massa, mantida sob agitação, a velocidade de 2000rpm por um período de 24h em temperatura ambiente. As dispersões das argilas brutas: Chocolate, Cinza Superior, Cinza Inferior, Verde Superior e Verde Inferior foram peneiradas em peneira ABNT nº 16 (1,2mm) para retirar frações muito grosseiras que danificariam a bomba. Já a Brasgel PA, por ser uma argila industrializada, já encontrava-se em malha 200 (0,074mm);
- após esse período, a dispersão foi bombeada com o auxílio de uma bomba centrífuga para o hidrociclone, com uma pressão de 1,5 a 2bar para todas as argilas, com uma determinada configuração do ápex e vórtex, Tabela 2. É no hidrociclone que ocorre o processo de separação do fluxo em *overflow* e *underflow*. O *underflow* (rejeito) é colhido na parte inferior (ápex) e o *overflow* (purificado) na parte superior (vórtex);
- foram utilizadas as 6 (seis) combinações possíveis de ápex e vórtex: A1, A2, A3, B1, B2 e B3. Para cada configuração foram realizadas purificações de duas dispersões, uma com argila Brasgel PA e outra com a Chocolate. Foram coletadas amostras de 2L do purificado e do rejeito de cada dispersão da argila Brasgel e Chocolate.
- escolheu-se uma configuração do hidrociclone, a partir da análise dos resultados obtidos com as amostras de Brasgel PA e Chocolate, para prosseguir com as purificações das argilas de Cubati, PB (Cinza Superior, Cinza Inferior, Verde Superior e Verde Inferior). Foram coletadas amostras de 2L do purificado.
- foram coletadas amostras de 20L do purificado de cada dispersão purificada para prosseguir com o processo de organofilização em escala piloto.

As nomenclaturas, parâmetros e configurações do hidrociclone utilizadas para cada amostra estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Descrição e denominação dos parâmetros utilizados para beneficiamento das amostras purificadas e rejeitos

Argilas	Siglas	Configuração do hidrociclone		Purificado (overflow) OF	Rejeito (underflow) UF	Amostras
		Vórtex	Ápex			
Brasgel PA (#200)	BR	A	1	x		BR_A1_OF
			2	x		BR_A2_OF
			3	x		BR_A3_OF
		B	1	x		BR_B1_OF
			2	x		BR_B2_OF
			3	x		BR_B3_OF
		A	1		x	BR_A1_UF
			2		x	BR_A2_UF
			3		x	BR_A3_UF
		B	1		x	BR_B1_UF
			2		x	BR_B2_UF
			3		x	BR_B3_UF
Chocolate (#16)	CH	A	1	x		CH_A1_OF
			2	x		CH_A2_OF
			3	x		CH_A3_OF
		B	1	x		CH_B1_OF
			2	x		CH_B2_OF
			3	x		CH_B3_OF
		A	1		x	CH_A1_UF
			2		x	CH_A2_UF
			3		x	CH_A3_UF
		B	1		x	CH_B1_UF
			2		x	CH_B2_UF
			3		x	CH_B3_UF
Cinza Superior (#16)	CS	A	1	x		CS_A1_OF
Cinza Inferior (#16)	CI			x		CI_A1_OF
Verde Superior (#16)	VS			x		VS_A1_OF
Verde Inferior (#16)	VI			x		VI_A1_OF

3.2.4 Processo de organofilização

Foram efetuados dois processos de organofilização, um em escala de bancada, para a organofilização das amostras não purificadas, e outro em escala piloto para a organofilização das amostras purificadas, mas com os mesmos

componentes e nas mesmas proporções. Foi selecionada para a organofilização em escala piloto uma configuração do hidrociclone que conduz a uma boa eficiência no processo de purificação.

O processo de organofilização foi realizado segundo metodologia proposta por Ferreira (2009), de acordo com o procedimento descrito a seguir:

- foram preparadas dispersões com concentração de 4,16% (20,8g para 500mL de água destilada) em massa de argila bentonítica em água;
- as dispersões foram agitadas por 20min, com velocidade de agitação de aproximadamente 1750rpm;
- após os 20min adicionou-se 12,48g do tensoativo iônico Praepagen WB[®], no teor de 31% ativo em relação ao teor de argila seca e 37,5% do teor total, mantendo a agitação por mais 20min;
- em seguida, a dispersão de argila já organofílica foi submetida à filtração à vácuo;
- logo após a argila organofílica foi então seca em estufa a 60°C e posteriormente peneirada em peneira ABNT n° 200 (0,074mm);
- todas as etapas seguiram imediatamente uma após a outra.

No decorrer do texto deste documento, quando for citado sobre argila organofílica, considerar-se-á que a mesma foi tratada com o tensoativo iônico Praepagen WB[®], uma vez que foi usado apenas este tensoativo.

3.2.5 Inchamento de Foster – Etapa IV

O teste de inchamento proposto por Margaret Foster em 1953 é um excelente método, uma vez que verifica quais das argilas organofílicas teriam melhor compatibilidade com os solventes utilizados, e foram realizados segundo indicações de Valenzuela Díaz (VALENZUELA DÍAZ, 1994). Com os materiais obtidos na forma de pó, foram efetuados ensaios de inchamento de Foster em: óleo diesel, querosene, “Varsol”, óleo de milho, óleo de girassol, óleo de soja, óleo de canola, álcool etílico hidratado diluído e álcool etílico absoluto FB. O procedimento consiste em adicionar lentamente 1,0g de argila bentonítica organofílica (moída em peneira ABNT n° 200 com abertura de 0,074mm) a uma proveta de 100mL contendo 50mL

do meio dispersante a ser estudado. Após 24h em repouso à temperatura ambiente do laboratório, foi efetuada a leitura do volume ocupado pela argila, obtendo-se o resultado do inchamento “sem agitação”. Utilizando-se uma haste de vidro, a dispersão foi mecanicamente agitada, sendo em seguida o sistema novamente deixado em repouso por mais 24h e só então se efetuou a leitura do volume ocupado pela argila, obtendo-se o valor do inchamento “com agitação”. O resultado é fornecido em mL de inchamento/g de argila.

Alguns laboratórios como os de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) e o da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, PB, adotaram avaliações para o teste de inchamento de Foster apresentados na Tabela 4, estes valores são inferiores aos apresentados por Valenzuela Díaz na sua tese de doutorado (VALENZUELA DÍAZ, 1994), e essa mudança é devido à baixa incidência de valores acima de 10mL/g nos estudos realizados nos últimos anos (SOUSA, 2010; PEREIRA *et al.*, 2007).

Tabela 4. Faixa de valores adotados para o teste de inchamento de Foster

Inchamento	Faixa de valores
Nenhum	≤ 2 mL/g
Baixo	$> 2 \leq 5$ mL/g
Médio	$> 5 \leq 8$ mL/g
Alto	> 8 mL/g

3.2.6 Preparação dos fluidos não aquosos

Por fim, os fluidos de perfuração não aquosos foram preparados da seguinte forma: em um copo do agitador Hamilton Beach N5000 adicionou-se 336mL do meio líquido orgânico que é a base do fluido e sob agitação contínua adicionou-se 84mL de uma solução saturada de NaCl (0,395g/mL) mantendo-se agitação por 5min. Esta solução de NaCl visa simular a contaminação da água do mar, que ocorre em situações reais de perfuração em plataformas marítimas. Esta emulsão é chamada de lama base. Posteriormente, foi adicionada a argila organofílica nos teores de

2,4g; 6g; 9,6g e 13,2g de argila organofílica, a agitação foi mantida por 15min. Depois de preparado, o fluido foi depositado em um *roller over* (estufa rotativa) aquecida a 66°C, permanecendo no seu interior por 16h para ocorrer o envelhecimento (PETROBRAS, 2011a).

3.2.7 Viscosidade aparente dos fluidos não aquosos

Após 16h de envelhecimento o fluido foi retirado e agitado por mais 5min no agitador Hamilton Beach N5000 à 17000rpm. Posteriormente, a dispersão foi colocada em um viscosímetro FANN 35A, por 2min de agitação e então foi feita a leitura no viscosímetro a 600rpm (L_{600}), e calculada a viscosidade aparente (VA) dada em centipoise (cP), vide Equação 3. O valor de VA será comparado com o valor normatizado pela Petrobras N-EP-1EP-00023-A (PETROBRAS, 2011a). Entretanto, fez-se uma modificação na norma, pois não foi utilizado o corpo térmico a 46°C. Essa análise teve por objetivo avaliar a influência do processo de purificação no comportamento reológico das argilas e sua adequação ou não aos limites da Petrobrás para fluidos de perfuração à base óleo.

$$VA = \frac{L_{600}}{2} \quad (3)$$

3.2.8 Normatização

Quando obtidos a partir de argilas organofílicas, os fluidos base óleo tem valores de VA normatizados para o meio dispersante óleo diesel, pela Petrobras (PETROBRAS, 2011a). A argila organofílica deve-se apresentar isenta de aglomerados e materiais estranhos e seguir os requisitos contidos da Tabela 5.

Tabela 5. Requisitos de VA para fluidos de perfuração base óleo (PETROBRAS, 2011a)

Massa do Produto (g/420mL da Lama-Base)	VA (cP) mínimo
2,4	6,0
6,0	8,0
9,6	11,0
13,2	16,0

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados que foram obtidos nos ensaios de caracterização das argilas utilizadas, que inclui os resultados de CTC, AE, AG, EDX, DRX, TG e DTA. Estes resultados foram comparados com os resultados dos ensaios de caracterização das amostras destas argilas obtidas após o processo de purificação por hidrociclonagem. Em seguida, foi feita caracterização das argilas organofílicas obtidas que inclui resultados de DRX e inchamento de Foster (FOSTER, 1953). Também são apresentados e discutidos resultados de VA para os fluidos não aquosos.

4.1 Caracterização das argilas bentoníticas – Etapa I

4.1.1 Capacidade de troca de cátions

Na Tabela 6, estão apresentados os resultados de capacidade de CTC, determinada através do método de azul de metileno, das amostras de argilas bentoníticas estudadas.

Tabela 6. Capacidade de troca de cátions das argilas determinada pelo método de azul de metileno

Amostras	CTC (meq/100g de argila seca)
Brasgel PA	92
Chocolate	88
Cinza Superior	88
Cinza Inferior	72
Verde Superior	60
Verde Inferior	62

Analisando a Tabela 6, pode-se observar que a argila industrializada Brasgel PA foi a que apresentou maior CTC. Este comportamento deve-se ao fato de que esta argila, por ser sódica, apresenta maior capacidade de dispersão e consequente

maior capacidade de adsorver o azul de metileno (SOUZA SANTOS, 1992; CAMPOS, 2007).

Em estudo feito por Sousa (2010) com as argilas bentoníticas do município de Boa Vista, foi obtido o mesmo valor de CTC (88meq/100g de argila seca) para a argila Chocolate em estudo com a amostra Chocolate UBM estudada pelo autor, sendo este valor também obtido para a argila Cinza Superior. Da mesma forma, foi obtida uma CTC de 72meq/100g de argila seca para a argila Cinza Inferior, sendo o mesmo valor encontrado para a argila Bofe pelo autor.

Entretanto, os valores de CTC obtidos das amostras de argilas Verde Superior e Verde Inferior, são mais baixos, podendo estar associados, em parte, ao elevado teor de minerais acessórios e impurezas nas bentonitas estudadas (MENEZES *et al.*, 2009b).

Em uma análise conjunta dos resultados, observa-se que as amostras estudadas apresentam CTC entre 60 e 92 meq/100g de argila seca, valores típicos para as argilas montmoriloníticas submetidas à metodologia de azul de metileno, segundo dados de Campos (2007). Verificando-se também resultados semelhantes aos das argilas do município de Boa Vista, estudadas por Ferreira (2009), Sousa (2010), Boylu *et al.* (2010) e Barbosa *et al.* (2012).

4.1.2 Área específica

Na Tabela 7, estão apresentados os resultados de área específica determinada por meio do método de azul de metileno para as amostras estudadas.

Tabela 7. Área específica das argilas

Amostras	AE (m ² /g)
Brasgel PA	717,99
Chocolate	686,78
Cinza Superior	686,78
Cinza Inferior	561,91
Verde Superior	468,26
Verde Inferior	483,87

De acordo com a Tabela 7, verifica-se que os resultados das áreas específicas pelo método de adsorção de azul de metileno variaram de 468,26 m²/g (argila Verde Superior) a 717,99 m²/g (argila Brasgel PA). Observa-se que os resultados para avaliação da área específica das argilas estudadas apresentam-se mais alto do que os das argilas bentoníticas Chocolate e Brasgel PA estudadas por Campos (2007), diferenças justificadas por serem amostras retiradas de minas diferentes. Outrossim, os resultados obtidos apresentam-se dentro dos valores típicos de argilas montmoriloníticas (SOUZA SANTOS, 1992; FERREIRA, 2009; SOUSA, 2010).

4.1.3 Análise granulométrica por difração de laser

Na Figura 12 e nas Tabelas 8 e 9, estão apresentados os resultados das análises granulométricas por difração a laser das argilas em estudo, após terem sido passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e dispersas em água.

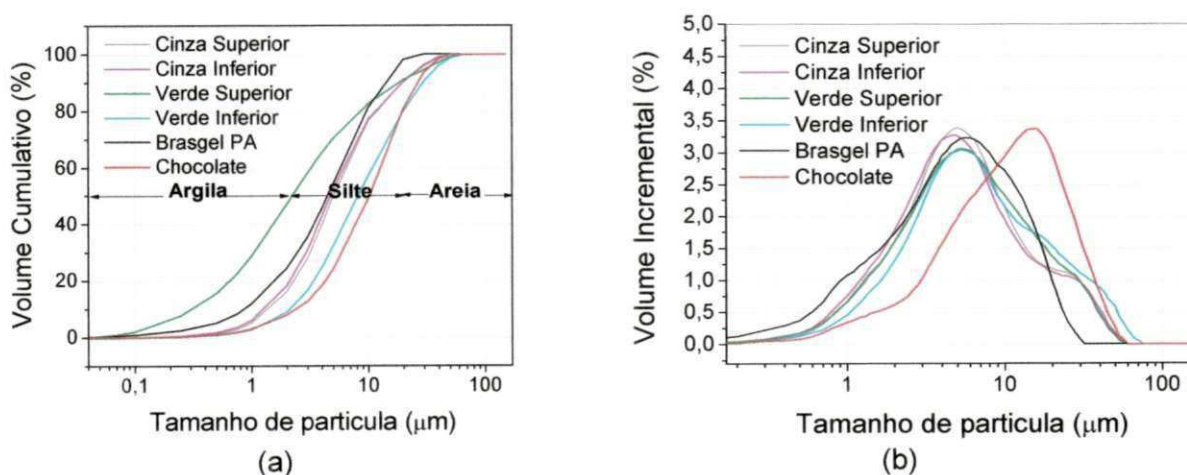


Figura 12. Composição granulométrica das argilas: volume acumulado (a), histograma (b)

Analisando a Figura 12 e as Tabelas 8 e 9, verifica-se que as argilas apresentam uma curva de distribuição de partículas larga e monomodal. Através da análise granulométrica da amostra Brasgel PA, observa-se que o diâmetro médio das partículas é de 5,93μm, apresentando 24,61% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2μm, que corresponde à fração argila, 73,48%

correspondente ao teor de silte, diâmetro a 50% de 4,49 μ m e maior concentração de partículas entre 4 e 8 μ m.

Tabela 8. Parâmetros da composição granulométrica por difração de laser das argilas

Amostras	Diâmetro médio (μm)	Diâmetro a 50% (μm)	Diâmetro a 90% (μm)
Brasgel PA	5,93	4,49	13,31
Chocolate	12,47	10,19	25,86
Cinza Superior	7,87	5,00	19,28
Cinza Inferior	7,76	4,71	19,42
Verde Superior	8,24	5,29	19,75
Verde Inferior	10,07	5,93	25,00

Tabela 9. Frações granulométricas por tamanho de partículas das argilas

Amostras	Argila (%) ($x < 2\mu$m)	Silte (%) ($2\mu\text{m} < x < 20\mu$m)	Areia (%) ($x > 20\mu$m)
Brasgel PA	24,61	73,48	1,91
Chocolate	8,22	72,78	19,00
Cinza Superior	16,47	74,12	9,41
Cinza Inferior	18,62	71,83	9,55
Verde Superior	17,13	73,10	9,77
Verde Inferior	13,01	72,74	14,25

x = fração acumulada.

Para a amostra Chocolate, nota-se que o diâmetro médio das partículas é de 12,47 μ m, apresentando 8,22% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μ m, que corresponde à fração argila, 72,78% correspondente ao teor de silte, diâmetro a 50% de 10,19 μ m e maior concentração de partículas entre 9 e 11 μ m.

Observa-se que para a argila Cinza Superior o diâmetro médio das partículas é de 7,87 μ m, apresentando 16,47% da massa acumulada com diâmetro médio

equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$, que corresponde à fração argila, 74,12% correspondente ao teor de silte, diâmetro a 50% de $5,0\mu\text{m}$ e maior concentração de partículas entre 4 e $8\mu\text{m}$.

No que se referente a argila Cinza Inferior, observa-se que o diâmetro médio das partículas é de $7,76\mu\text{m}$, observa-se cerca de 18,62% do volume acumulado com diâmetro médio abaixo de $2\mu\text{m}$, que corresponde a fração argila, 71,83% correspondente ao teor de silte, diâmetro a 50% de $4,71\mu\text{m}$ e uma maior concentração de partículas entre $4\mu\text{m}$ e $7\mu\text{m}$.

Analisando a amostra Verde Superior, observa-se que o diâmetro médio das partículas é de $8,24\mu\text{m}$, diâmetro a 50% de $5,29\mu\text{m}$, maior concentração de partículas entre $4\mu\text{m}$ e $8\mu\text{m}$ e volume acumulado com diâmetro médio abaixo de $2\mu\text{m}$ de 17,13%, que corresponde à fração argila, 73,10% correspondente ao teor de silte.

Para a amostra Verde Inferior, tem-se um diâmetro médio das partículas de $10,07\mu\text{m}$, observa-se 13,01% do volume acumulado com diâmetro médio abaixo de $2\mu\text{m}$, que corresponde a fração argila, 72,74% correspondente ao teor de silte, diâmetro a 50% de $5,93\mu\text{m}$ e uma maior concentração de partículas entre $4\mu\text{m}$ e $8\mu\text{m}$.

Estas amostras apresentam grande quantidade de aglomerados de tamanho superiores a $10\mu\text{m}$, presentes mesmo após a dispersão. Vale salientar que tanto o teor de silte quanto o de areia, pode conter parte argilosa, ou seja, frações grosseiras que pode ser a própria argila em aglomerado e agregado e/ou até mesmo areia, que está na granulometria da faixa de areia.

Pode-se observar a presença bastante significativa de frações mais grosseiras nas demais argilas se comparado à argila Brasgei PA devido, principalmente, ao fato desta já ser uma argila beneficiada e tratada com carbonato de sódio (Na_2CO_3) que facilita a dispersão das partículas em água, enquanto que as demais se encontram no seu estado bruto.

Para o volume acumulado de silte (diâmetro de partículas superior a $2\mu\text{m}$ e menor do que $20\mu\text{m}$) foram superiores a 70,0% para as seis argilas. De acordo com Ferreira (2009), uma granulometria com grande presença de finos propicia um

aumento da CTC e da área específica. Dessa forma, a argila Brasgel PA possui valores mais elevados de CTC e AE.

Comparando os resultados de distribuição de tamanho de partículas das argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, com as de Cubati, PB, verifica-se que os resultados apresentados são similares, evidenciando assim que, provavelmente estas amostras terão características físicas semelhantes às bentonitas extraídas no município de Boa Vista, PB.

4.1.4 Composição química por fluorescência de raios X

Na Tabela 10, estão apresentadas as composições químicas das amostras estudadas.

Tabela 10. Composição química das argilas

Amostras	Óxidos (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Outros	PR
Brasgel PA	62,33	16,45	7,76	1,26	2,09	1,65	0,52	1,18	6,61
Chocolate	59,77	17,31	10,37	0,30	2,21	0,00	0,21	1,07	8,72
Cinza Superior	53,50	26,12	3,70	0,80	3,24	0,00	0,84	1,26	10,59
Cinza Inferior	55,57	23,38	5,08	1,53	3,23	0,00	0,34	1,00	9,87
Verde Superior	50,43	22,61	10,23	0,57	2,84	0,00	1,67	1,20	10,45
Verde Inferior	50,46	26,16	6,67	0,68	2,66	0,00	0,73	1,12	11,52

PR – Perda ao Rubro.

