


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

**OBTENÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PURIFICADAS
PARA USO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE ÓLEO**

HEBER SIVINI FERREIRA



**Campina Grande – PB
Novembro de 2005**

**OBTENÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PURIFICADAS
PARA USO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE ÓLEO**

Heber Sivini Ferreira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento as exigências para obtenção do grau de mestre.

Área de Concentração – Estrutura, Processamento e Propriedades
de Materiais

Linha de Pesquisa – Materiais Cerâmicos Tradicionais

Orientador – Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Co- Orientador - Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira

Campina Grande – PB
Novembro de 2005



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

F383o Ferreira, Heber Sivini
2005 Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo / Heber Sivini Ferreira. — Campina Grande, 2005. 78f. il.

Referências: p. 74-78.

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

Orientadores: Gelmires de Araújo Neves e Heber Carlos Ferreira.

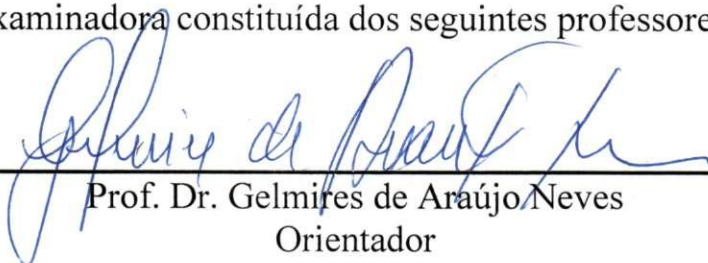
1— Argilas organofílicas 2— Fluidos 3— Perfuração 4— Base óleo I— Título

CDU 661.184.2

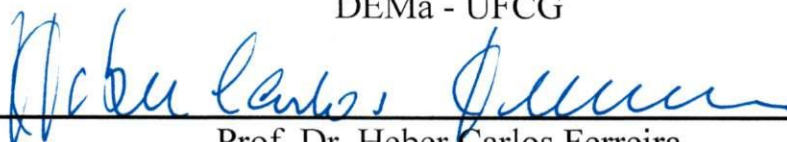
**OBTENÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PURIFICADAS
PARA USO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE ÓLEO**

Heber Sivini Ferreira

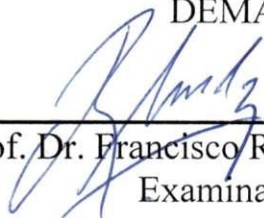
Dissertação defendida e aprovada, em 16/11/2005, pela banca
examinadora constituída dos seguintes professores.



Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves
Orientador
DEMa - UFCG



Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira
Co-Orientador
DEMA – UFCG



Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz
Examinador Externo
PMT/EPUSP - USP



Prof.ª. Dra. Luciana Viana Amorim
Examinadora Interna
Pesquisadora Visitante - ANP/PRH 25



Prof. Dr. Ramadaya Swarnakar
Examinador Externo
DEQ - UFCG

Campina Grande – PB
Novembro de 2005

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFCG (2003)

AGRADECIMENTOS

A DEUS.

Ao Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves, pela orientação, dedicação e ensinamentos transmitidos, que contribuíram valiosamente para realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira, pelas sugestões, informações e revisão crítica do texto.

À Coordenação do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, na pessoa do Coordenador Prof. Dr. Tomas Jefferson Melo, pelo apoio e atenção no atendimento sempre que solicitados.

Aos amigos do LABDES, André Wesley, Williane Araújo, Kassie Vieira, Ingrid Rocha, Luciana Amorim, Alice Branquinho, Edvania Trajano, Josiane Viana, Renata Barbosa e Lizabetha Campos.

Aos Funcionários do LABDES e DEMa que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

Ao Eng. Helder Girão, Pesquisador Visitante do LaPet, UFRN, Natal, RN, ao Engenheiro Humberto de Lucena Lira e ao Químico Rivaldo Doria Dantas, da Petrobras, pelo empenho na obtenção de amostras.

Aos meus pais, irmãs, esposa e filhos que me acompanharam durante todas as etapas de realização deste trabalho.

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

A CAPES e ao LABDES pelo apoio concedido.