Analisando os resultados da Tabela 10, verifica-se que as amostras apresentaram elevados teores de SiO₂ (maior que 50%), Al₂O₃ (maior que 16%). Todavia, para as argilas Cinza Superior, Cinza Inferior, Verde Superior e Verde Inferior, observa-se menores teores de SiO₂ e maiores teores de Al₂O₃, a provável causa para essa diferença deve-se a elevada contaminação por caulinita, como será visto posteriormente no DRX.

Observa-se que o teor de Fe₂O₃ nas amostras variou de 3,70%, para a argila Cinza Superior, a 10,37%, para a amostra Chocolate. De acordo com Souza Santos (1989), estes teores são típicos das argilas do município de Boa Vista, PB,

provenientes do reticulado cristalino da illita e dos argilominerais do grupo da esmectita, sendo semelhantes a resultados encontrados na literatura (AMORIM *et al.*, 2004b; CARRERA *et al.*, 2008).

Os valores de CaO apresentaram-se relativamente baixos, inferiores a 2%. Os teores de MgO apresentaram-se similares (aproximadamente entre 2-3%) evidenciando a presença de magnésio em todas as amostras, com teor mais elevado para a amostra Cinza Superior, de 3,24%.

Observa-se a presença do teor de Na₂O apenas na Brasgel PA, por ter sido transformada sódica industrialmente, visto que as demais argilas são de natureza policatiônica. Este caráter policatiônico poderá ser inferido através da presença dos cátions de cálcio, magnésio e potássio.

As amostras apresentaram teores de K₂O variando entre 0,21% para a amostra Chocolate, e 1,67% para a amostra Verde Superior. De acordo com Sousa (2010), 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. Segundo Souza Santos (1989), 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. Contudo, a secagem das amostras foi controlada e realizada à temperatura de aproximadamente 60°C, de forma a evitar problemas de reidratação.

A perda ao rubro (PR) representa a perda de água livre intercalada, a perda de água de hidroxilas dos argilominerais, queima de matéria orgânica e carbonatos (SOUZA SANTOS, 1989). Para as amostras estudadas os teores de PR variaram entre 6,61% para a amostra Brasgel PA, e 11,52% para a amostra Verde Inferior.

Os resultados evidenciaram que as argilas estudadas possuem composição química típica das argilas bentoníticas (SOUZA SANTOS, 1992) e valores similares foram observados em estudos feitos por Ferreira (2009), Sousa (2010), Menezes *et al.* (2010), Boylu *et al.* (2010), Barbosa *et al.* (2012).

4.1.5 Difração de raios X

Na Figura 13, estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras estudadas, secas a 60°C e tratadas com etileno glicol.

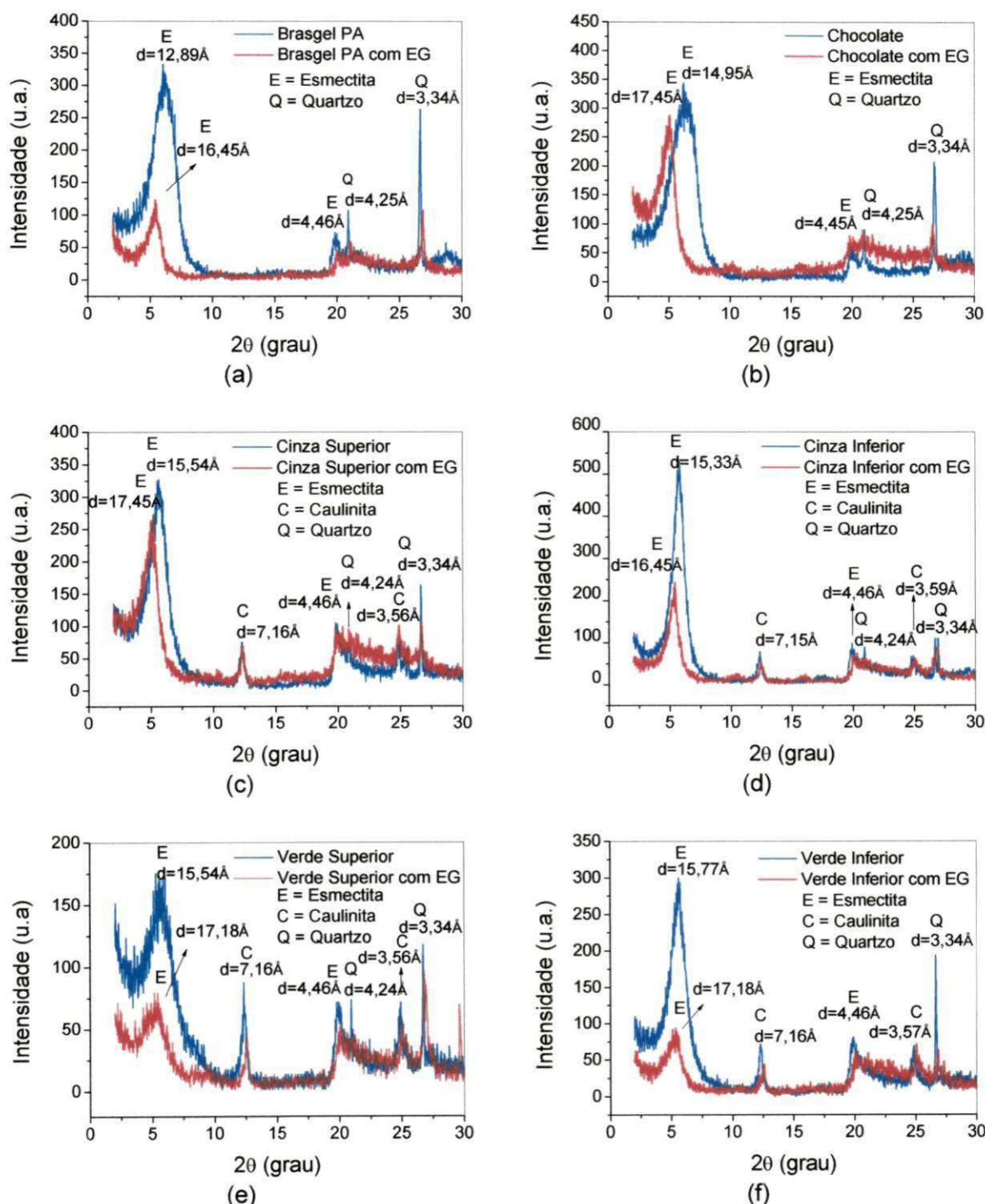


Figura 13. Difração de raios X das argilas: (a) Brasgel PA, (b) Chocolate, (c) Cinza Superior, (d) Cinza Inferior, (e) Verde Superior e (f) Verde Inferior

Através dos difratogramas da amostra Brasgel PA, Figura 13 (a), observa-se: pico a 12,89Å com mudança para 16,45Å, para amostra tratada com etileno glicol, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita; pico a 4,46Å, característico da presença do argilomineral do grupo da esmectita, e a presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 4,25Å e 3,34Å.

Através dos difratogramas da amostra Chocolate, Figura 13 (b), observa-se: pico a 14,95Å com mudança para 17,45Å, para amostra tratada com etileno glicol, característico da presença de argilomineral do grupo da esmectita; pico a 4,45Å, característico da presença do argilomineral do grupo da esmectita, e a presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 4,25Å e 3,34Å.

Analisando a Figura 13, referente aos difratogramas das argilas Cinza Superior, Cinza Inferior, Verde Superior e Verde Inferior, qualitativamente observa-se que as amostras apresentam, semelhantemente, as seguintes fases mineralógicas: esmectita, caracterizada pelas distâncias interplanares variando de 15,33Å a 15,77Å e 4,46Å; caulinita, caracterizada pelas distâncias interplanares de 7,16Å e 3,56Å, e quartzo, caracterizado por 4,24Å e 3,34Å, que são característicos das argilas provenientes do estado da Paraíba. A presença do argilomineral esmectítico foi confirmada pelo uso de etileno glicol com expansão da distância interplanar basal para 17,0Å.

Em resumo, os espectros da difração de raios X confirmaram, qualitativamente, que as argilas apresentaram difratogramas típicos das argilas bentoníticas, compostas predominantemente por argilominerais do grupo da esmectita, provavelmente a montmorilonita ou membros da série nontronita-beidelita. Todas as amostras apresentaram quartzo em sua composição. As amostras Cinza Superior, Cinza Inferior, Verde Superior e Verde Inferior, apresentaram também a caulinita (BATISTA *et al.*, 2009; FERREIRA, 2009; MENEZES *et al.*, 2009b; SOUSA, 2010). Observa-se também que todas as amostras apresentaram expansão da distância interplanar basal para em torno de 17Å após saturação com etileno glicol. O deslocamento do pico referente ao argilomineral esmectítico, confirmou que as amostras possuem argilominerais esmectíticos (SOUZA SANTOS, 1992).

4.1.6 Análise térmica diferencial e termogravimétrica

Na Figura 14, estão apresentadas, simultaneamente, as curvas das análises termodiferenciais (DTA) e termogravimétricas (TG) das amostras analisadas, após terem sido secas à temperatura de aproximadamente 60°C.

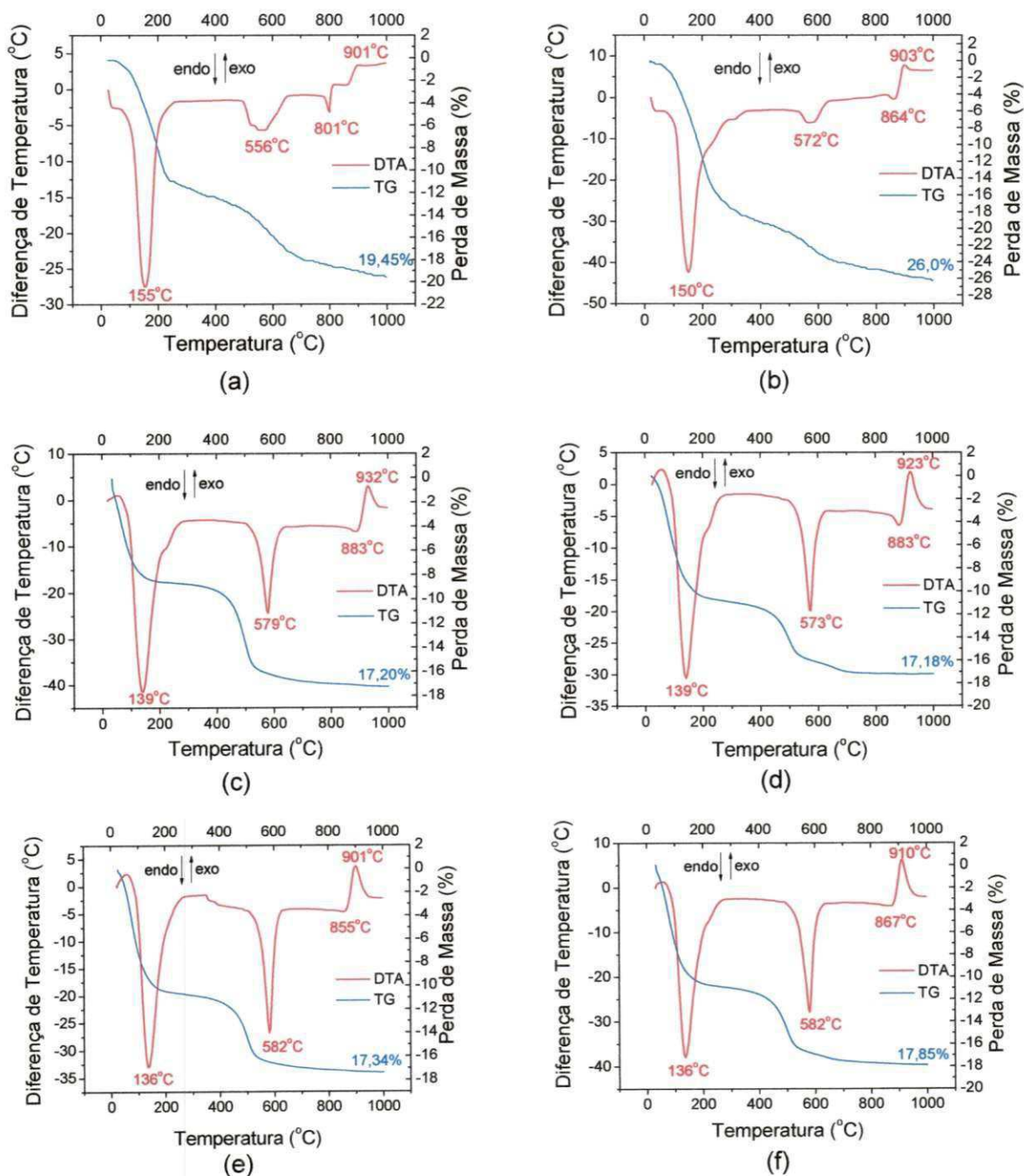


Figura 14. Curvas de análises térmicas diferenciais e termogravimétricas das argilas: (a) Brasgel PA, (b) Chocolate, (c) Cinza Superior, (d) Cinza Inferior, (e) Verde Superior e (f) Verde Inferior

Analisando a curva de DTA da argila Brasgel PA, Figura 14 (a), foram observadas as seguintes transformações térmicas: intenso pico endotérmico com máximo em 155°C, caracterizando a presença de água livre e adsorvida; banda endotérmica a aproximadamente 556°C, caracterizando a presença de hidroxilas da folha octaédrica; pico endotérmico com máximo em 801°C, característico da destruição do retículo cristalino e pico exotérmico com máximo em 901°C, característico da nucleação de mulita com liberação de quartzo β . Através da curva de TG, pode-se observar que a perda total de massa pela argila Brasgel PA foi de 19,45%, correspondente às perdas de água e de hidroxila.

Analisando a curva de DTA da argila Chocolate, Figura 14 (b), foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico com máximo em 150°C, característico da presença de água livre e adsorvida; banda endotérmica a aproximadamente 572°C, característico da presença de hidroxilas da folha octaédrica; pico endotérmico com máximo em 864°C, característico da destruição do retículo cristalino e pico exotérmico com máximo em 903°C, característico da nucleação da mulita com liberação de quartzo β . Através da curva de TG para a argila Chocolate, foram observados os eventos característicos da perda de água e perda de hidroxilas e uma perda total de massa de 26%.

Analisando a curva de DTA da argila Cinza Superior, Figura 14 (c), foram observadas as seguintes transformações térmicas: intenso pico endotérmico com máximo em 139°C, característico da presença de água livre e adsorvida; pico endotérmico com máximo em 579°C, característico da presença de hidroxilas da folha octaédrica; pico endotérmico com máximo em 883°C, característico da destruição do retículo cristalino e pico exotérmico com máximo em 932°C, relacionado à nucleação de mulita com liberação de quartzo β . Através da curva de TG, foram observados os eventos característicos da perda de água e perda de hidroxilas e uma perda total de massa de 17,20%.

Analisando a curva de DTA da argila Cinza Inferior, Figura 14 (d), foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico com máximo em 139°C, característico da presença de água livre e adsorvida; pico endotérmico com máximo em 573°C, característico da presença de hidroxilas da folha octaédrica; pico endotérmico com máximo em 883°C, característica da

destruição do retículo cristalino e pico exotérmico com máximo em 923°C, característico da nucleação da mulita com liberação de quartzo β . Através da curva de TG, foram observados os eventos característicos da perda de água e perda de hidroxilas e uma perda total de massa de 17,18%.

Analisando a curva de DTA da argila Verde Superior, Figura 14 (e), foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico a 136°C característico da presença de água livre e adsorvida; pico endotérmico com no máximo 582°C característico da perda de hidroxilas, pico endotérmico com máximo em 855°C característico da destruição do retículo cristalino e pico exotérmico com máximo em 901°C, característico da nucleação da mulita com liberação de quartzo β . Através da curva de TG, foram observados os eventos característicos da perda de água e perda de hidroxilas e uma perda total de massa de 17,34%.

Analisando a curva de DTA da argila Verde Inferior, Figura 14 (f) foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico com máximo em 136°C característico da presença de água livre e adsorvida; pico endotérmico com máximo em 582°C característico da presença de hidroxilas da folha octaédrica; pico endotérmico com máximo em 867°C característico da destruição do retículo cristalino e pico exotérmico com máximo em 910°C, característico da nucleação da mulita com liberação de quartzo β . Através da curva de TG, foram observados os eventos característicos da perda de água e perda de hidroxilas e uma perda de massa total de 17,85%.

Outro ponto a ser observado é o intenso pico característico da presença de hidroxilas da folha octaédrica para as argilas Cinza Superior, Cinza Inferior, Verde Superior e Verde Inferior, quando comparado com a Brasgel PA e a Chocolate, este comportamento térmico é alterado pela presença da caulinita.

Fazendo uma comparação desses resultados, nota-se que não houve mudanças significativas entre as análises térmicas das argilas estudadas e as da literatura, evidenciando que as amostras em estudo apresentaram comportamentos térmicos similares às análises de argilas bentoníticas de estudos anteriores, segundo Amorim *et al.* (2004b), Ferreira *et al.* (2008), Campos (2007), Ferreira (2009), Sousa, (2010) para as argilas de Boa Vista, PB, e conforme Tonnesen *et al.* (2012), Batista *et al.* (2009), Menezes *et al.* (2009b), para as argilas de Cubati.

4.2 Caracterização das amostras purificadas (Boa Vista, PB) – Etapa II

4.2.1 Análise granulométrica por difração de laser

Nas Figuras 15, 16 e 17, e a Tabela 11, são apresentados os resultados das análises granulométricas da argila Brasgel PA purificadas (*overflow*) e dos rejeitos (*underflow*).

Tabela 11. Frações granulométricas por tamanho de partículas da argila Brasgel PA (purificadas e rejeitos)

Amostras	Argila (%) ($x < 2\mu\text{m}$)	Silte (%) ($2\mu\text{m} < x < 20\mu\text{m}$)	Areia (%) ($x > 20\mu\text{m}$)	Diâmetro médio (μm)
Brasgel PA	24,61	73,48	1,91	5,93
BR_A1_OF	25,27	72,87	1,86	5,71
BR_A2_OF	25,24	71,45	3,25	5,92
BR_A3_OF	23,55	73,12	3,33	6,32
BR_B1_OF	26,26	72,80	0,94	5,41
BR_B2_OF	25,09	73,69	1,22	5,57
BR_B3_OF	24,83	71,55	3,62	6,20
BR_A1_UF	14,94	50,90	35,16	27,34
BR_A2_UF	25,63	72,35	2,02	5,80
BR_A3_UF	24,96	71,58	3,46	6,19
BR_B1_UF	9,99	43,54	46,47	34,91
BR_B2_UF	11,58	51,03	37,39	27,25
BR_B3_UF	25,14	72,74	2,12	5,90

x = fração acumulada.

De acordo com a Tabela 11, observa-se que o diâmetro médio das partículas e a quantidade de fração argila, para as amostras purificadas, não variam significativamente para todas as configurações do hidrociclone, quando comparado com os valores apresentados pela dispersão da amostra antes da purificação. No entanto, para as amostras do rejeito, observa-se que o diâmetro médio das partículas aumentaram significativamente nas configurações A1, B1 e B2, indicando

que ocorreu nestes casos um aumento da concentração de partículas mais grosseiras no rejeito.

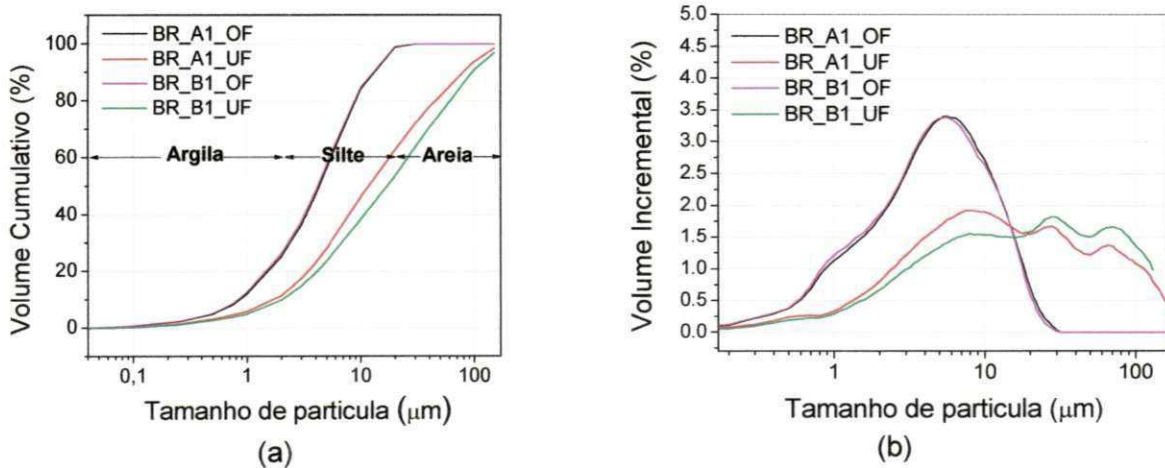


Figura 15. Análises granulométricas da argila Brasgel PA nas configurações: a) A1_OF; b) A1_UF; c) B1_OF e d) B1_UF

Analisando a Figura 15, verifica-se uma curva de distribuição de partículas monomodal para as amostras purificadas (*overflow*), e bimodal não muito bem caracterizada para os rejeito (*underflow*), com diâmetro médio das partículas de (a) $5,71\mu\text{m}$; (b) $27,34\mu\text{m}$; (c) $5,41\mu\text{m}$; (d) $34,91\mu\text{m}$. Observa-se cerca de (a) 25,27%; (b) 14,94%; (c) 26,26%; (d) 9,99% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$, que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de (a) $4,32\mu\text{m}$; (b) $9,29\mu\text{m}$; (c) $4,17\mu\text{m}$; (d) $17,05\mu\text{m}$.