ÍNDICE

PUBLICAÇÕES	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO 1	01
Introdução.....	01
Objetivo Geral.....	02
Objetivos Específicos.....	03
CAPÍTULO 2	04
Revisão Bibliográfica.....	04
Argilas Esmectíticas.....	04
Argilas Bentoníticas (Bentonitas).....	06
Classificação das Bentonitas.....	08
Bentonitas que não Incham em Presença de Água.....	08
Bentonitas que Incham em Presença de Água.....	09
Argilas Organofílicas.....	09
Síntese de Bentonitas Organofílicas.....	10
Sais Quaternários de Amônio.....	14
Purificação de Argilas.....	14
Fluidos de Perfuração.....	15
Fluidos não Aquosos de Alto Conteúdo Aromático (Óleo Diesel).....	17
Fluidos não Aquosos de Médio Conteúdo Aromático (Ester).....	17
Fluidos não Aquosos de Baixo Conteúdo Aromático (Parafina).....	18
Normatização.....	20
Mecanismo de Estabilização.....	20
CAPÍTULO 3	22

Materiais e Métodos.....	22
Materiais.....	22
Argila Bentonítica.....	22
Argila Organofílica Industrializada VG-69®	22
Sais Quaternários de Amônio.....	23
Meios Líquidos Orgânicos Dispersantes.....	24
Métodos.....	24
Caracterização.....	24
Análise Granulométrica por Difração de Laser.....	26
Análise Química.....	27
Difração de Raios X.....	27
Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	28
Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica.....	29
Calorimetria Diferencial Exploratória.....	29
Tratamento e Preparação de Argilas.....	30
Tratamento da Argila.....	30
Processo de Organofilização.....	31
Inchamento de Foster.....	33
Preparação dos Fluidos Base Óleo.....	33
Viscosidade Aparente dos Fluidos Base Óleo.....	34
CAPÍTULO 4.....	35
Resultados e Discussão.....	35
Argila Bentonítica.....	35
Análise Granulométrica por Difração de Laser.....	35
Composição Química.....	37
Difração de Raios X.....	38
Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	41
Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica.....	41
Sais Quaternários de Amônio.....	43
Calorimetria Diferencial Exploratória.....	43
Argila Organofílica VG-69®.....	44

Análise Granulométrica por Difração de Laser.....	44
Difração de Raios X.....	45
Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	46
Tratamento com H ₂ O ₂	47
Curva de Deflocação.....	49
Viscosidades em Meio Aquoso.....	50
Argilas Organofílicas Obtidas.....	51
Análise Granulométrica por Difração de Laser.....	51
Difração de Raios X.....	54
Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	56
Inchamento de Foster.....	58
Difração de Raios X.....	60
Análise Granulométrica por Difração de Laser.....	63
Inchamento de Foster.....	64
Viscosidade Aparente dos Dispersantes e Emulsões.....	66
Viscosidade Aparente dos Fluidos Base Óleo.....	67
CAPÍTULO 5.....	72
Conclusões.....	72
CAPÍTULO.....	73
Sugestões.....	73
CAPÍTULO 7.....	74
Referências.....	74

PUBLICAÇÕES

- Mechanical Properties of PP/PP-g-AA/Organoclay (Nano) Composites – Resumo Estendido - X Internacional Macromolecular Colloquium – April 10th – 13th 2005 – Gramado - RS
- Effects of Organophilic Clay on the Mechanical Properties of Acrylic Acid PolyPropylene/ PolyPropylene – Resumo – 3^o Encontro SBPmat - 9 a 13 de outubro de 2004 - Foz do Iguaçu - PR
- Obtenção de Argilas Nanométricas para Uso em Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo – Parte I - Anais do SULMAT 2004 – 14 a 17 de setembro de 2004 – Joinville - SC
- Evolução dos Parâmetros Reológicos de Bentonitas Industrializadas Paraibanas Usadas em Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo. – Anais do SULMAT 2004 – 14 a 17 de setembro de 2004 – Joinville - SC
- Sintetização e Caracterização de Argilas Organofílicas a Partir de Diferentes Sais Quaternários de Amônio Visando sua Utilização em Nanocompósitos. - Anais de 48^o Congresso Brasileiro de Cerâmica – 28 de junho a 1^o de julho de 2004 – Curitiba - PR

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do argilo-mineral da esmectita.....	04
Figura 2 – Hidratação da esmectita sódica e cálcica.....	09
Figura 3 - Diagrama esquemático de uma argila organofílica, onde moléculas de sal quaternário de amônio foram introduzidas nas camadas interlamelares de uma argila bentonítica.....	11
Figura 4 — Representação esquemática dos possíveis arranjos para as camadas orgânicas do sal: a) lateral em camadas simples; b) lateral em camada dupla; c) lateral estendida em camada simples; d) arranjo lateral estendida em camada dupla.....	12
Figura 5 – Aspecto dos um fluido de perfuração aquoso.....	16
Figura 6 - Composições típicas de fluidos aquosos (a) e não aquosos (NAF) (b).....	16
Figura 7 – Descarte não controlado e suas conseqüências ambientais.....	19
Figura 8 – Processo de re-injeção de fluidos não aquosos.....	19
Figura 9 – Fluxograma de trabalho.....	25
Figura 10 – Granulometro à laser CILAS 1064.....	26
Figura 11 – Difratormetro de raios X XRD6000.....	27
Figura 12 – Espectofotometro de IR TM 360 FT-IR.....	28
Figura 13 – Analisador térmico RB 3000.....	29
Figura 14 – DSC TA Instruments.....	30
Figura 15 – Reservatório de decantação.....	30
Figura 16 – Separação granulométrica.....	31
Figura 17 – Secagem da dispersão.....	31
Figura 18 – Equipamento de filtração.....	32
Figura 19 – Agitadores N5000.....	33
Figura 20 – Viscosímetros FANN 35A.....	34
Figura 21 - Resultados das análises granulométricas das argilas: chocolate natural (a), chocolate purificada tratada com hidróxido de amônio (b) e chocolate purificada sem tratamento com hidróxido de amônia (c).....	36

Figura 22 - Difração de raios X das argilas: chocolate natural (a), chocolate purificada tratada com hidróxido de amônio (b) e chocolate purificada sem tratamento com hidróxido de amônio (c).....	39
Figura 23 – Espectro de infravermelho da argila chocolate natural e purificada sem hidróxido de amônio.....	41
Figura 24 - Curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais da argila bentonítica antes e depois do tratamento de purificação seca à 60°C.....	42
Figura 25 – DSC dos sais: Cetremide® (a), Dodigem® (b), Genamim® (c) e Praepagem® (d).....	44
Figura 26 – Análise granulométrica da argila organofílica comercial VG-69®.....	45
Figura 27 – Difratoograma da argila organofílica comercial VG-69®.....	46
Figura 28 – Espectro de absorção de infravermelho da argila comercial VG-69®.....	47
Figura 29 - Resultados de VA da argila chocolate purificada dispersa em água em concentração de 4,86% tratada e não tratada com H ₂ O ₂	48
Figura 30 - Evolução dos valores de VA e VP da argila chocolate purificada em concentração de 4,86% em relação aos teores de carbonato de sódio.....	49
Figura 31 - Resultados comparativos de VA e VP da argila chocolate natural e purificada em concentração de 4,86%.....	50
Figura 32 - Resultados das análises granulométricas das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate natural tratada com Dodigem®(63%)(a) e Genamim®(63%)(b) e obtidas a partir da argila chocolate purificada tratada com Dodigem®(63%)(c) e Genamim® (63%)(d)	51
Figura 33 - Resultados das análises granulométricas das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate natural tratada com Praepagem®(63%) (a) e Cetremide®(27%) (b) e obtidas a partir da argila chocolate purificada tratada com Praepagem®(63%) (c) e Cetremide® (27%) (d).....	53