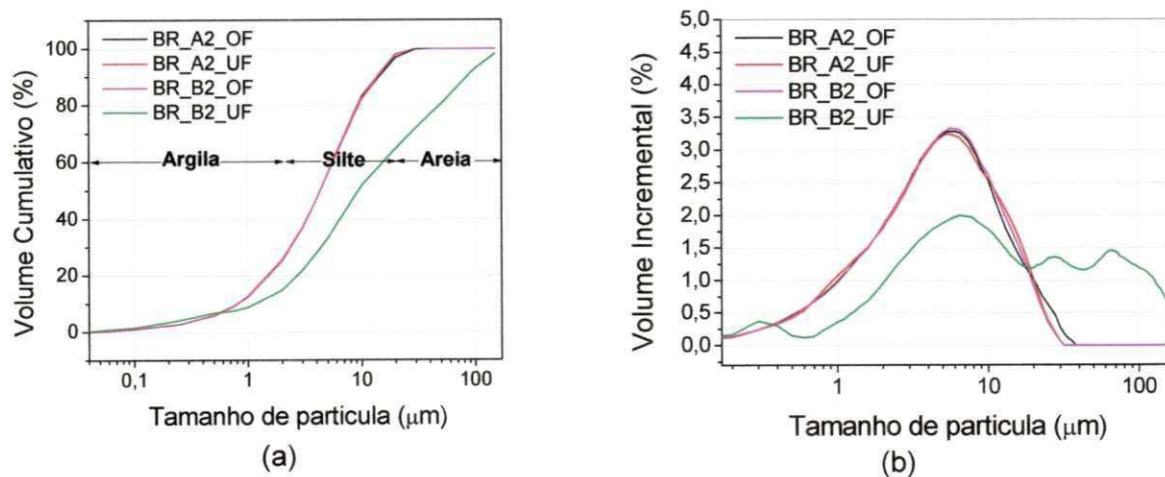


Figura 16. Análises granulométricas da argila Brasgel PA nas configurações: a) A2_OF; b) A2_UF; c) B2_OF e d) B2_UF

Analisando a Figura 16, verifica-se uma curva de distribuição de partículas monomodal, e apenas bimodal não muito bem caracterizada para a configuração B2 *underflow*, com diâmetro médio das partículas de (a) 5,92 μm ; (b) 5,80 μm ; (c) 5,57 μm ; (d) 27,25 μm . Observa-se cerca de (a) 25,24%; (b) 25,63%; (c) 25,09%; (d) 11,58% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de (a) 4,31 μm ; (b) 4,32 μm ; (c) 4,32 μm ; (d) 11,58 μm .

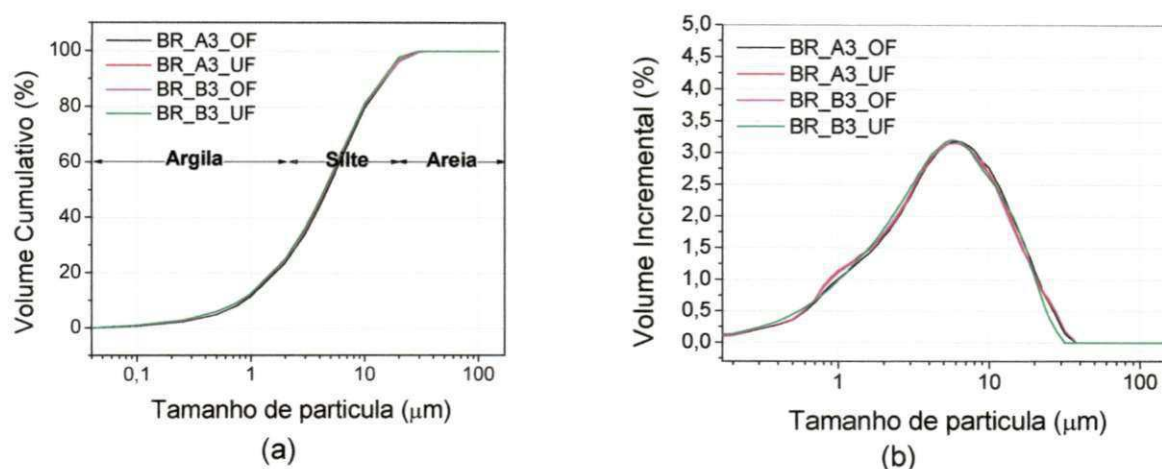


Figura 17. Análises granulométricas da argila Brasgel PA nas configurações: a) A3_OF; b) A3_UF; c) B3_OF e d) B3_UF

Analisando a Figura 17, verifica-se uma curva de distribuição de partículas monomodal, tanto para as amostras purificadas (*overflow*) quanto para os rejeito (*underflow*), com diâmetro médio das partículas de (a) 6,32 μm ; (b) 6,19 μm ; (c) 6,20 μm ; (d) 5,90 μm . Observa-se cerca de (a) 23,55%; (b) 24,96%; (c) 24,83%; (d) 25,14% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de (a) 4,69 μm ; (b) 4,53 μm ; (c) 4,51 μm ; (d) 4,40 μm .

Diante do exposto, de acordo com as Figuras 15, 16 e 17, pode-se observar uma redução do tamanho médio equivalente das partículas após o processo de hidrociclonação tanto para a configuração A1 como para o B1. A configuração A2 apresenta resultados iguais para o *overflow* e *underflow*, contudo, a configuração B2 foi capaz de promover separação granulométrica. E as configurações A3 e B3

mostram-se pouco eficientes no processo de purificação visto a similaridade entre o *overflow* e *underflow*.

Nas Figuras 18, 19 e 20 e a Tabela 12, são apresentados os resultados das análises granulométricas das amostras de Chocolate purificadas (*overflow*) e dos rejeitos (*underflow*).

Tabela 12. Frações granulométricas por tamanho de partículas da argila Chocolate (purificadas e rejeitos)

Amostras	Argila (%) ($x < 2\mu\text{m}$)	Silte (%) ($2\mu\text{m} < x < 20\mu\text{m}$)	Areia (%) ($x > 20\mu\text{m}$)	Diâmetro médio (μm)
Chocolate	8,22	72,78	19,00	12,40
CH_A1_OF	12,71	80,78	6,51	8,70
CH_A2_OF	11,70	82,21	6,09	8,84
CH_A3_OF	13,80	81,38	4,82	8,06
CH_B1_OF	9,71	85,07	5,22	9,14
CH_B2_OF	9,69	81,70	8,61	9,86
CH_B3_OF	11,49	83,34	5,17	8,82
CH_A1_UF	6,64	70,94	22,42	13,52
CH_A2_UF	7,13	64,87	28,00	15,20
CH_A3_UF	8,47	71,56	19,97	12,64
CH_B1_UF	6,03	72,45	21,52	13,43
CH_B2_UF	5,54	74,68	19,78	13,08
CH_B3_UF	5,73	74,02	20,25	13,09

x = fração acumulada.

De acordo com a Tabela 12, observa-se para as amostras purificadas uma redução no diâmetro médio das partículas e no teor de areia, quando comparado com os valores apresentados pela dispersão da amostra antes da purificação em todas as configurações do hidrociclone. Para a amostra do rejeito, observa-se que o diâmetro médio das partículas aumentou para todas as configurações do hidrociclone. Também foi possível observar um elevado percentual de volume acumulado com diâmetro médio abaixo de $2\mu\text{m}$ que correspondente a fração argila.

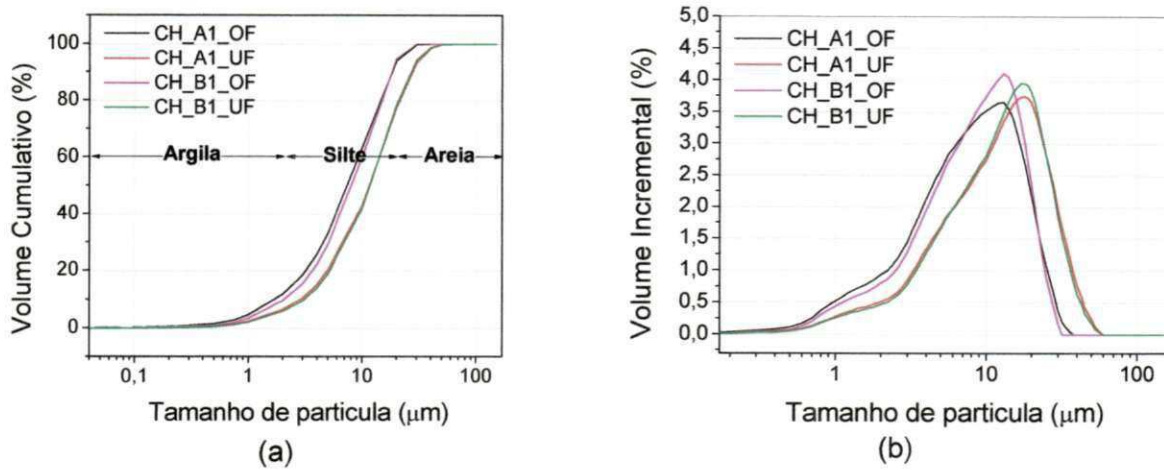


Figura 18. Análises granulométricas da argila Chocolate nas configurações: a) A1_OF; b) A1_UF; c) B1_OF e d) B1_UF

Analisando a Figura 18, verifica-se uma curva de distribuição de partículas monomodal, tanto para as amostras purificadas (*overflow*) quanto para os rejeito (*underflow*), com diâmetro médio das partículas de (a) 8,70 μm ; (b) 13,52 μm ; (c) 9,14 μm ; (d) 13,43 μm . Observa-se cerca de (a) 12,71%; (b) 6,64%; (c) 9,71%; (d) 6,03% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de (a) 7,23 μm ; (b) 8,19 μm ; (c) 11,88 μm ; (d) 11,88 μm .

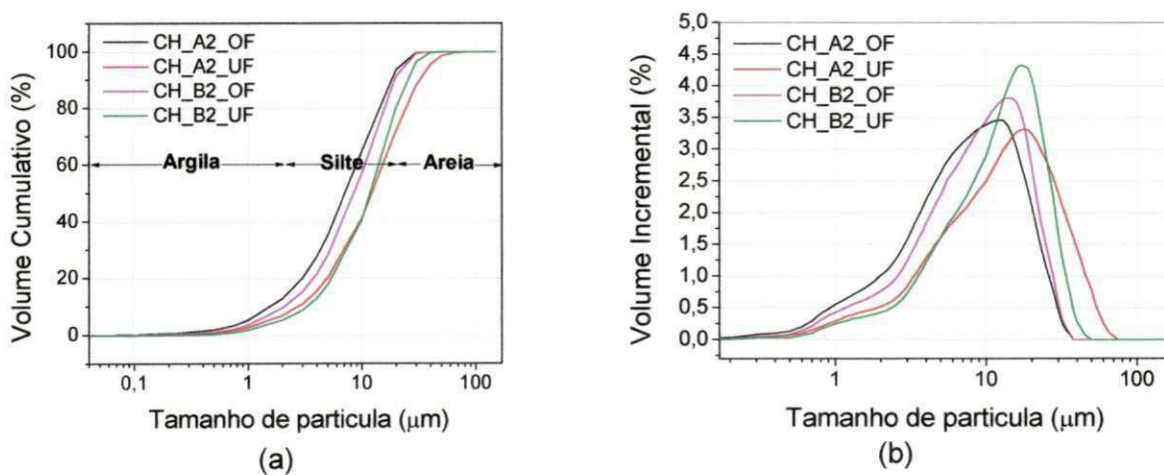


Figura 19. Análises granulométricas da argila Chocolate nas configurações: a) A2_OF; b) A2_UF; c) B2_OF e d) B2_UF

Analisando a Figura 19, verifica-se uma curva de distribuição de partículas monomodal, tanto para as amostras purificadas (*overflow*) quanto para os rejeito (*underflow*), com diâmetro médio das partículas de (a) 8,84 μm ; (b) 15,20 μm ; (c) 9,86 μm ; (d) 13,08 μm . Observa-se cerca de (a) 11,70%; (b) 7,13%; (c) 9,69%; (d) 5,54% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de (a) 7,53 μm ; (b) 12,44 μm ; (c) 8,64 μm ; (d) 12,08 μm .

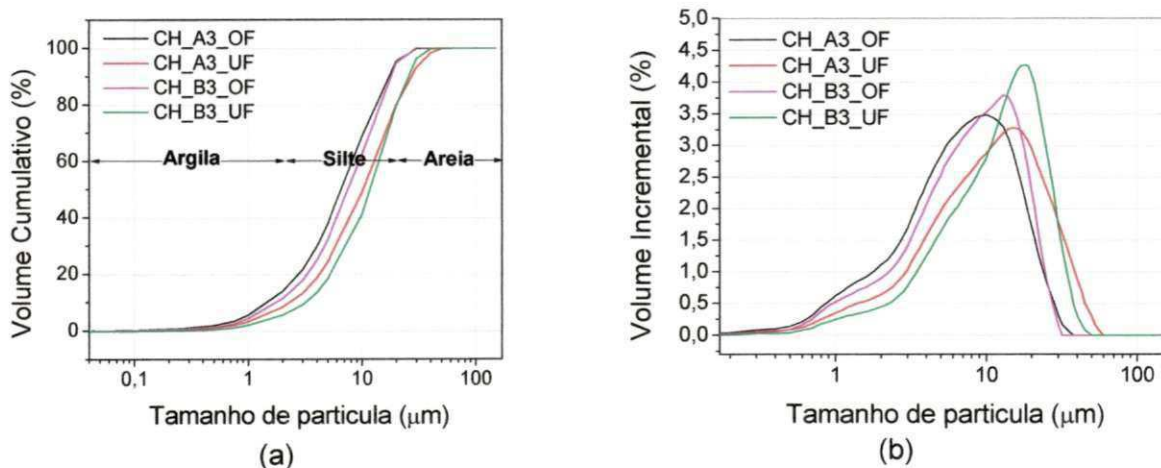


Figura 20. Análises granulométricas da argila Chocolate nas configurações: a) A3_OF; b) A3_UF; c) B3_OF e d) B3_UF

Analisando a Figura 20, verifica-se uma curva de distribuição de partículas monomodal, tanto para as amostras purificadas (*overflow*) quanto para os rejeitos (*underflow*), com diâmetro médio das partículas de (a) 8,06 μm ; (b) 12,64 μm ; (c) 8,82 μm ; (d) 13,09 μm . Observa-se cerca de (a) 13,80%; (b) 8,47%; (c) 11,49%; (d) 5,73% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de (a) 6,67 μm ; (b) 10,23 μm ; (c) 7,68 μm ; (d) 12,05 μm .

De acordo com as Figuras 18, 19 e 20 que corresponde às amostras de argilas Chocolate após hidrociclonagem, observa-se que todas as configurações foram capazes de promover separação granulométrica. Entretanto, as configurações que apresentaram uma redução significativa do tamanho médio equivalente das partículas após o processo de hidrociclonagem foram A3 e A1.

Numa análise conjunta, verifica-se através da análise granulométrica, que o tratamento de purificação conduziu a uma redução do tamanho médio equivalente das partículas, um aumento da fração de finos e uma diminuição no teor de areia, e que as melhores configurações do hidroclone para o processo de purificação para a argila Brasgel PA foram B1 e A1, já para a argila Chocolate foram, A3 e A1. Resultados de estudos análogos foram observados por Martins (2009).

4.2.2 Composição química por fluorescência de raios X

As composições químicas da argila Brasgel PA após o processo de hidrociclonagem estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13. Composição química da argila Brasgel PA após hidrociclonagem

Amostras	Óxidos (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Outros	PR
Brasgel PA	62,20	16,66	7,78	1,34	2,17	1,58	0,51	1,15	6,61
BR_A1_OF	58,81	19,01	7,76	1,05	2,59	1,93	0,44	1,10	7,3
BR_A2_OF	59,04	18,38	7,87	1,11	2,50	1,82	0,47	1,11	7,7
BR_A3_OF	58,88	18,42	8,03	1,10	2,40	1,73	0,48	1,17	7,8
BR_B1_OF	58,91	18,86	8,09	1,03	2,55	1,83	0,43	1,10	7,2
BR_B2_OF	58,94	18,54	7,91	1,07	2,51	1,85	0,45	1,11	7,6
BR_B3_OF	59,11	18,32	7,79	1,11	2,51	1,77	0,48	1,11	7,8
BR_A1_UF	61,69	16,20	6,95	1,57	2,15	1,61	0,60	1,02	8,2
BR_A2_UF	60,26	17,67	7,46	1,22	2,32	1,59	0,48	1,00	8,0
BR_A3_UF	58,29	18,34	7,79	1,14	2,52	2,11	0,46	1,05	8,3
BR_B1_UF	66,29	14,71	6,78	1,82	1,98	1,46	0,69	0,97	5,3
BR_B2_UF	60,79	17,28	7,38	1,45	2,24	1,72	0,56	1,07	7,5
BR_B3_UF	59,81	18,32	7,60	1,20	2,43	1,71	0,49	1,15	7,3

PR – Perda ao Rubro.

Comparando os resultados apresentados na Tabela 13 das amostras de argilas bentoníticas Brasgel PA inicial e purificada, observam-se as seguintes

variações da composição química após o processo de hidrociclonagem: redução nos teores de SiO_2 , CaO e K_2O , que estão presentes nas frações mais grosseiras, e aumento nos teores de Al_2O_3 e PR que relaciona ao aumento do teor de fração argila, os demais teores apresentam-se similares. De forma geral, verifica-se que ocorreu diminuição mais acentuada do teor de sílica das amostras purificadas por hidrociclonagem para a configuração A1.

As composições químicas da argila Chocolate após o processo de hidrociclonagem estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14. Composição química da argila Chocolate após hidrociclonagem

Amostras	Óxidos (%)								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Outros	PR
Chocolate	57,65	18,83	10,44	0,36	2,74	0,00	0,40	1,26	8,72
CH_A1_OF	55,49	19,33	8,97	0,35	2,74	0,00	0,37	1,14	12,0
CH_A2_OF	56,56	20,05	9,20	0,36	2,89	0,00	0,47	1,33	9,6
CH_A3_OF	55,61	19,92	8,96	0,34	2,96	0,00	0,48	1,22	11,0
CH_B1_OF	56,77	20,09	9,42	0,36	2,90	0,00	0,21	0,93	9,3
CH_B2_OF	57,56	20,46	10,21	0,40	2,96	0,00	0,25	1,45	6,8
CH_B3_OF	56,99	20,42	9,05	0,38	3,07	0,00	0,21	1,06	8,9
CH_A1_UF	56,58	19,91	10,36	0,37	2,81	0,00	0,25	1,01	8,7
CH_A2_UF	55,85	20,28	9,90	0,37	2,90	0,00	0,25	1,19	9,3
CH_A3_UF	53,97	19,60	9,65	0,35	2,89	0,00	0,44	1,15	12,3
CH_B1_UF	55,81	20,68	9,40	0,37	1,98	0,00	0,24	1,09	9,5
CH_B2_UF	55,46	20,30	9,89	0,37	2,91	0,00	0,27	1,00	9,9
CH_B3_UF	55,60	20,19	9,33	0,36	2,92	0,00	0,23	1,14	10,3

PR – Perda ao Rubro.