Figura 34 – Difractogramas das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate natural (a) e purificada (b) tratadas os sais orgânicos.....	55
Figura 35 – Espectros infravermelho da argila chocolate natural (a) e purificada(b) tratadas com todos os sais quaternários de amônio.....	57
Figura 36 – Resultados dos ensaios de inchamento de Foster das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate natural (a) e purificada (b) tratadas com os sais orgânicos comparados com a argila comercial VG-69® (sa-sem agitação / ca-com agitação).....	58
Figura 37 - Difractogramas das argilas tratadas com o Genamim® com teores entre 63% e 123%: natural (a) e purificada (b).....	60
Figura 38 - Difractogramas das argilas tratadas com o Praepagem® com teores entre 63% e 123%: natural (a) e purificada (b).....	61
Figura 39 – Análises granulométricas das argilas Genamim natural 103% (a), Praepagem natural 123% (b), Genamim Purificada 83% (c) e Praepagem purificada 103% (d).....	63
Figura 40 - Resultados dos ensaios de inchamento de Foster das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate natural (a) e purificada (b) tratadas com os sais orgânicos Genamim® e Praepagem® comparados com a argila comercial VG-69®.....	65
Figura 41 - Resultados de VA dos dispersantes orgânicos em diversas etapas.....	66
Figura 42 – Aspectos das emulsões com os três dispersantes (acima) após 25 min de emulsificação e (abaixo) após 24h de repouso.....	67
Figura 43 – Resultados de VA dos fluidos obtidos com as argilas naturais e purificadas tratadas com o Praepagem® e da argila organofílica VG-69® dispersas em parafina(limites normalizados em preto).....	68
Figura 44 – Aspecto da dispersão preparada a partir da argila tratada com o Genamim® dispersa em parafina.....	68
Figura 45 – Resultados de VA dos fluidos obtidos com as argilas naturais e purificadas tratadas com os sais Genamim® e Praepagem® e da argila organofílica VG-69® dispersas em óleo diesel(limites normalizados em	

preto)..... 69

Figura 46 – Resultados de VA dos fluidos obtidos com as argilas naturais e purificadas tratadas com os sais Genamim® e Praepagem® e da argila organofílica VG-69® dispersas em ester(limites normatizados em preto)..... 71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Requisitos mínimos de viscosidade aparente para fluidos de perfuração base óleo..... 20

Tabela 2 – Composição química da argila bentonítica antes e depois da purificação..... 38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

® - Marca registrada

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AG – Análise granulométrica por difração de laser

AQ – Análise química

ATD – Análise térmica diferencial

BUN – Bentonit União Nordeste S.A.

CTC – Capacidade de troca de cátions

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX – Difração de raios X

DSC – Calorimetria diferencial exploratória

IR – Espectroscopia na região do infravermelho

LAM – Laboratório de Análises Mineraiis/UFCG

LaPet – Laboratório de Petróleo da UFRN

NAF – Non aqueous fluids (fluidos não aquosos)

PA – Pro análise

PAH – Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

PR – Perda ao rubro

RI – Resíduo insolúvel

TG – Análise térmica gravimétrica

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

VA – Viscosidade aparente

VP – Viscosidade plástica

RESUMO

Em perfurações sensíveis ao contato com a água podem-se utilizar fluidos de perfuração base óleo. Nestes casos, a argila bentonítica não pode ser usada sem um prévio tratamento orgânico para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas. Uma vez tratadas, somente podem ser dispersas em meios orgânicos. Estas argilas depois de tratadas são chamadas de argilas organofílicas, e são obtidas através da adição, em meio aquoso, de um sal quaternário de amônio que substitui o cátion Na^+ na estrutura do argilomineral. Em aplicações específicas, as argilas apenas organofilizadas não produzem uma matéria-prima de qualidade, em virtude, principalmente, das argilas naturais possuírem uma grande quantidade de elementos contaminantes, geralmente na forma de minerais acessórios. Estes minerais influenciam maleficamente os fluidos de perfuração, reduzindo suas propriedades a níveis abaixo dos normatizados. Com este trabalho pretende-se desenvolver uma sistemática de estudo para o desenvolvimento de argilas organofílicas purificadas e não purificadas adequadas para aplicações em fluidos de perfuração base óleo. Propõe-se então a purificação das argilas bentoníticas de forma a eliminar os minerais acessórios, através de uma sedimentação seletiva, a escolha de sais quaternários de amônio compatíveis com os meios onde as argilas organofílicas obtidas serão dispersas, e um posterior tratamento de organofilização a fim de se obter argilas organofílicas purificadas e não purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo. O processo de organofilização foi otimizado através de uma modificação do Inchamento de Foster e da difração de raios X com resultados satisfatórios. A viscosidade aparente dos fluidos obtidos com as argilas purificadas e não purificadas foi comparada com a de uma argila organofílica comercial importada de uso corrente em fluidos de perfuração base óleo e com as normas da Petrobras. Observou-se através dos trabalhos desenvolvidos que o processo de purificação eleva a viscosidade aparente dos fluidos em meio aquoso, embora este processo seja industrialmente pouco viável. Em uma comparação direta da viscosidade aparente, os fluidos obtidos com as argilas organofílicas obtidas purificadas e não purificadas apresentam resultados acima que os normatizados e os obtidos com a argila comercial importada.