Comparando os resultados apresentados na Tabela 14 das amostras de argilas bentoníticas Chocolate inicial e purificada, observam-se as seguintes variações da composição química após o processo de purificação: o teor de SiO_2 em todos os casos mostra-se menor que a amostra inicial, ocorreu um aumento no teor de Al_2O_3 e PR devido à maior concentração da fração argila; diminuição do teor de

Fe_2O_3 devido à eliminação, através da purificação, de pequenas quantidades de minerais de ferro provavelmente na forma de goetita e hematita, e frações grosseiras de argilominerais esmectíticos, os demais teores apresentam-se similares. Dessa forma, verifica-se que ocorreu diminuição mais acentuada do teor de sílica e aumento da porcentagem de PR das amostras purificadas por hidrociclonagem para a configuração A1.

4.2.3 Difração de raios X

Nas Figuras 21 e 22, estão apresentados os resultados das difrações de raios X da argila Brasgel PA após hidrociclonagem, para as amostras purificadas (*overflow*) e rejeitos (*underflow*), respectivamente.

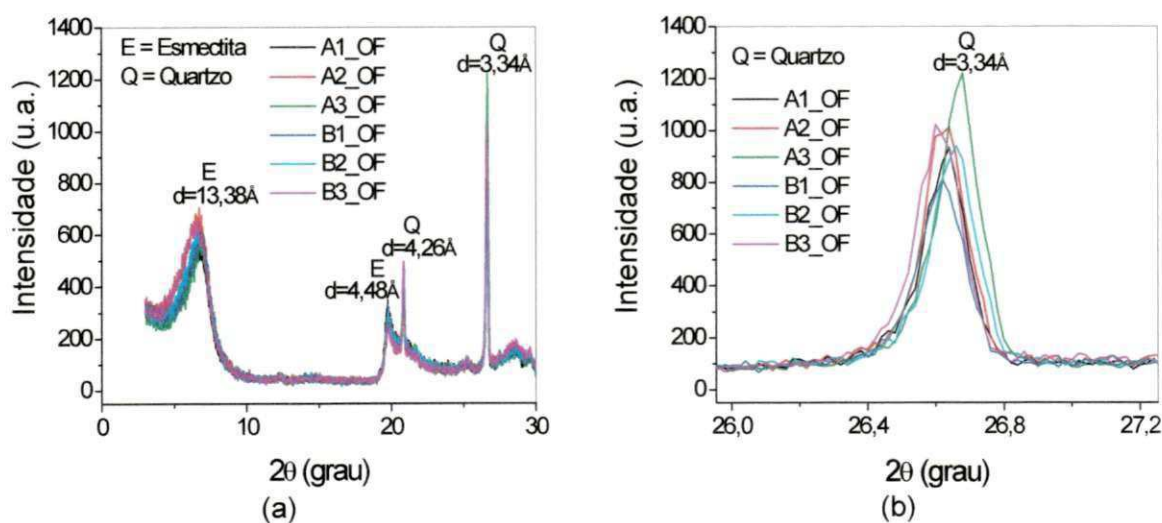


Figura 21. Difração de raios X da argila Brasgel PA após hidrociclonagem (*overflow*)

Através do difratograma da argila bentonítica, Figura 21 (a), observa-se a presença de argilomineral do grupo da esmectita, caracterizado pelas distâncias interplanares de 13,38Å e 4,48Å. Percebe-se que ocorreu um aumento da intensidade dos picos característicos do argilomineral esmectítico em todas as amostras coletadas do purificado e rejeito, indicando que ocorreu aumento do teor do argilomineral. A presença de quartzo é caracterizada pelas distâncias de 4,26Å e 3,34Å. Pela Figura 21 (b), observa-se apenas a presença do quartzo, caracterizado pela distância interplanar de 3,34Å. É perceptível que ocorreu uma maior redução da

intensidade do pico característico do quartzo nas configurações B1 e A1, indicando que ocorreu diminuição das concentrações das frações de quartzo para as amostras após purificação, resultado que confirma os dados de análises granulométricas apresentados anteriormente.

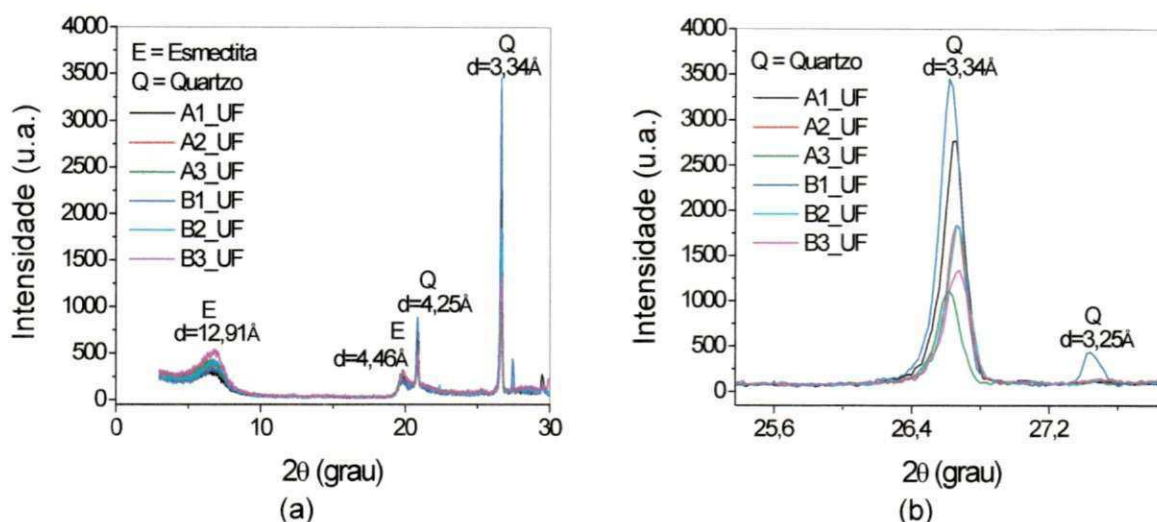


Figura 22. Difração de raios X da argila Brasgel PA após hidrociclonagem (*underflow*)

Por meio do difratograma da Figura 22 (a), observa-se a presença de argilomineral esmectítico caracterizado pelas distâncias interplanares de 12,91Å e 4,46Å. A presença de quartzo é caracterizada pelas distâncias de 3,34 Å e 4,25Å. Pela Figura 22 (b), observa-se apenas a presença de quartzo pelas distâncias interplanares de 3,34Å e 3,25Å. Nota-se novamente que as maiores intensidades do *underflow* são das amostras B1 e A1, confirmando que estas configurações são as mais adequadas para purificação da argila Brasgel PA. As amostras dos rejeitos apresentaram aumento significativo da intensidade dos picos característicos do quartzo, indicando que ocorreu concentração das frações de quartzo no rejeito com diminuição da fração argila, evidenciado pela diminuição da intensidade do pico característico da esmectita.

Uma análise conjunta dos resultados mostra que a eficiência do processo de purificação através da hidrociclonagem pode ser facilmente observada por análise granulométrica e difração de raios X, sendo as configurações mais eficientes: B1 e A1.

Nas Figuras 23 e 24, estão apresentados os resultados das difrações de raios

X da argila Chocolate após hidrociclonagem para as amostras purificadas (*overflow*) e rejeitos (*underflow*), respectivamente.

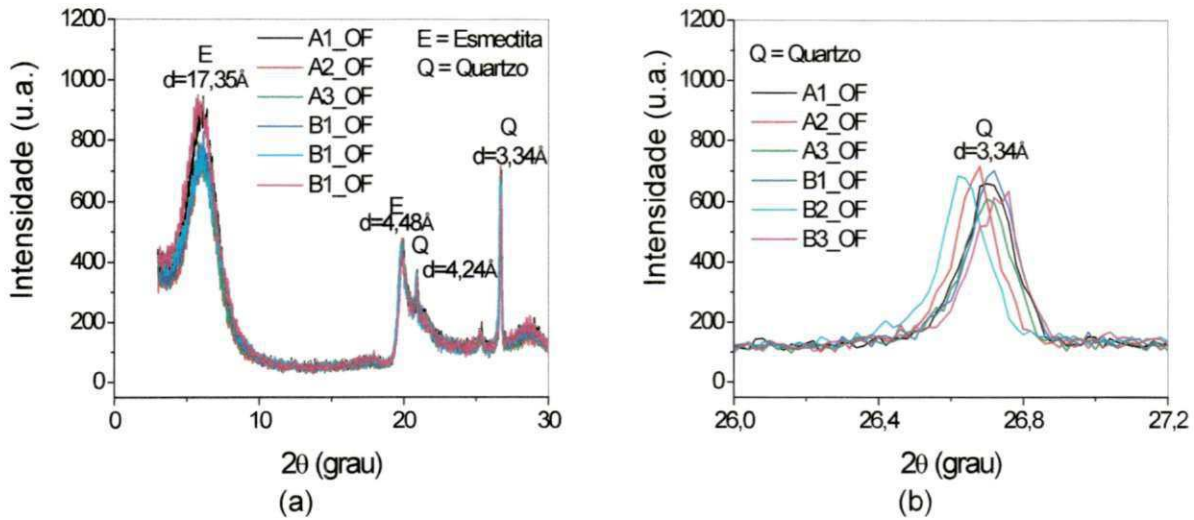


Figura 23. Difração de raios X da argila Chocolate após hidrociclonagem (*overflow*)

Analisando o difratograma da Figura 23 (a), observa-se à presença de argilomineral esmectítico, caracterizado pelas distâncias interplanares de 17,35Å e 4,48Å. A presença de quartzo é caracterizada pelas distâncias de 4,24Å e 3,34Å. Pela Figura 23 (b), observa-se apenas a presença de quartzo, caracterizado pela distância interplanar de 3,34Å.

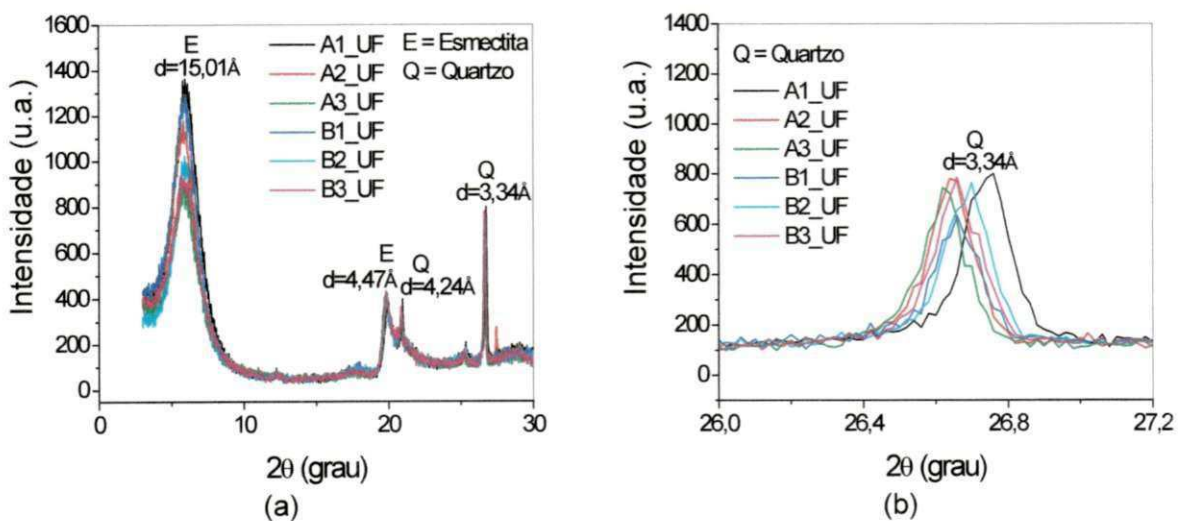


Figura 24. Difração de raios X da argila Chocolate após hidrociclonagem (*underflow*)

De acordo com o difratograma da Figura 24 (a), observa-se a presença de argilomineral esmectítico caracterizado pelas distâncias interplanares de 15,01Å e 4,47Å. A presença de quartzo é caracterizada pelas distâncias de 4,24Å e 3,34Å. Pela Figura 24 (b), observa-se apenas a presença de quartzo pela distância interplanar de 3,34Å.

Uma análise conjunta dos resultados mostra que ocorreu um aumento da intensidade dos picos característico do argilomineral esmectítico em todas as amostras do purificado e rejeito, indicando que ocorreu um aumento no teor deste argilomineral e, apesar da redução na concentração de quartzo das amostras purificadas, não foi possível verificar através do DRX a separação granulométrica da Chocolate através do processo de hidrociclonagem, já que as amostras, em todas as configurações do hidrociclone, apresentaram intensidades similares.

4.2.4 Avaliação das configurações do hidrociclone – Etapa III

Na Tabela 15, apresenta-se um resumo das melhores configurações do hidrociclone, em escala decrescente, para as caracterizações e argilas estudadas.

Tabela 15. Avaliação das configurações do hidrociclone.

Caracterização	Melhores configurações	
	Brasgel PA	Chocolate
AG	B1/A1	A3/A1
EDX	A1/B1	A1/A3
DRX	B1/A1	A3/A1

No que se refere à caracterização feita por AG, observa-se que as configurações B1 e A1 são as que apresentam melhores resultados para a argila Brasgel PA, já para Chocolate são A3 e A1, visto que estas amostras apresentaram uma redução significativa do tamanho médio equivalente das partículas, um aumento no teor da fração argila e uma diminuição no teor de areia.

As análises feitas por EDX indicam que, para a argila Brasgel PA, os melhores resultados com redução dos teores típicos das frações mais grosseiras,

em ordem decrescente foram A1 e B1. Para a argila Chocolate, as melhores configurações foram A1 e A3.

Os DRX das amostras de argila Brasgel PA mostraram que os melhores resultados com redução do teor de quartzo no produto e menor teor de fração argila no rejeito ocorreram para as configurações B1 e A1. Para a argila Chocolate, os melhores resultados foram apresentados para as configurações: A3 e A1.

Diante do exposto, verifica-se que como a configuração A1 ficou sempre entre as duas melhores configurações para ambas as amostras, foi selecionada essa configuração para prosseguir esta pesquisa com o processo de purificação (*overflow*) com as argilas: Cinza Superior, Cinza Inferior, Verde Superior e Verde Inferior, e em seguida com o processo de organofilização.

4.3 Caracterização das amostras purificadas (Cubati, PB)

4.3.1 Análise granulométrica por difração de laser

Na Figura 25 e na Tabela 16, estão apresentados os resultados das análises granulométricas das argilas purificadas (*overflow*), para a configuração selecionada do hidrociclone na etapa anterior (Etapa III), A1, que conduziu a uma boa eficiência comum para ambas as argilas no processo de purificação, mediante resultados apresentados na seção anterior.

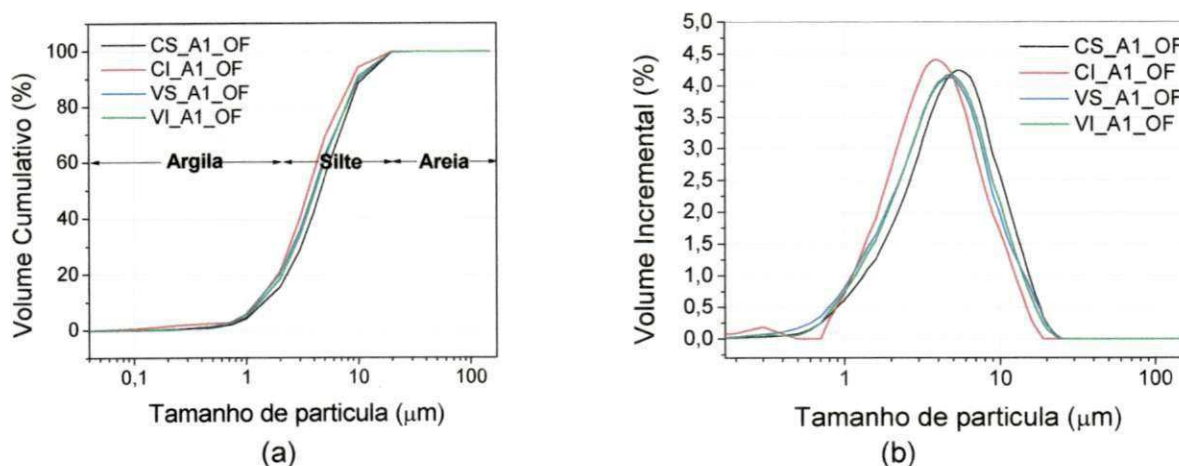


Figura 25. Análises granulométricas das argilas: Cinza Superior, Cinza Inferior, Verde Superior e Verde Inferior, purificadas: volume acumulado (a), histograma (b)

Tabela 16. Frações granulométricas por tamanho de partículas das argilas Cubati, após hidrociclonagem

Amostras	Argila (%) ($x < 2\mu\text{m}$)	Silte (%) ($2\mu\text{m} < x < 20\mu\text{m}$)	Areia (%) ($x > 20\mu\text{m}$)	Diâmetro médio (μm)
Cinza Superior	16,47	74,12	9,41	7,87
CS_A1_OF	19,51	80,28	0,21	5,43
Cinza Inferior	18,62	71,83	9,55	7,76
CI_A1_OF	21,27	78,73	0,00	4,29
Verde Superior	17,13	73,10	9,77	8,24
VS_A1_OF	20,45	79,33	0,22	4,86
Verde Inferior	13,01	72,74	14,25	10,07
VI_A1_OF	18,62	81,24	0,14	4,92

x = fração acumulada.

Analisando a Figura 25 e a Tabela 16, verifica-se que as argilas, após o processo de purificação, apresentaram uma curva de distribuição de partículas monomodal, na qual foi possível observar, uma concentração de partículas entre 4 e $8\mu\text{m}$, sendo obtido um diâmetro médio de partículas menor de $4,29\mu\text{m}$ para a argila Cinza Inferior purificada e maior de $5,43\mu\text{m}$ para a Cinza Superior purificada. Também foi possível observar um elevado percentual de volume acumulado com diâmetro médio abaixo de $2\mu\text{m}$, equivalente a 21,27% para a Cinza Inferior purificada, correspondente a fração argila, e de 18,62% para a Verde Inferior purificada. Para o volume acumulado de silte (diâmetro de partículas superior a $2\mu\text{m}$ e menor do que $20\mu\text{m}$) das quatro argilas foram superiores a 78,0%.

Comparando os resultados com Ferreira *et al.* (2008), apesar de utilização de métodos distintos de purificação, ambos evidenciaram que o processo de purificação conduziu a uma redução do tamanho médio equivalente das partículas, um aumento no teor da fração argila e uma diminuição no teor de areia, sendo características favoráveis para o processo de organofilização.

4.3.2 Composição química por fluorescência de raios X

Na Tabela 17, estão apresentadas as composições químicas das argilas: Cinza Superior, Cinza Inferior, Verde Superior e Verde Inferior, após o processo de hidrociclonagem.

Tabela 17. Composição química das argilas purificadas de Cubati, PB

Amostras	Óxidos (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Outros	PR
Cinza Superior	53,50	26,12	3,70	0,80	3,24	0,00	0,84	1,26	10,59
CS_A1_OF	52,87	26,14	3,68	0,79	3,22	0,00	0,64	1,13	11,45
Cinza Inferior	55,57	23,38	5,08	1,53	3,23	0,00	0,34	1,00	9,87
CI_A1_OF	53,08	23,69	5,36	1,08	3,04	0,00	0,24	0,93	12,57
Verde Superior	50,43	22,61	10,23	0,57	2,84	0,00	1,67	1,20	10,45
VS_A1_OF	45,83	21,86	10,37	0,53	2,69	0,00	1,43	1,15	16,41
Verde Inferior	50,46	26,16	6,67	0,68	2,66	0,00	0,73	1,12	11,52
VI_A1_OF	44,76	23,71	6,07	0,63	2,43	0,00	0,54	0,95	20,91

PR – Perda ao Rubro.

Comparando os resultados das amostras de argilas bentoníticas inicial com as purificadas, observam-se as seguintes variações da composição química após o processo de hidrociclonagem: redução nos teores de SiO₂, CaO e K₂O, que estão presentes nas frações mais grosseiras, e aumento nos teores de Al₂O₃ e PR indicando maior concentração da fração argilosa, os demais teores apresentam-se similares.

4.3.3 Difração de raios X

Na Figura 26, estão apresentados os resultados das difrações de raios X das argilas: Cinza Superior, Cinza Inferior, Verde Superior e Verde Inferior, após hidrociclonagem.

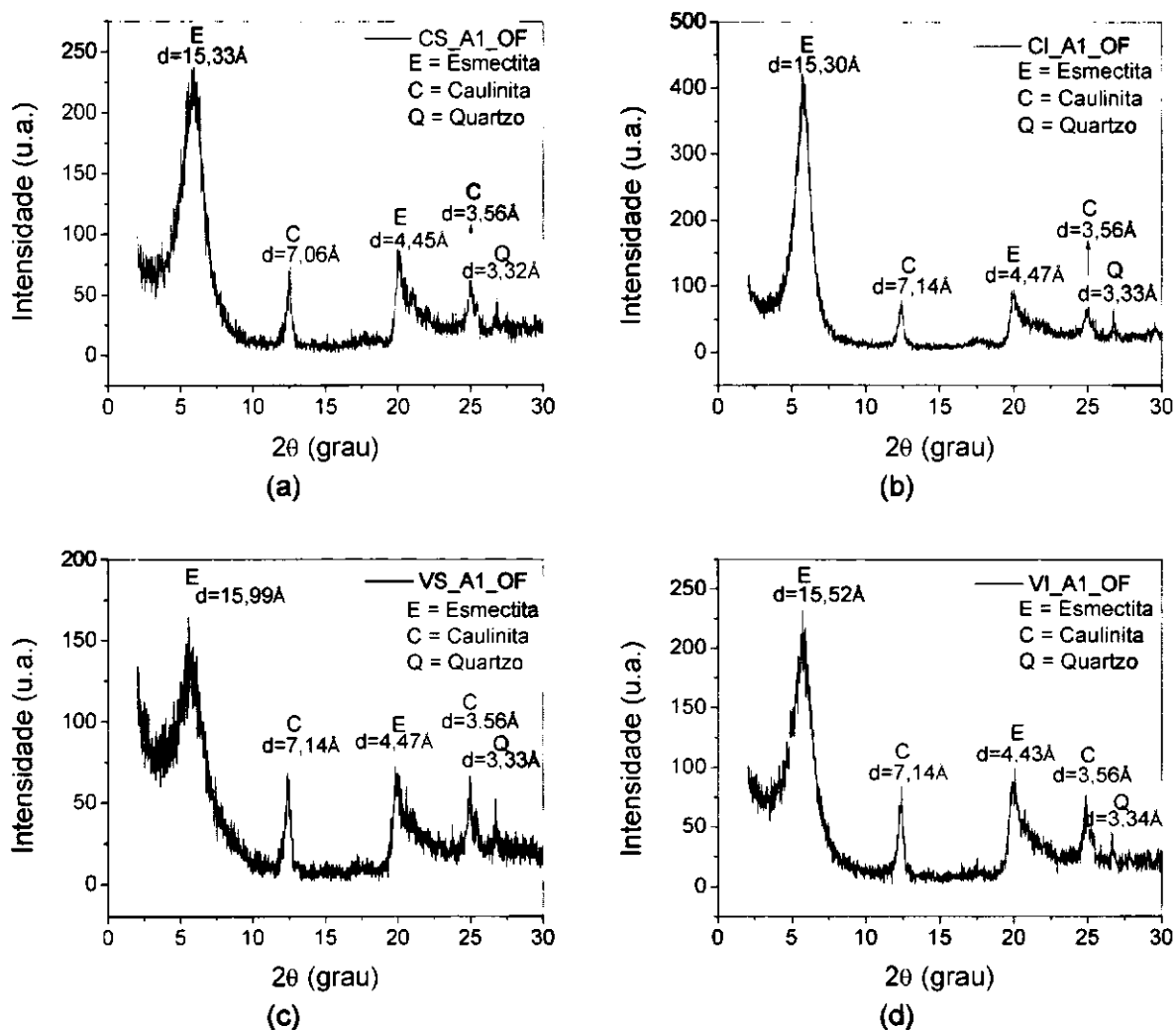


Figura 26. Difração de raios X das argilas: (a) Cinza Superior, (b) Cinza Inferior, (c) Verde Superior, e (d) Verde Inferior, após hidrociclonagem

Através do difratograma da argila bentonítica Cinza Superior, Figura 26 (a), observa-se que a amostra apresenta as seguintes fases mineralógicas: argilomineral do grupo da esmeclita, caracterizado pelas distâncias interplanares de 15,33Å e 4,45Å; caulinita, caracterizada pelas distâncias interplanares em torno de 7,06Å e 3,56Å; e quartzo, caracterizado pela distância de 3,32Å.

Analisando o difratograma da Figura 26 (b), observa-se que a amostra Cinza Inferior, apresentou as seguintes fases mineralógicas: argilomineral do grupo da esmeclita, caracterizado pelas distâncias interplanares de 15,30Å e 4,47Å; caulinita,

caracterizada pelas distâncias interplanares em torno de 7,14Å e 3,56Å; e quartzo, caracterizado pela distância de 3,33Å.

Analisando o difratograma da Figura 26 (c), observa-se que a amostra Verde Superior, apresentou as seguintes fases mineralógicas: argilomineral do grupo da esmectita, caracterizado pelas distâncias interplanares de 15,99Å e 4,47Å; caulinita, caracterizada pelas distâncias interplanares em torno de 7,14Å e 3,56Å; e quartzo, caracterizado pela distância de 3,33Å.

Analisando o difratograma da Figura 26 (d), observa-se que a amostra Verde Inferior, apresentou as seguintes fases mineralógicas: argilomineral do grupo da esmectita, caracterizado pelas distâncias interplanares de 15,52Å e 4,43Å; caulinita, caracterizada pelas distâncias interplanares em torno de 7,14Å e 3,56Å; e quartzo, caracterizado pela distância de 3,34Å.

Uma análise conjunta dos resultados mostra que a eficácia do processo de purificação através da hidrociclonagem pode ser facilmente observada por análise granulométrica e difração de raios X, sendo perceptível que ocorreu uma redução significativa na intensidade dos picos associados ao quartzo e a caulinita, evidenciando a eficiência do tratamento de purificação da remoção de grande parte dos minerais acessórios. Valores similares foram observados por Ferreira *et al.* (2008), Martins (2009), Boylu *et al.* (2010).

4.4 Caracterização das argilas organofílicas obtidas – Etapa IV

4.4.1 Difração de raios X

Na Figura 27, estão apresentados os difratogramas de raios X das argilas organofílicas tratadas com o tensoativo iônico Praepagen WB[®] no teor de 31% de massa ativa do tensoativo (e 37,5% do teor total), tanto para as amostras não purificadas como para as purificadas, visando analisar o comportamento de expansão da distância interplanar d_{001} .

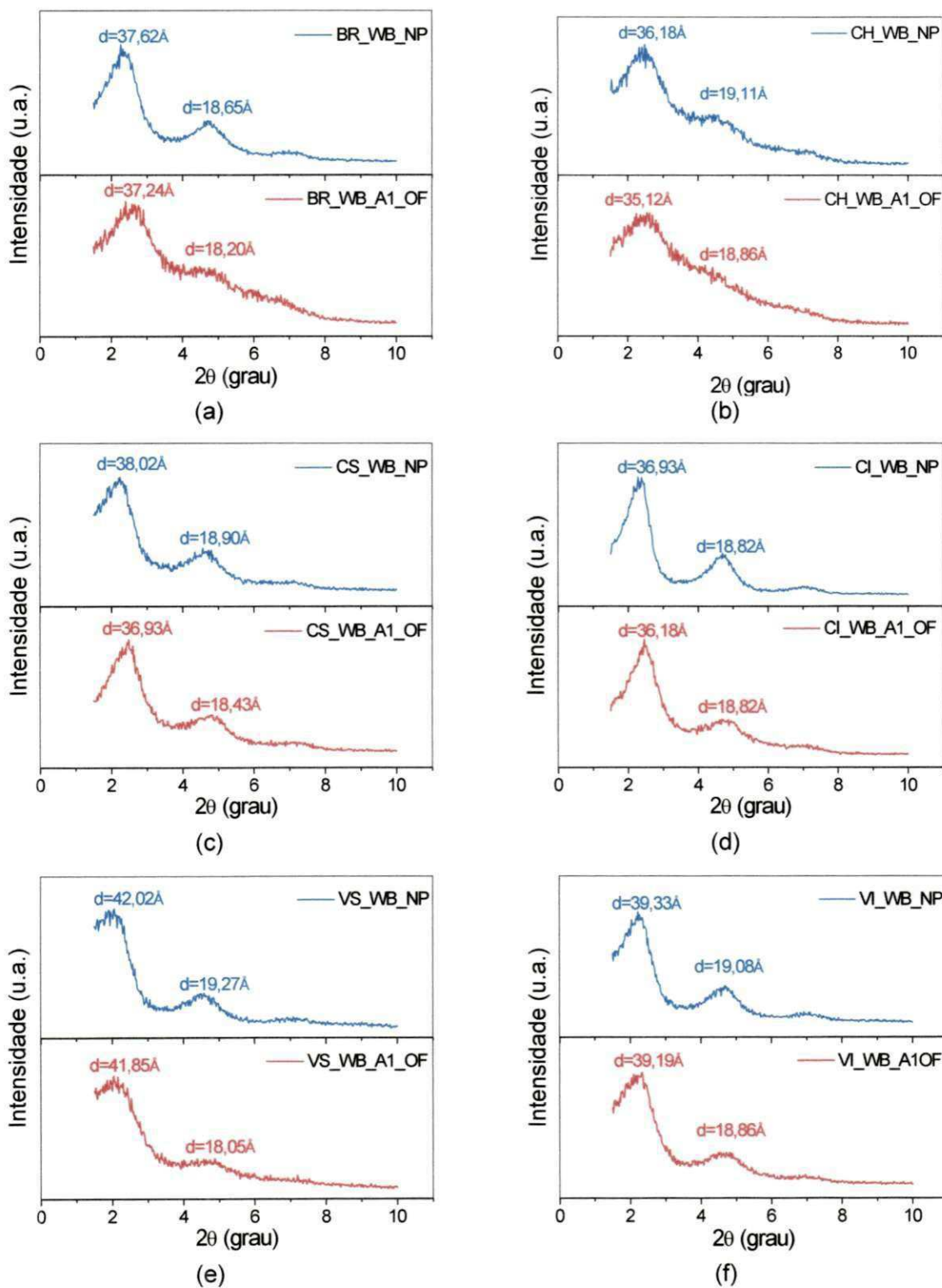


Figura 27. Difração de raios X das argilas organofílicas: (a) Brasgel PA, (b) Chocolate, (c) Cinza Superior, (d) Cinza Inferior, (e) Verde Superior, (f) Verde Inferior

Analisando os difratogramas da argila organofílica Brasgel PA, na Figura 27 (a), verifica-se que a distância interplanar basal aumentou de 12,89Å para 37,62Å para a amostra industrializada não purificada e 37,24Å para a amostra organofilizada após hidrociclonagem. O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila.

Na Figura 27 (b), estão apresentados os difratogramas da argila organofílica obtida a partir da dispersão da argila Chocolate, verifica-se que a distância original aumentou de 14,95Å para 36,18Å para a amostra não purificada e 35,12Å para a amostra organofilizada após hidrociclonagem. O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila.

Analisando os difratogramas da Figura 27 (c), observa-se que a distância interplanar basal da argila Cinza Superior é de 15,54Å. Para a argila não purificada incorporada com o tensoativo, essa distância passou a ser de 38,02Å e purificada de 36,93Å, mostrando-se em ambos os casos, eficácia no processo de intercalação do tensoativo mencionado na argila, aumentando de forma notável a distância interplanar basal.

Analisando os difratogramas da Figura 27 (d), observa-se que a distância interplanar basal da argila Cinza Inferior é de 15,33Å. Para a argila não purificada incorporada com o tensoativo, essa distância passou a ser de 36,93Å e purificada de 36,18Å, mostrando-se em ambos os casos, eficácia no processo de intercalação do tensoativo mencionado na argila, aumentando de forma notável a distância interplanar basal.

Na Figura 27 (e), estão apresentados os difratogramas da argila organofílica Verde Superior, foi verificado que a distância original aumentou de 15,54Å para 42,02Å, para a amostra não purificada, e 41,85Å para a mesma amostra purificada. O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila.

Analisando os difratogramas da argila organofílica Verde Inferior, na Figura 27 (f), foi verificado que a distância original aumentou de 15,77Å para 39,33Å, para a amostra não purificada e 39,19Å para a amostra organofilizada após

hidrociclonagem. O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila.

Em todos os casos, é possível observar que a incorporação de 31% de massa ativa do tensoativo ocasionou a intercalação dos cátions do tensoativo entre as galerias das bentonitas, tornando-as organofílicas. Este fato é observado pelo deslocamento de picos de difração para ângulos menores (em torno de 2°), e um aumento considerável da distância de separação entre as camadas. Além disso, as argilas purificadas e organofilizadas apresentaram comportamento de expansão da distância interplanar basais próximos aos das argilas não purificadas. A presença dos dois picos deslocados para ângulos menores em relação aos picos originais das bentonitas sugerem que as moléculas do tensoativo foram intercaladas entre as camadas de argila em diferentes inclinações ou até mesmo em diferentes concentrações resultando em duas fases intercaladas. Comportamento de resultados semelhante foram obtidos por Ferreira *et al.* (2008), Queiroz, *et al.* (2010); Sousa *et al.* (2011) e Silva *et al.* (2011).

4.5 Inchamento de Foster

Nas Figuras desta seção, estão apresentados os resultados dos inchamentos de Foster obtidos a partir das argilas organofílicas purificadas e não purificadas. Como dito anteriormente, foram utilizados como meios líquidos orgânicos dispersantes: óleo diesel, querosene, "Varsol", óleo de milho, óleo de girassol, óleo de soja, óleo de canola, álcool etílico hidratado diluído e álcool etílico absoluto FB. Os valores obtidos no inchamento foram comparados com os da Tabela 4, na qual são apresentadas as faixas de valores adotadas para o teste de inchamento de Foster.

Analisando as Figuras 28 e 29 para os meios orgânicos: óleo diesel e querosene, as argilas organofílicas estudadas apresentaram "inchamento médio", indicando uma afinidade química entre o tensoativo, o meio orgânico e a argila organofílica; algumas com valores acima de 8mL/g que indicam "inchamento alto" após agitação, no entanto as argilas organofílicas que apresentaram uma maior

afinidade química nesses meios, que indicam “inchamento alto”, tanto sem agitação quanto com agitação, foram: BR_WB_NP; CH_WB_NP e CS_WB_A1_OF.

De acordo com a Figura 30, os inchamentos feitos com meio orgânico “Varsol”, evidenciam que as amostras apresentaram de “inchamento baixo” a “inchamento médio” tanto com agitação quanto sem agitação, havendo, dessa forma, uma menor afinidade química quando comparados com os meios: óleo diesel e querosene.

No que se refere aos óleos de milho (Figura 31), girassol (Figura 32), soja (Figura 33) e canola (Figura 34), foram consideradas apenas as leituras “com agitação” entre os inchamentos, pois estes óleos apresentaram tensão superficial muito alta, o que dificultou a medição “sem agitação”, já que é necessária uma agitação mínima para que a argila decante. Esses óleos apresentaram em todos os casos “inchamento baixo”, exceto para a argila CS_WB_A1_OF, que apresentou “inchamento alto”.

Para os meios: álcool etílico hidratado diluído (Figura 35), e álcool etílico absoluto FB (Figura 36), ambos apresentaram, na maioria dos casos, “inchamento baixo”, tanto sem agitação, quanto com agitação, havendo pouca afinidade química entre o tensoativo, as argilas organofílicas e esses meios orgânicos, e em algumas foram observados valores iguais ou inferiores a 2mL/g indicando “não inchamento”, exceto para a argila CS_WB_A1_OF, que apresentou “inchamento médio” para o álcool etílico hidratado diluído com agitação.

A partir de uma análise conjunta dos resultados, pode-se observar que as amostras de argilas apresentaram maior afinidade primeiramente com o (i) óleo diesel, seguido do (ii) querosene, (iii) “Varsol”, (iv) óleos comestíveis estudados, (v) álcool etílico hidratado diluído e, por fim, (vi) álcool etílico absoluto FB, sendo este o de menor afinidade. Pode-se observar também que, dentre as argilas estudadas a amostra CS_WB_A1_OF foi a única que apresentou uma maior compatibilidade e afinidade e, conseqüentemente, um melhor resultado de inchamento em todos meios líquidos orgânicos dispersantes. Verifica-se também que o processo realizado com agitação é mais eficiente no inchamento dos materiais organofílicos, uma vez que após agitação do sistema, ocorreu uma maior interação da argila organofílica com o meio orgânico.