Palavras Chaves – argilas organofílicas, fluidos, perfuração, base óleo.

SYSNTHESIS OF ORGANOPHILIC CLAYS FOR USE IN DRILLING FLUIDS BASED OIL

ABSTRACT

In drilling sensible to water it can to use oil based fluids. In these cases, the bentonite clay cannot be used without a previous organic treatment, which makes their surfaces as hydrophobic. After treated, these clays can be dispersed only in organic liquids. These clays after chemical modification are called organophilic clays, and are synthesized through the addition, in aqueous medium, of a quaternary ammonium salt that substitutes Na^+ cation in the clay structure. In specific applications, organophilic clays not produce raw material of good quality, mainly because the natural clays have a great amount of other contaminating elements, generally accessory minerals. These accessory minerals have negative influence on the drilling fluids by reducing their properties to levels below the minimum requirements. The aim of this work is to develop a systematic study to synthesize organophilic clays to be used as oil based drilling fluids. So, it is proposed the purification of natural clays, as way to eliminate the accessories minerals by selective sedimentation, by the choice of adequate compatible quaternary ammonium salt with the organic liquids where the clays will be disperse, by the treatment of organic compounds to obtain purified and not purified organophilic clays fit to be used as oil based drilling fluids. The organic treatment was optimized through an attribute of Foster's swelling and X rays diffraction with satisfactory results. The apparent viscosity of obtained fluids with purified and not purified clays was compared with the imported commercial organophilic clay and with the Petrobras standards for oil based drilling fluids. It was observed that the purification treatment increase the apparent viscosity of water based fluids; however the purification process is very expensive. By direct observation of the apparent viscosity, it can be observed that the organophilic clays synthesized in this study presented best results when compared with the current standards and with commercial organophilic clay.

Keys Words – organophilic clays, drilling fluids, oil based drilling fluids

INTRODUÇÃO

Argilas bentoníticas têm sido usadas há muitos anos como agente disperso na composição de fluidos de perfuração de poços de petróleo e água desempenhando diversas funções durante todo o processo (Caenn & Chillingar, 1996). Para que um fluido possa exercer todas as suas funções, suas propriedades físico-químicas e reológicas devem ser cuidadosamente controladas como forma de garantir o seu bom desempenho (Ferraz, 1977).

Com o passar dos anos e a exploração desordenada e mal planejada das ocorrências das argilas bentoníticas de Boa Vista, PB houve a extinção das variedades mais nobres com perda de qualidade e por conseqüência uma maior dificuldade na obtenção de fluidos de perfuração adequados para operações de perfuração. Recentemente estudos foram realizados com o objetivo de otimizar e melhorar a qualidade dos fluidos de perfuração obtidos com as argilas provenientes das Minas Lages e Juá, localizadas no município de Boa Vista, PB. Estes estudos mostraram que através de tratamentos diversos, ainda é possível obter-se fluidos de perfuração com propriedades físico-químicas e reológicas que atendam as normas vigentes e as necessidades do mercado (Amorim, 2003).