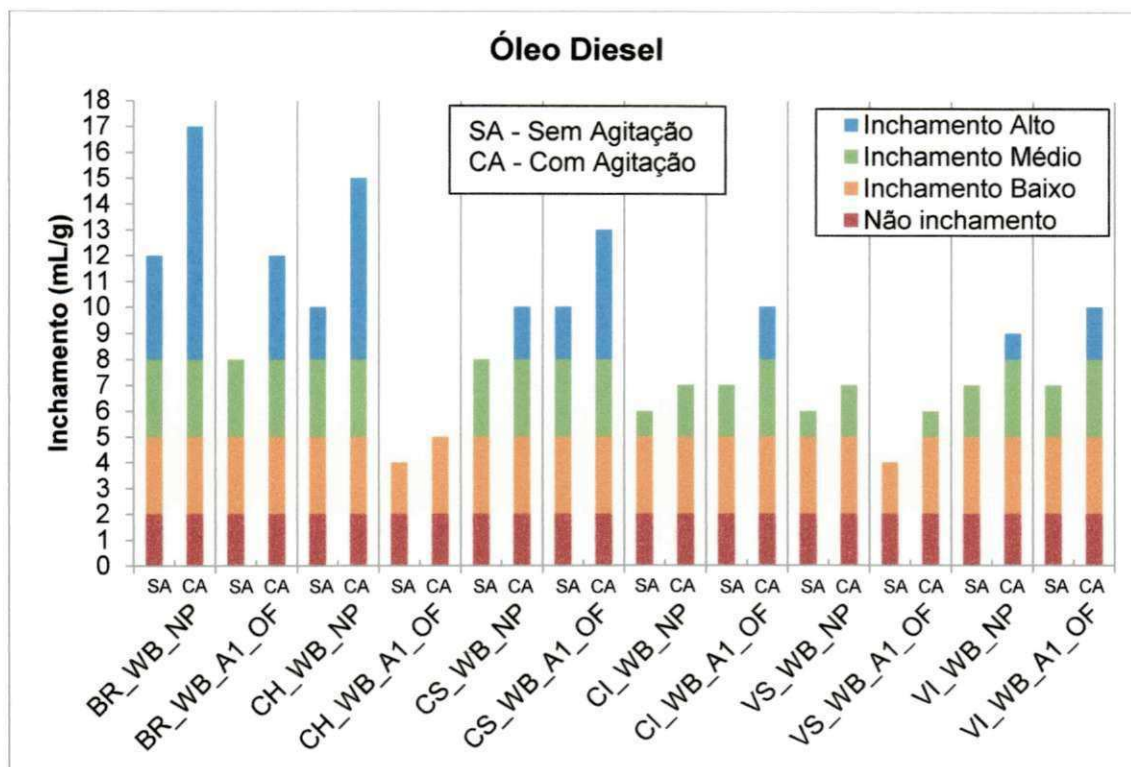


Figura 28. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo diesel

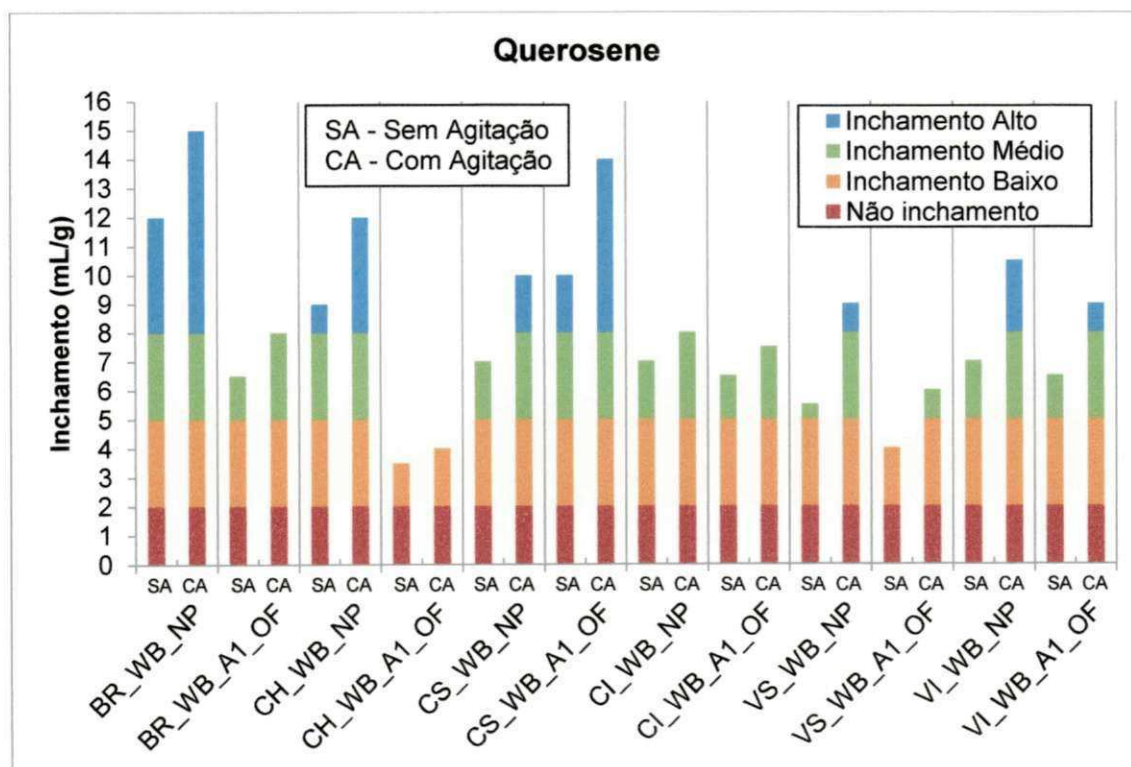


Figura 29. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o querosene

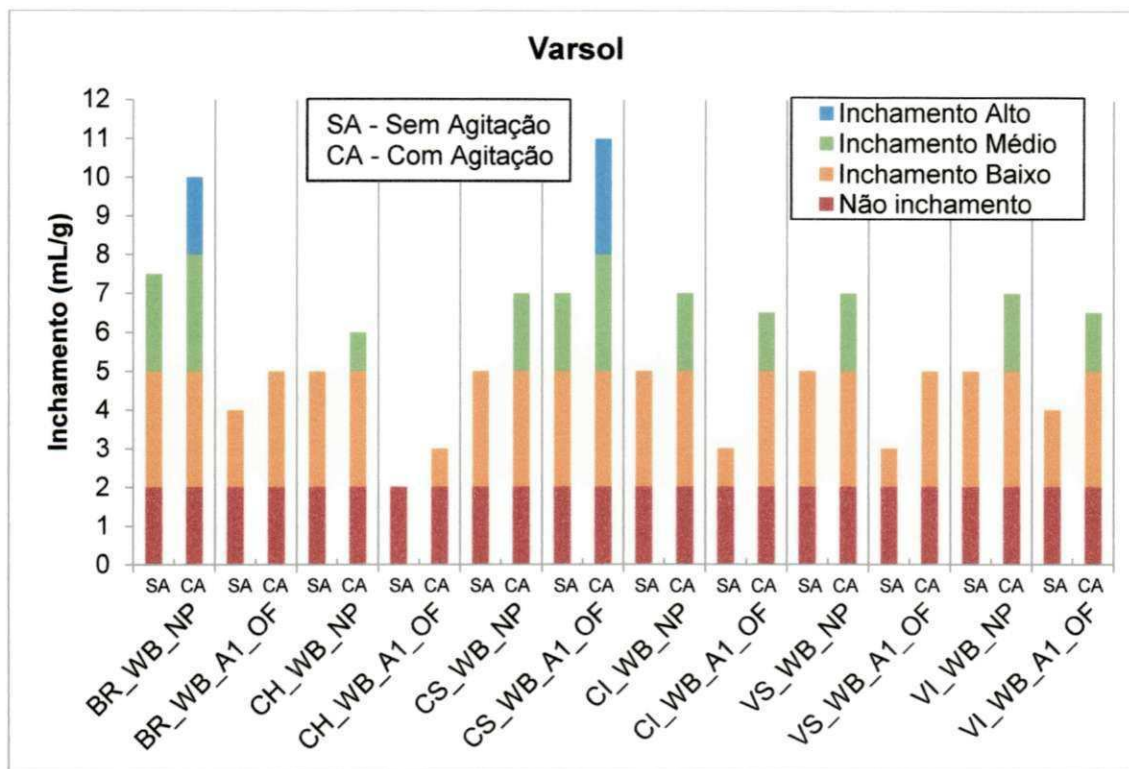


Figura 30. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o “Varsol”

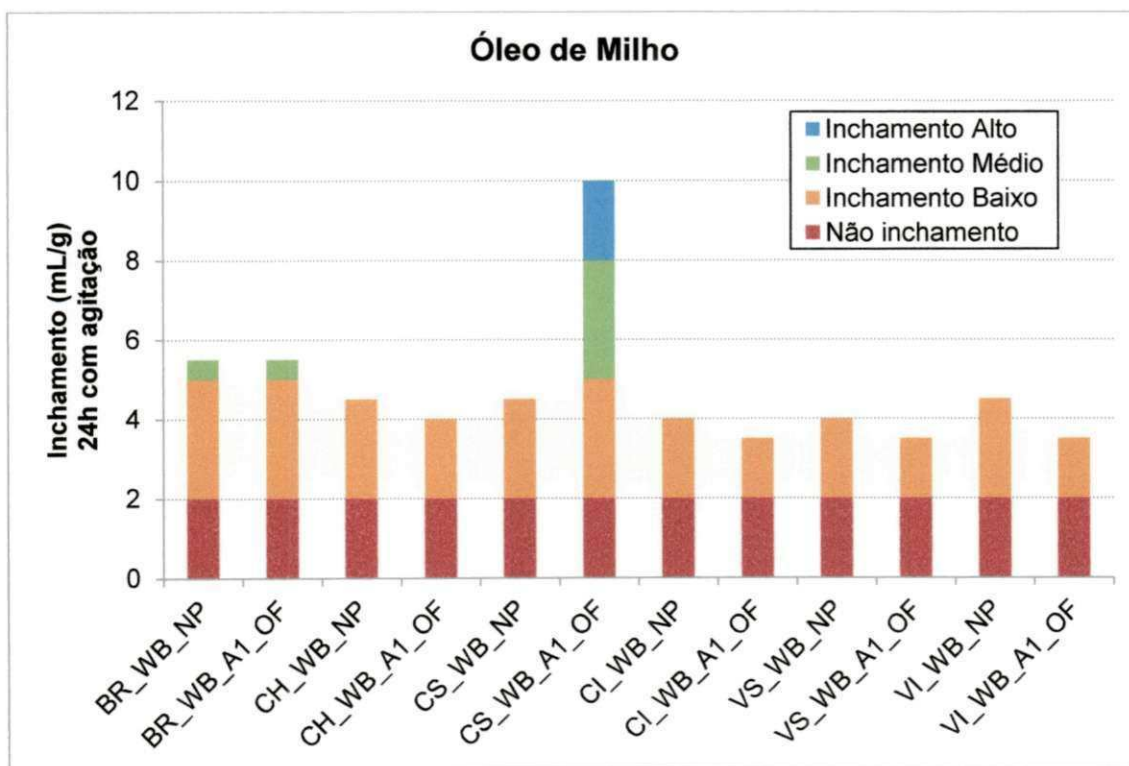


Figura 31. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de milho, medido após 24h com agitação

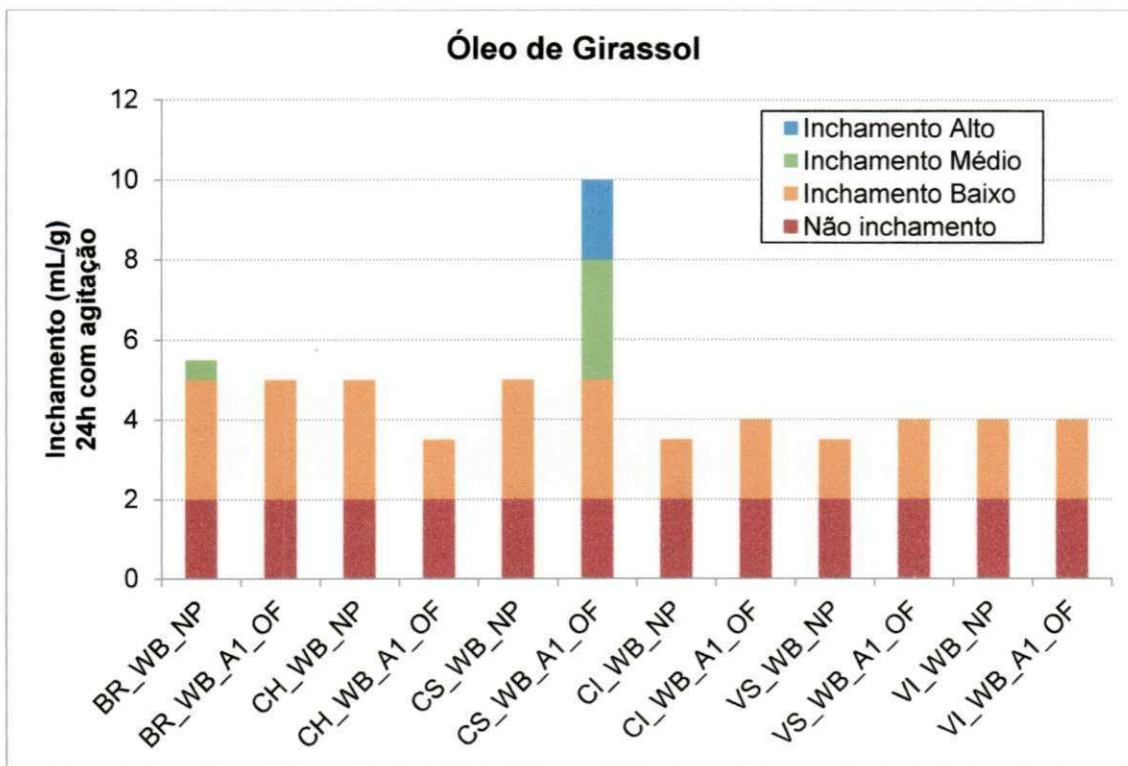


Figura 32. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de girassol, medido após 24h com agitação

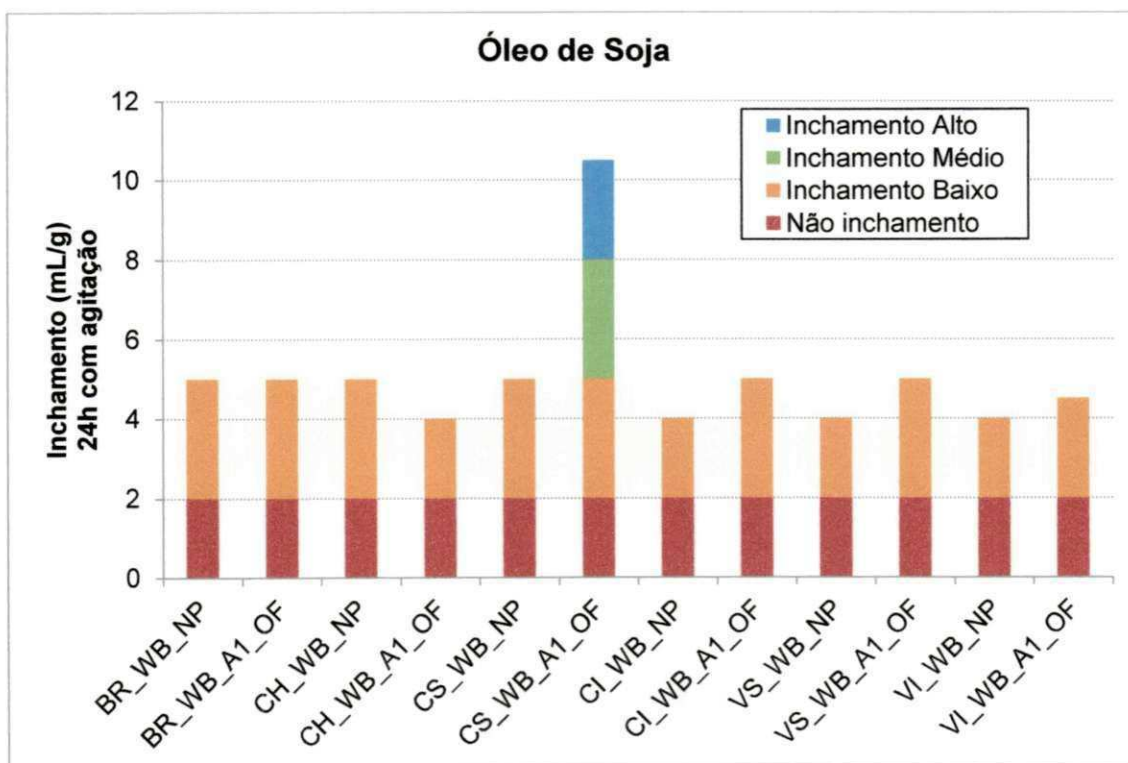


Figura 33. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de soja, medido após 24h com agitação

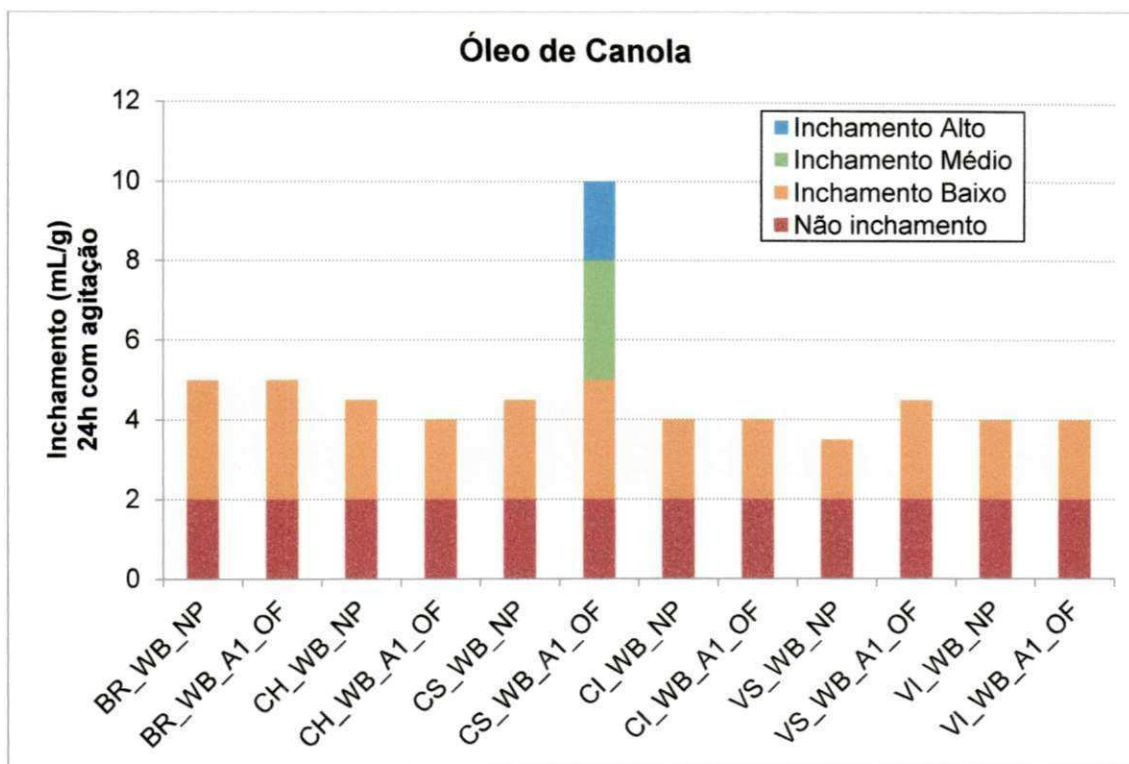


Figura 34. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de canola, medido após 24h com agitação

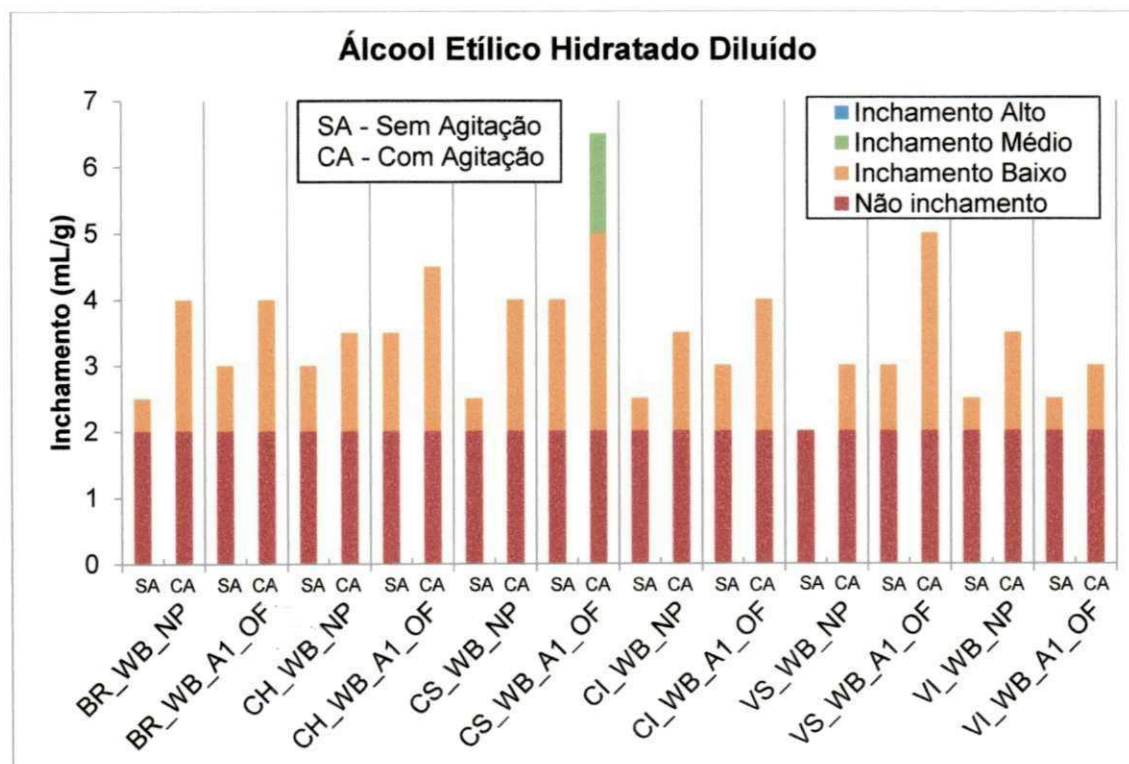


Figura 35. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o álcool etílico hidratado diluído

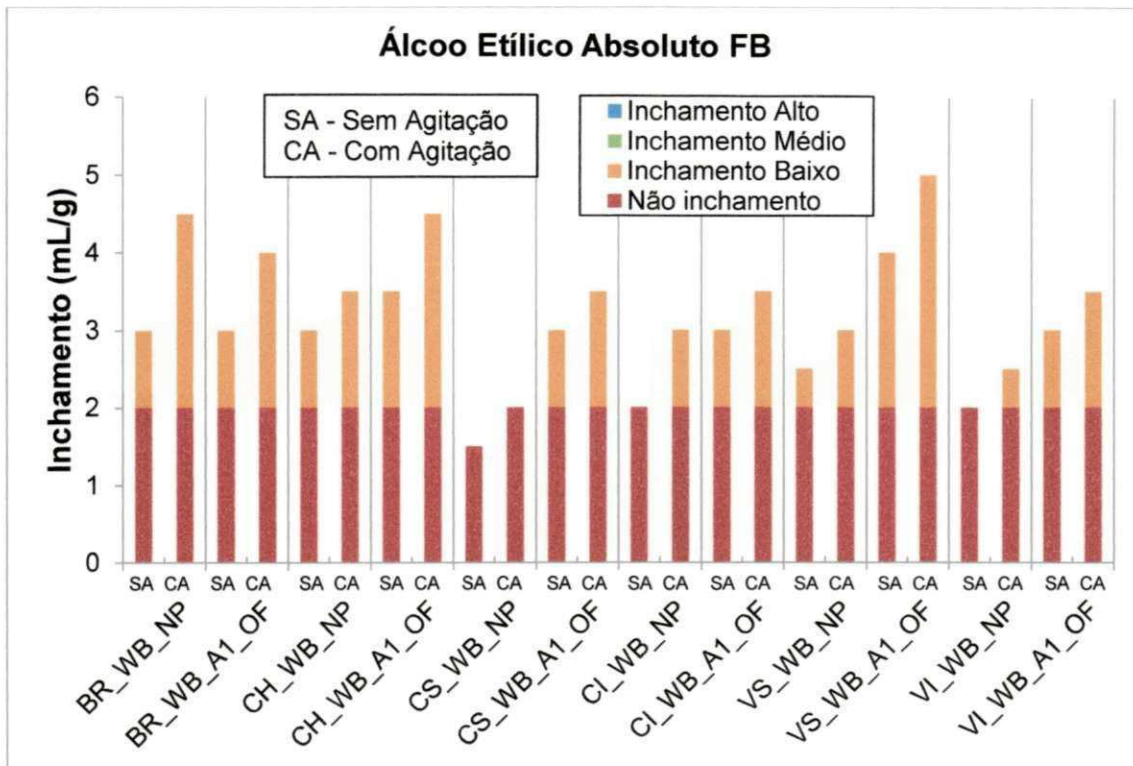


Figura 36 Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o álcool etílico Absoluto FB

4.6 Viscosidades das dispersões argilosas em meio orgânico

De acordo com a Etapa IV, apresentada no fluxograma da Figura 9, foram realizadas medições de viscosidade aparente (VA) das dispersões obtidas a partir das amostras de argilas organofílicas, usando o óleo diesel como meio líquido orgânico dispersante, pois com este foram obtidos os melhores resultados de acordo com o inchamento de Foster apresentado na seção anterior.