Em perfurações sensíveis ao contato com a água torna-se necessária a utilização de fluidos de perfuração base óleo (Mahto & Sharma, 2004). Nestes casos, as argilas bentoníticas não podem ser usadas sem um prévio tratamento orgânico para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas, pois naturalmente seu estado é hidrofílico (Souza Santos, 1992). Uma vez tratadas, somente podem ser dispersas em meios orgânicos, não interagindo com água. Estas argilas depois de tratadas são chamadas de argilas organofílicas, e são obtidas através da adição, em meio aquoso, de um sal quaternário de amônio que substitui o íon Na^+ na estrutura do argilomineral (Van Olphen, 1991).

As argilas organofílicas, além desta aplicação, tem sido objeto de estudo por grupos que visam sua incorporação em matrizes poliméricas na produção de compósitos nanoaditivados, produtos de limpeza, cosméticos, etc., assuntos estes que não farão parte deste trabalho. Em aplicações específicas as argilas apenas

organofilizadas não produzem uma matéria-prima de qualidade, em virtude de diversos fatores que passamos a destacar: em primeiro lugar deve haver a escolha correta do sal quaternário de amônio de forma a ser compatível com o meio dispersor; em segundo lugar pela adequada troca do cátion Na^+ pelos cátions orgânicos e por último pelo fato das argilas naturais possuírem uma grande quantidade de elementos contaminantes, geralmente na forma de minerais acessórios (Singh, Pandey & Charma, 1992). Esses minerais não só dificultam a troca estequiométrica do sal quaternário de amônio pelo íon Na^+ (Valenzuela Diaz, 1999), como também influenciam maleficamente os fluidos de perfuração, reduzindo suas propriedades a níveis abaixo dos normatizados (Amorim, 2003).

Propõe-se então um processo que inclua a escolha de sais quaternários de amônio compatíveis com os meios onde as argilas organofílicas serão dispersas; a verificação indireta da eficiência da reação de troca do Na^+ pelos radicais orgânicos pela difração de raios X e por último verificar a eficiência do processo de purificação das argilas bentoníticas de forma a eliminar os minerais acessórios, através de uma sedimentação seletiva, e um posterior tratamento de organofilização a fim de se obter argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo. Após a organofilização comparar a viscosidade aparente destes fluidos com os fluidos obtidos com argilas não purificadas verificando assim os efeitos da purificação nos resultados finais. Em todos os casos é utilizada uma argila organofílica comercial importada de uso corrente em fluidos de perfuração base óleo e as normas da Petrobras, como elementos de comparação.

OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver uma sistemática para obtenção de argilas organofílicas purificadas adequadas para uso em fluidos de perfuração base óleo, tendo como agentes dispersantes, óleo diesel, ester e parafina.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo geral possa ser atingido é necessário que sejam estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- a) caracterizar fisicamente e mineralogicamente a argila utilizada;
- b) verificar a influência dos minerais acessórios na composição granulométrica e na viscosidade aparente;
- c) verificar a adequada troca do cátion Na^+ pelos cátions orgânicos;
- d) escolher as argilas organofílicas compatíveis com os meios dispersantes;
- e) comparar os fluidos obtidos com uma argila organofílica comercial importada com os obtidos com as argilas organofílicas naturais e purificadas e com as normas da Petrobras (Petrobras, 1997a).

ARGILAS ESMECTÍICAS

As argilas esmectíticas são constituídas por argilominerais trifórmicos, di ou trioctaédricos do grupo da esmectita. Nas posições tetraédricas, pode haver substituição isomórfica de Si por Al e nas posições octaédricas o cátion pode ser Al, Mg, Fe ou outros (vide Fig. 1). 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 às camadas, podendo assim ser trocados por outros cátions (Grimshaw, 1971).