Os resultados obtidos nas medições de VA são apresentados nas Figuras 37, 38, 39 e 40, sendo estes comparados com os valores da Tabela 5, a qual apresenta os requisitos mínimos de viscosidade aparente para fluidos de perfuração base óleo de acordo com a norma EP-1EP-00023-A da Petrobrás (PETROBRAS, 2011a).

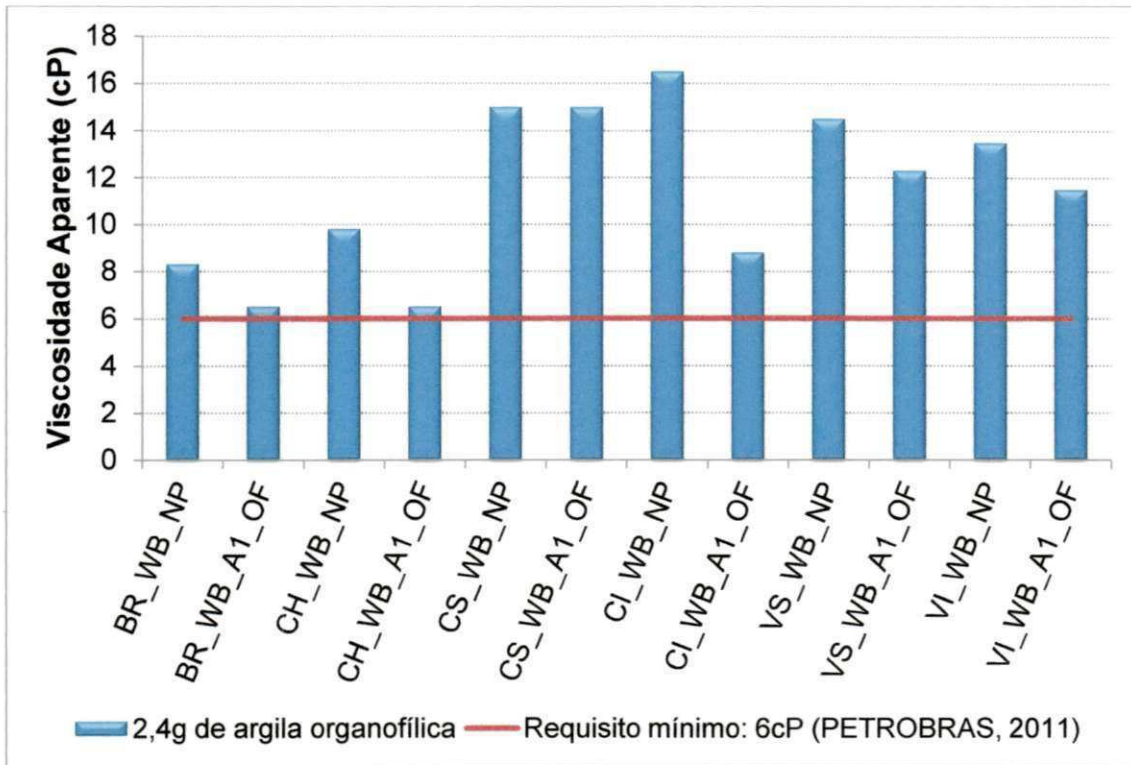


Figura 37. Viscosidade Aparente (VA) das argilas estudadas organofilizadas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo diesel

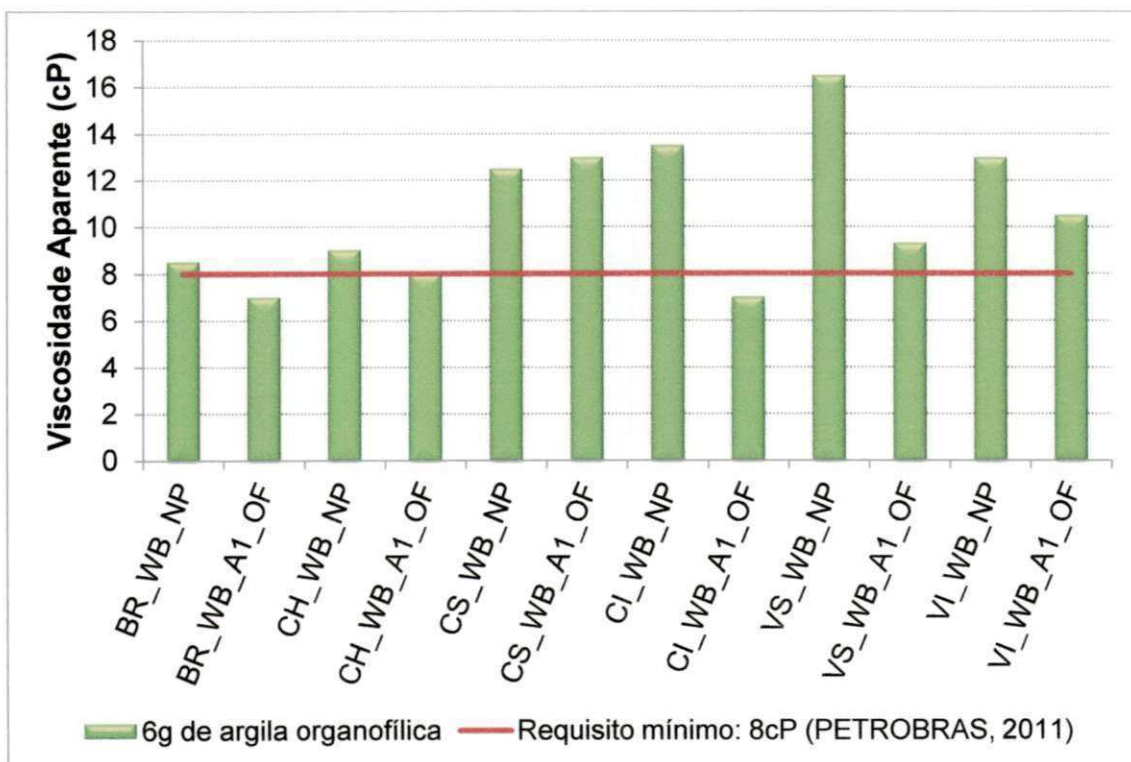


Figura 38. Viscosidade Aparente (VA) das argilas estudadas organofilizadas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo diesel



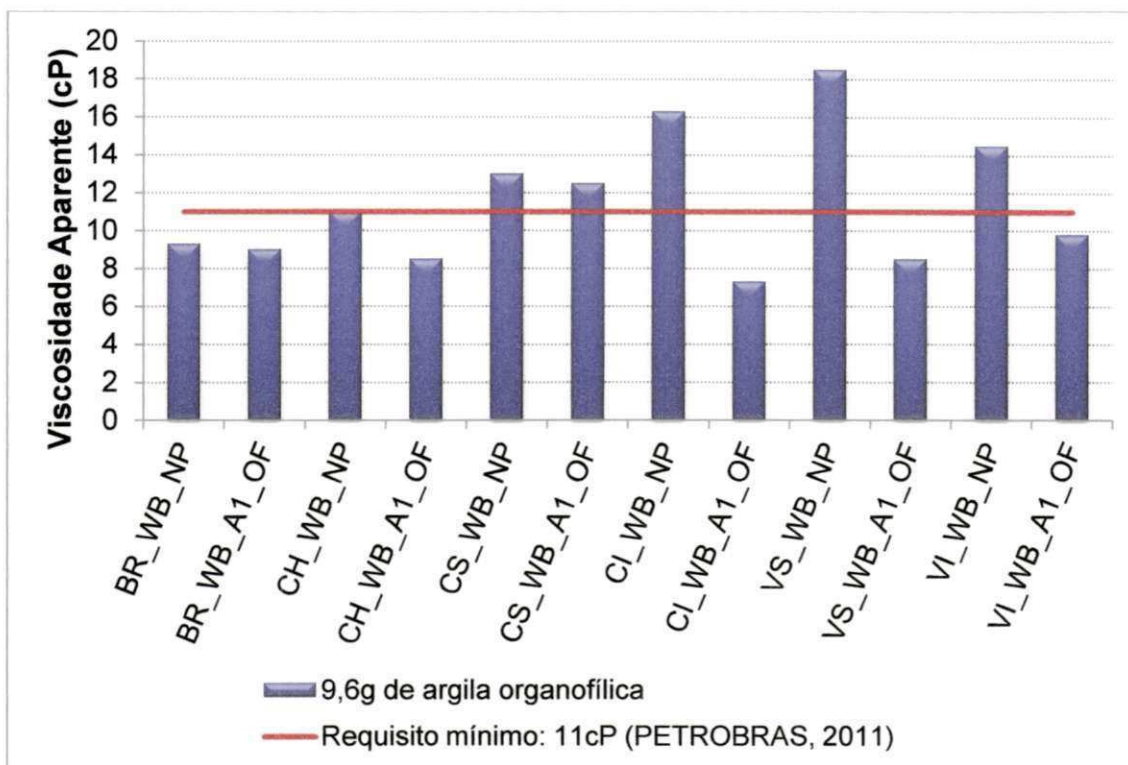


Figura 39. Viscosidade Aparente (VA) das argilas estudadas organofilizadas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo diesel

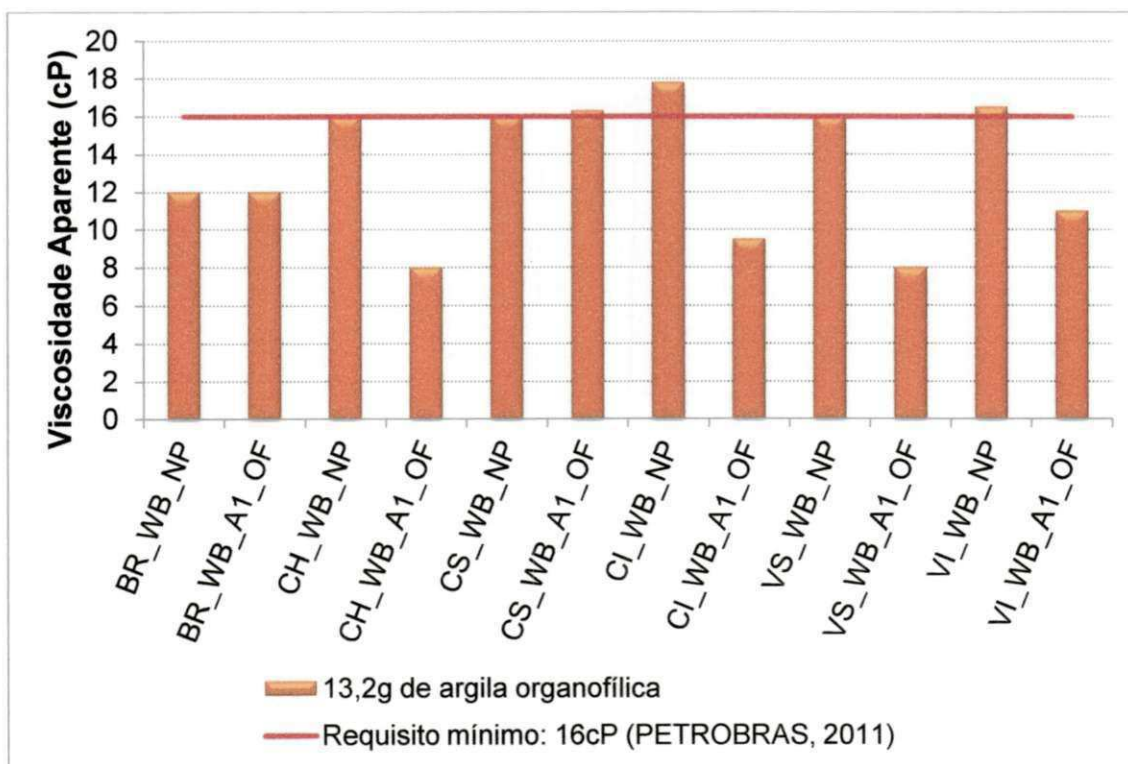


Figura 40. Viscosidade Aparente (VA) das argilas estudadas organofilizadas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo diesel

Preparou-se a emulsão da lama-base do dispersante orgânico puro, seguindo a metodologia das seções 3.2.6 e 3.2.7, utilizando apenas o meio orgânico óleo diesel e o NaCl, em seguida foi medida e obtida uma viscosidade aparente de 6,0cP. Com isso, verifica-se que a adição da argila organofílica aumentou a viscosidade do sistema. Ao comparar esses resultados com os de Ferreira (2005), observa-se uma pequena diferença, pois o autor utilizou óleo diesel marítimo, obtendo-se um valor de viscosidade aparente em torno de 5,0cP.

Os fluidos à base de óleo obtidos a partir de argilas organofílicas só atendem as especificações da norma supracitada quando a VA para todos os teores atingirem os requisitos mínimos (ver Seção 3.2.8).

Pode-se observar que a Brasgel PA não purificada (BR_WB_NP) obteve resultados condizentes com as especificações da Petrobrás apenas nos teores de 2,4g e 6,0g, já para a purificada (BR_WB_A1_OF), apenas no teor de 2,4g.

A amostra Chocolate não purificada (CH_WB_NP) atende a normatização da Petrobras, já a amostra purificada (CH_WB_A1_OF) conduziu a resultados adequados nos teores 2,4g e 6,0g. Apenas a Cinza Superior atendeu as especificações da norma da Petrobrás tanto para a amostra não purificada (CS_WB_NP) quanto para a purificada (CS_WB_A1_OF).

A amostra Cinza Inferior não purificada (CI_WB_NP) atendeu a norma, já a amostra purificada (CI_WB_A1_OF), apenas o teor de 2,4g apresentou-se adequado frente a norma. As amostras Verde Superior e Verde Inferior não purificadas (VS_WB_NP e VI_WB_NP, respectivamente) atenderam a norma, já as mesmas amostras purificadas (VS_WB_A1_OF e VI_WB_A1_OF) conduziram a resultados adequados apenas nos teores 2,4g e 6,0g.

Uma análise conjunta dos resultados mostra que todas as amostras argila organofílicas no teor de 2,4g, atingiram o teor mínimo normatizado pela Petrobras. As amostras de argilas organofílicas que atenderam a normatização da Petrobras foram: CH_WB_NP, CS_WB_NP, CS_WB_A1_OF, CI_WB_NP, VS_WB_NP e VI_WB_NP, apresentando assim potencial de uso como matérias-primas utilizadas como para fluidos de perfuração base óleo. Dentre essas amostras, a única argila que atendeu a norma tanto para a amostra organofílica não purificada quanto para purificada, foi a Cinza Superior. Dessa forma, comparando os resultados de

inchamento de Foster com os de reologia, observa-se uma relação entre os mesmos, uma vez que a amostra CS_WB_A1_OF também apresentou inchamento alto para a maioria dos meios líquidos orgânicos dispersante utilizados, com exceção dos alcoóis. No entanto, verifica-se que o processo de beneficiamento por hidrociclonação não foi eficiente para organofilização, já que apenas a amostra Cinza Superior apresentou bons resultados frente à norma após purificação, podendo está relacionado com uma indesejável perda de finos.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, concluiu-se que:

- os ensaios de caracterização física e mineralógica evidenciaram que as amostras de argilas estudadas podem ser denominadas de bentonitas;
- a caracterização por DRX das argilas organofilizadas não purificadas, confirmaram a intercalação dos cátions do tensoativo na fração argila;
- o processo de purificação por hidrociclonagem mostrou-se eficaz para retirada das frações grosseiras relativa aos minerais acessórios;
- na purificação por hidrociclonagem de argilas bentoníticas, não é possível identificar uma melhor configuração para todas as argilas, visto que, cada argila possui uma melhor configuração, no entanto a configuração A1 foi a escolhida por ser uma das melhores;
- as argilas esmectíticas purificadas apresentaram após organofilização uma incorporação dos tensoativos utilizados próximos ao das argilas não purificadas, e com a vantagem de terem uma menor quantidade de minerais acessórios;
- através do inchamento de Foster, os meios orgânicos que apresentaram melhores resultados foram primeiramente com o óleo diesel, seguido do querosene, podendo ser amplamente utilizadas em diversos setores industriais. Além disso, a argila Cinza Superior purificada apresentou inchamento alto para todos os meios, exceto os alcoóis;
- algumas amostras não purificadas e apenas uma purificada apresentaram propriedades reológicas satisfatórias frente a norma EP-1EP-00023-A da Petrobras (PETROBRAS, 2011a). Contudo, o processo de beneficiamento por hidrociclonagem não foi eficiente para organofilização, visto que apenas a argila Cinza Superior apresentou resultado adequado frente à norma supracitada.

Em resumo, pode-se observar que as argilas de Cubati, PB, quando purificadas por hidrociclonagem e organofilizadas com o tensoativo iônico Praepagen WB®, apresentam comportamento similar as argilas de Boa Vista, PB.

6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Visando contribuir com pesquisas futuras que permitam a extensão deste trabalho de dissertação, podem ser sugeridos os seguintes pontos:

1. Realizar um estudo com misturas de bentonitas de Cubati, PB e Boa Vista, PB visando maximizar suas propriedades.
2. Ampliar os estudos com as demais configurações do hidrociclone para as argilas de Cubati, PB.
3. Estudar a purificação utilizando diferentes pressões.
4. Estudar os tensoativos não iônicos.
5. Estudar misturas de tensoativos.
6. Estudar quantidades diferentes de tensoativos.
7. Quantificar a afinidade química entre os tensoativos e os meios dispersantes.
8. Quantificar a presença de tensoativo livre e adsorvido nas argilas modificadas.
9. Aplicar análise de variância (ANOVA) entre as medidas de Foster.

7 REFERÊNCIAS

AMORIM, L. V.; PEREIRA, E.; GOMES, C. M.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FRANÇA, K. B.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. Aditivos poliméricos como fator de proteção e reabilitação de fluidos hidroargilosos. *Rev. Águas Subterrâneas*, n. 18, 2004a.

AMORIM, L.V., GOMES, C. M., LIRA, H. L., FRANÇA, K. B., FERREIRA, H. C. Bentonites from Boa Vista, Brazil: physical, mineralogical and rheological. properties, *Materials Research*, v. 7, n. 4, p. 585-593, 2004b.

ANDERSON, R. L.; RATCLIFFE, I.; GREENWELL, H. C.; WILLIAMS, P. A.; CLIFFE, S.; COVENEY, P. V. Clay swelling - A challenge in the oilfield. *Earth-Science Reviews*, v. 98, p. 201–216, 2010.

AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C.; Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. *Revista Matéria*, v. 11, n. 1, p. 30-40, 2006.

ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; B. RENATA. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon6. Parte 1: Comportamento Mecânico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 1, p. 38-45, 2006.

BARBOSA, R.; MORAIS, D. D. S.; ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A. Caracterizações de argilas bentoníticas e síntese de argilas organofílicas para uso em nanocompósitos poliméricos: parte II. *Cerâmica*, v. 58, n. 347, 2012.

BATISTA, A. P. S.; MENEZES, R. R.; MARQUES, L. N.; CAMPOS, L. A.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Caracterização de argilas bentoníticas de Cubati - PB, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.4.3, p. 64-71, 2009.

BERGSTROM, J.; VOMHOFF, H. Experimental hydrocyclone flow field studies. *Separation and Purification Technology*, v. 53, p. 8–20, 2007.

BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C. Characterization of Brazilian Bentonite Organoclays as Sorbents of Petroleum-derived Fuels. **Materials Research.**; v. 15, n. 2, p. 253-259, 2012.

BOYLU, F.; ÇINKU, K; ESENLİ, F; ÇELİK, M. S. The separation efficiency of Na-bentonite by hydrocyclone and characterization of hydrocyclone products. **International Journal of Mineral Processing**, v. 94, p. 196-202, 2010.

CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. Drilling fluids: state of the art. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 14, p. 221 e 230, 1996.

CARRERA, M. M., VARAÍÃO, A. F. D. C., GONÇALVES, M. A., Caracterização Mineralógica das Argilas da Península de Santa Elena, Equador. **Revista Escola de Minas**, v. 61, n. 1, p. 97-105, 2008.

CAMPOS, L. F. A. **Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

CASTILHO, L. R.; MEDRONHO, R. A. A simple procedure for design and performance prediction of Bradley and Rietma hydrociclones, **Minerals Engineering**, v. 13, n. 2, p. 183-191, 2000.

CHU, L. Y.; CHEN, W. M.; LEE, X. Z. Enhancement of hydrocyclones performance by controlling the inside turbulence structure, **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 207–212, 2002.

COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.

COSTA, J. M. R.; SILVA, I. A.; FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Obtenção de argilas organofílicas purificadas através de tensoativos iônicos e não iônicos visando uso em fluidos de perfuração base óleo.

Cerâmica, v. 58, p. 419-435, 2012.

CRUZ, O.; ZANINI, J. R.; BARRETO, A. C.; FERRAUDO, A. S. Eficiência granulométrica de um hidrociclone de geometria “Rietema” para pré-filtragem de água para irrigação. **Revista Brasileira de Agricultura Irrigada**, v. 5, n. 4, p. 254-264, 2011.

DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids**, 5th Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1988.

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

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Mineral Brasileiro, Bentonita, 2009.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Mineral Brasileiro, Bentonita, 2012.

FARIAS, K. V.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C.; PEREIRA, E. Estudo da reologia e espessura do reboco de fluidos de perfuração: influência de dispersantes e umectante aniônicos. **Cerâmica**, v. 52, p. 306-312, 2006.

FARGHALY, M. G.; GOLYK, V.; IBRAHIM, G. A.; AHMED, M. M.; NEESSE, Th. Controlled wash water injection to the hydrocyclone underflow. **Minerals Engineering**, v. 23, p. 321–325, 2010.

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**, v.18, n. 71, p. 333, 1972.

FERREIRA, H. S. **Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina

Grande, 2005.

FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. Uso da Difração de Raios-X Para Controle do Processo de Organofilização. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.1, n 1, p. 28-36, 2006.

FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; 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**, n. 54, p. 77-85, 2008.

FERREIRA, H. S. **Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

FOSTER, M. D. Geochemical studies of clay minerals. (II) Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite. **American Mineralogist**, v. 38, p. 994, 1953.

FUHUA, W; XUECHAO, T; RUIHE, W; MINGBO, S; LI, W; JIANGHUA, L. HIGH temperature and high pressure rheological properties of high-density water-based drilling fluids for deep wells. **Pet. Sci.** , v. 9, p. 354-362, 2012.

GOLYK, V.; HUBER, S.; FARGHALY, M.G.; PRÖLSS, G.; ENDRES, E.; NEESSE, T.; HARARAH, M.A. Higher kaolin recovery with a water-injection cyclone. **Minerals Engineering**, v. 24, p. 98–101, 2011.

GOPINATH, T. R.; CRUZ, V. C. A.; FREIRE, J. A. Estudo comparativo da composição química e as variedades de argilas bentoníticas da região de Boa Vista, Paraíba. **Revista de Geologia**, v. 16, n. 1, p. 35-48, 2003.

GOPINATH, T. R.; SCHUSTER, H. D.; SCHUCKMANN, W. K. Modelo de ocorrência e gênese da argila bentonítica de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba. **Revista Brasileira de Geociência**, v. 11, n. 3, p. 185-192, 1981.

GRIMSHAW, R. W. **The chemistry and physics of clays**, 4 Ed, TechBooks, 1971.

GRIM, R.E., NUVEM, N., **Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses**, Amsterdam, **Elsevier Scientific Publishing Company**, 1978.

KELESSIDIS, V. C.; MAGLIONE, R.; TSAMANTAKI, C.; ASPIRTAKIS; Y. Optimal determinations of rheological parameters for Herschel-Bulkley drilling fluids and impact on pressure drop, velocity profiles and penetration rates during drilling. **Journal Petroleum Science and Engineering**, v. 53, p. 203-224, 2006.

LAGALY, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds, **Solid State Ionic**, v. 22, p. 43-51, 1986.

LEAL, C. A.; NASCIMENTO, R. C. A. M.; AMORIM, L. V.. Estudo de suspensões de bentonitas sob diferentes condições térmicas. **Cerâmica**, v. 59, n. 349, 2013.

LEITE, S. M.; COLODETE, C. H. A.; DIEGUEZ, L. C.; SAN GIL, R. A. S., Extração de Ferro de esmectitas Brasileiras com o emprego do método ditionitocitrato-bicarbonato, **Química Nova**, v. 23, p. 297-302, 2000.

LEITE, I. F; MALTA, O. L.; RAPOSO, C. M. O.; CANEDO, L. E.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. Efeito de diferentes tipos de argilas e modificadores orgânicos na morfologia e propriedades térmicas dos nanocompósitos de PET. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 195-203, 2011.

LEE, S. M.; TIWARI, D. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. **Applied Clay Science**, 59-60 84–102, 2012.

LOPES, C. W.; PENHA, F. G.; BRAGA, R. M.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C; PETKOWICZ, D. I; Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1152-1156, 2011.

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

MAHTO, V.; SHARMA, V.P. Rheological study of a water based oil well drilling fluid, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 45, p. 123-128, 2004.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 87-93. 2001.

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

MARTINS, A. B. **Uso de um hidrociclone para purificação de esmectitas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L., Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate systems buffered with sodium bicarbonate, **Clays Clay Miner.**, v. 7, p. 317-327, 1960.

MENEZES, R. R.; MELO, L. R. L.; FONSECA, F. A. S.; FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B.; NEVES, G. A. Caracterização de argilas bentoníticas do Município de Sossego, Paraíba, Brasil. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3., n. 2, p. 36-43, 2008.

MENEZES, R. R.; CAMPOS, L. F. A.; FERREIRA, H. S.; MARQUES, L. N., NEVES; G. A., FERREIRA, H. C. Estudo do comportamento reológico das argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil. **Cerâmica**, v. 55, p. 349-355, 2009a.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**, v. 55, n. 334, p. 163, 2009b.

MENEZES, R. R.; MARQUES, L. N.; CAMPOS, L. A.; FERREIRA, H. S; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A. Use of statistical design to study the influence of CMC on the rheological properties of bentonite dispersions for water-based drilling fluids, **Applied Clay Science**, 2010.

MILLER, G. T.; SPOOLMAN, S. **Living in the environment: principles, connections and solutions**. 16 ed. Belmont: Brooks/Cole, p. 353, 2009.

MURRAY, H. H., Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview, **Applied Clay Science**, v. 17, p. 207-221, 2000.

MURRAY, H. H., Clays, **In Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**, PELC, H. (Ed.), v. A7, 5th ed., New York, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2006.

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

NASCIMENTO, R. C. A. M; AMORIM, L. V; SANTANA, L. N. L. Desenvolvimento de fluidos aquosos com bentonita para perfuração de poços de petróleo onshore. **Cerâmica**, São Paulo, v. 56, n. 338, 2010.

NASCIMENTO, R. C. A. M.; AMORIM, L. V.; MAGALHAES, J. Influence of thermal aging on the differential sticking coefficient of bentonite clay and water based drilling fluids with polymer and lubricant additives. **Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology**, v. 5, p. 71-95, 2012.

NÓBREGA, K. C.; WANDERLEY, A. S. D.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6., n. 2, p. 84-90, 2011.

OLIVEIRA, J. M.; MEI, L. H. I. Emulsão de Látices de Acetato de Vinila - Vinil Neodecanoato: Influência nas Propriedades de Barreira à Água. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 22-30, 2009.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008a.

- PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Organoclays: properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 8-24, 2008b.
- PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; NEUMANN, R.; COSTA, G. M. Ocorrência de uma nova bentonita brasileira nos basaltos intemperizados da formação Mosquito, bacia do Parnaíba, sul do Maranhão. **Cerâmica**, v. 57, p. 444-452, 2011.
- PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA DÍAZ F. R. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 2, p. 01-08, 2007.
- PETROBRAS. Argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo. Norma EP-1EP-00023-A, 2011a.
- PETROBRAS. Viscosificante para fluidos usados na exploração e produção de poços de petróleo e gás. Norma EP-1EP-00011-A, 2011b.
- QUEIROZ, M. B.; RODRIGUES, S. C. G.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Swelling of Brazilian Organoclays in Some Solvents with Application in the Petroleum Industry. **Materials Science Forum**, v. 660, p. 1031-1036, 2010.
- RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M; I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. A.; MELO, T. J. A., Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas, **Polímeros**, v.17, p. 219-227, 2007.
- SAMPAIO, J. A.; OLIVEIRA, G. P.; SILVA, A. O. Ensaio de Classificação em Hidrociclone. **CETEM**, 2007.
- SANTOS, W. J. Materials Characterization Techniques: Applications and Features. **Scientia Plena**, v. 5, n. 6, 2009.
- SHEN, Y. Sorptions of non-ionic surfactants to soil: the role of soil mineral composition. **Chemosphere**, v. 41, p. 711-716, 2000.

SHEN, Y. H., Preparations of Organobentonite Using Nonionic Surfactants. **Chemosphere** v. 44, p. 989-995, 2001.

SHEN, Y. H. et al., Determination of the Surface Area of Smectite in Water by Ethylene Oxide Chain Adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, p.443-447, 2005.

SILVA, A. A.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; MARTINS, G. S. V.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio. **Cerâmica**, v. 53, p. 417-422, 2007.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2, p. 26-35, 2008a.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/ fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 3, p. 01-11, 2008b.

SILVA, M. M.; PATRÍCIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação e avaliação da argila verde organofílica usando diferentes concentrações de surfactante catiônico visando seu uso na separação óleo/água. **Scientia Plena**, v. 7, n. 9, 2011.

SILVA, E. M., COUTINHO, M. G. F.; COSTA, R. B.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Influência da concentração e purificação da argila na estrutura e permeação ao vapor de água de nanocompósitos PEBDL/bentonita. **Polímeros**, 2013.

SINGH, P., K.; PANDEY, A.; CHARMA, V. P. Evaluation of oil well drilling fluid using yield-point and plastic viscosity correlation. **Research and Industry**, v. 37, 1992.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**, Editora Edgard Blücher Ltda, 2ª edição, v. 1, São Paulo, 1989.

SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas**. Editora Edgard Blücher Ltda, v. 1 e v. 3, São Paulo, 1992.

SOUSA, F. K. A. **Estudos de composições de argilas organofílicas para fluidos de perfuração de petróleo em águas ultra profundas**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.

SOUSA, F. K. A.; RAMOS, A. P.; CAMPOS, L. F. A.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A. Composição de argilas organofílicas obtida com tensoativo não-iônico para fluidos de perfuração base orgânica. **Cerâmica**, v. 57, p. 199-205, 2011.

SVAROVSKY, L. **Solid – liquid separation**, London: Butterworths, 2 ed., p. 568, 2000.

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

TEHANI, M. A. **Water-based drilling fluid for HP/HT applications**. SPE, 2007.

TONNESEN, D. A.; BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B.; SILVA, F. T.; TIMÓTEO, D. M. O. Caracterização mineralógica e beneficiamento das bentonitas da região de Cubati e Pedra Lavrada-PB. **HOLOS**, v.1, 2012.

TOTTEN, M. W.; HANAN, M. A.; KNIGHT, D.; BORGES, J., Characteristics of mixedlayer smectite/illite density separates during burial diagenesis. **American Mineralogist**, v. 87, p. 1571-1579, 2002.

TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; FILHO, C. V.; XAVIER, J. A.D.; MACHADO, J. C. V.; THOMAS, J. E.; ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAM, R. V. **Fundamentos da engenharia de petróleo**, Editora Interciência, PETROBRAS, 2001.

VALENZUELA DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. A. Importância das argilas industriais brasileiras. **Química Industrial**, v. 42, p. 33-37, 1992.

VALENZUELA DÍAZ, F. R. **Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

ZANINI, A. E.; EMBIRUÇU, M.; SANTOS, I. T. Q. P.; CARVALHO, L. H.; COSTA, A., C.; PASSOS, M. Seleção e purificação de argilas bentoníticas para obtenção de nanocompósitos poliméricos: separação por fluxo cruzado. **V Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM**, 2008.

ANEXOS

ANEXO A

Nas Tabelas de 18 a 26, estão apresentados os resultados do inchamento de Foster obtidas a partir das argilas organofílicas purificadas, usando como meios orgânicos dispersantes: óleo diesel, querosene, "Varsol", óleo de milho, óleo de girassol, óleo de soja, óleo de canola, álcool etílico hidratado diluído, álcool etílico absoluto FB. Estes valores foram comparados com os valores da Tabela 4 na qual representa a faixa de valores adotados para o teste de inchamento de Foster.

Tabela 18. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo diesel

Amostras	Óleo diesel	
	24h sem agitação	24h com agitação
BR_WB_NP	12,0	17,0
BR_WB_A1_OF	8,0	12,0
CH_WB_NP	10,0	15,0
CH_WB_A1_OF	4,0	5,0
CS_WB_NP	8,0	10,0
CS_WB_A1_OF	10,0	13,0
CI_WB_NP	6,0	7,0
CI_WB_A1_OF	7,0	10,0
VS_WB_NP	6,0	7,0
VS_WB_A1_OF	4,0	6,0
VI_WB_NP	7,0	9,0
VI_WB_A1_OF	7,0	10,0

Tabela 19. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o querosene

Amostras	Querosene	
	24h sem agitação	24h com agitação
BR_WB_NP	12,0	15,0
BR_WB_A1_OF	6,5	8,0
CH_WB_NP	9,0	12,0
CH_WB_A1_OF	3,5	4,0
CS_WB_NP	7,0	10,0
CS_WB_A1_OF	10,0	14,0
CI_WB_NP	7,0	9,0
CI_WB_A1_OF	6,5	8,5
VS_WB_NP	5,5	9,0
VS_WB_A1_OF	4,0	6,0
VI_WB_NP	7,0	10,5
VI_WB_A1_OF	6,5	9,0

Tabela 20. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o "Varsol"

Amostras	"Varsol"	
	24h sem agitação	24h com agitação
BR_WB_NP	7,5	10,0
BR_WB_A1_OF	4,0	5,0
CH_WB_NP	5,0	6,0
CH_WB_A1_OF	2,0	3,0
CS_WB_NP	5,0	7,0
CS_WB_A1_OF	7,0	11,0
CI_WB_NP	5,0	7,0
CI_WB_A1_OF	3,0	6,5
VS_WB_NP	5,0	7,0
VS_WB_A1_OF	3,0	5,0
VI_WB_NP	5,0	7,0
VI_WB_A1_OF	4,0	6,5

Tabela 21. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de milho

Amostras	Óleo de milho	
	24h sem agitação	24h com agitação
BR_WB_NP	-	5,5
BR_WB_A1_OF	-	5,5
CH_WB_NP	-	4,5
CH_WB_A1_OF	-	4,0
CS_WB_NP	-	4,5
CS_WB_A1_OF	-	10,0
CI_WB_NP	-	4,0
CI_WB_A1_OF	-	3,5
VS_WB_NP	-	4,0
VS_WB_A1_OF	-	3,5
VI_WB_NP	-	4,5
VI_WB_A1_OF	-	3,5

Tabela 22. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de girassol

Amostras	Óleo de girassol	
	24h sem agitação	24h com agitação
BR_WB_NP	-	5,5
BR_WB_A1_OF	-	5,0
CH_WB_NP	-	5,0
CH_WB_A1_OF	-	3,5
CS_WB_NP	-	5,0
CS_WB_A1_OF	-	10,0
CI_WB_NP	-	3,5
CI_WB_A1_OF	-	4,0
VS_WB_NP	-	3,5
VS_WB_A1_OF	-	4,0
VI_WB_NP	-	4,0
VI_WB_A1_OF	-	4,0

Tabela 23. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de soja

Amostras	Óleo de soja	
	24h sem agitação	24h com agitação
BR_WB_NP	-	5,0
BR_WB_A1_OF	-	5,0
CH_WB_NP	-	5,0
CH_WB_A1_OF	-	4,0
CS_WB_NP	-	5,0
CS_WB_A1_OF	-	10,5
CI_WB_NP	-	4,0
CI_WB_A1_OF	-	5,0
VS_WB_NP	-	4,0
VS_WB_A1_OF	-	5,0
VI_WB_NP	-	4,0
VI_WB_A1_OF	-	4,5

Tabela 24. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo de canola

Amostras	Óleo de canola	
	24h sem agitação	24h com agitação
BR_WB_NP	-	5,0
BR_WB_A1_OF	-	5,0
CH_WB_NP	-	4,5
CH_WB_A1_OF	-	4,0
CS_WB_NP	-	4,5
CS_WB_A1_OF	-	10,0
CI_WB_NP	-	4,0
CI_WB_A1_OF	-	4,0
VS_WB_NP	-	3,5
VS_WB_A1_OF	-	4,5
VI_WB_NP	-	4,0
VI_WB_A1_OF	-	4,0

Tabela 25. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o álcool etílico hidratado diluído

Amostras	Álcool etílico hidratado diluído	
	24h sem agitação	24h com agitação
BR_WB_NP	2,5	4,0
BR_WB_A1_OF	3,0	4,0
CH_WB_NP	3,0	3,5
CH_WB_A1_OF	3,5	4,5
CS_WB_NP	2,5	4,0
CS_WB_A1_OF	4,0	6,5
CI_WB_NP	2,5	3,5
CI_WB_A1_OF	3,0	4,0
VS_WB_NP	2,0	3,0
VS_WB_A1_OF	3,0	5,0
VI_WB_NP	2,5	3,5
VI_WB_A1_OF	2,5	3,0

Tabela 26. Inchamento de Foster das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o álcool etílico absoluto FB

Amostras	Álcool etílico absoluto FB	
	24h sem agitação	24h com agitação
BR_WB_NP	3,0	4,5
BR_WB_A1_OF	3,0	4,0
CH_WB_NP	3,0	3,5
CH_WB_A1_OF	3,5	4,5
CS_WB_NP	1,5	2,0
CS_WB_A1_OF	3,0	3,5
CI_WB_NP	2,0	3,0
CI_WB_A1_OF	3,0	3,5
VS_WB_NP	2,5	3,0
VS_WB_A1_OF	4,0	5,0
VI_WB_NP	2,0	2,5
VI_WB_A1_OF	3,0	3,5

ANEXO B

Na Tabela 27, estão apresentados os resultados de viscosidade aparente (VA) das dispersões de argilas organofílicas purificadas e não purificadas, usando o óleo diesel como meio líquido orgânico dispersante.

Tabela 27. Viscosidade Aparente (VA) das argilas organofílicas, usando como meio líquido orgânico dispersante o óleo diesel

Amostras	Óleo diesel	
	Quant. da argila (g)	VA (cP)
BR_WB_NP	2,4	8,3
	6,0	8,5
	9,6	9,3
	13,2	12,0
BR_WB_A1_OF	2,4	6,5
	6,0	7,0
	9,6	9,0
	13,2	12,0
CH_WB_NP	2,4	9,8
	6,0	9,0
	9,6	11,0
	13,2	16,0
CH_WB_A1_OF	2,4	6,5
	6,0	8,0
	9,6	8,5
	13,2	8,0
CS_WB_NP	2,4	15,0
	6,0	12,5
	9,6	13,0
	13,2	16,0
CS_WB_A1_OF	2,4	15,0
	6,0	13,0
	9,6	12,5
	13,2	16,3
CI_WB_NP	2,4	16,5
	6,0	13,5
	9,6	16,3
	13,2	17,8

	2,4	8,8
CI_WB_A1_OF	6,0	7,0
	9,6	7,3
	13,2	9,5
	2,4	14,5
VS_WB_NP	6,0	16,5
	9,6	18,5
	13,2	16,0
	2,4	12,3
VS_WB_A1_OF	6,0	9,3
	9,6	8,5
	13,2	8,0
	2,4	13,5
VI_WB_NP	6,0	13,0
	9,6	14,5
	13,2	16,5
	2,4	11,5
VI_WB_A1_OF	6,0	10,5
	9,6	9,8
	13,2	11,0