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

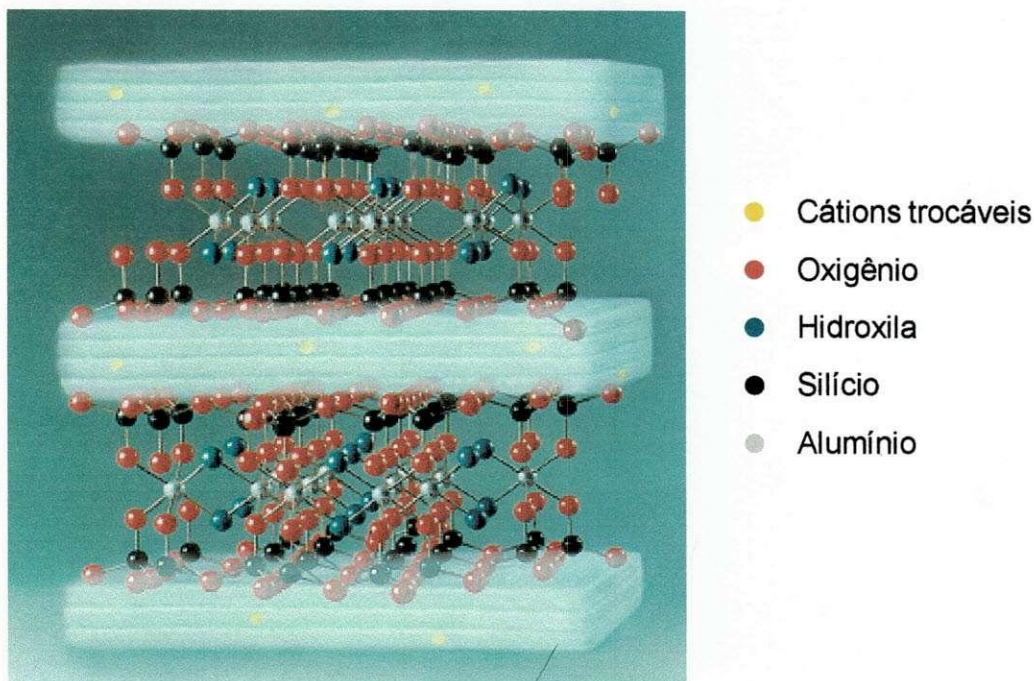


Figura 1 – Representação esquemática do argilo-mineral da esmectita. Fonte: Valenzuela Diaz, 2003

As esmectitas possuem a capacidade de trocar os cátions fixados na superfície (devido ao desbalanceamento de carga nas arestas das partículas) e entre as camadas (devido às substituições isomórficas nas folhas dos tetraedros e octaedros) sem sofrer modificação na estrutura cristalina. A capacidade de troca de cátions (CTC) das esmectitas varia de 80 a 150meq/100g, sendo superior à maioria dos demais argilominerais que geralmente não ultrapassa 40meq/100g de argila seca. A facilidade de troca de cátions depende da sua valência, concentração, dimensões e hidratação além de outros fatores (Souza Santos, 1992).

A ocorrência mais comum é de esmectitas policatiônicas com predominância de um cátion como o Na^+ , nas esmectitas de Wyoming (EUA), ou Ca^{2+} , nas esmectitas do Mississipi (EUA). As esmectitas brasileiras são normalmente policatiônicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes. A única esmectita brasileira contendo parte apreciável de sódio como cátion trocável é a de Boa Vista, PB (Zandonadi, 1982; Souza Santos, 1992).

Além de adsorverem cátions inorgânicos e água, as esmectitas podem captar moléculas orgânicas em posições interlamelares. Essas moléculas podem ser derivadas de aminas, proteínas, ácidos e outros; elas substituem os cátions trocáveis formando camadas mono ou dimoleculares. Os cátions orgânicos também podem ser fixados rigidamente à superfície externa e reagir com outros compostos orgânicos. De acordo com o grau de substituição catiônica, o argilomineral pode adquirir um caráter parcialmente ou totalmente hidrofóbico, permitindo a síntese de materiais com propriedades bastante específicas. Essas argilas após reação com substâncias orgânicas são denominadas de argilas organofílicas (Souza Santos, 1992).

ARGILAS BENTONÍTIAS (BENTONITAS)

O nome bentonita foi aplicado pela primeira vez em 1898 a uma argila plástica coloidal encontrada no Fort Benton em Wyoming (EUA), de onde veio a origem do seu nome, que apresenta a propriedade específica e peculiar de aumentar várias vezes o seu volume inicial se umedecida com água e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações muito baixas, em torno de 2 % (Souza Santos, 1992).

A bentonita foi considerada inicialmente um produto de alteração de cinzas vulcânicas sendo definida como: “rocha composta essencialmente por um material cristalino, semelhante a uma argila, formado por uma vitrificação conseguinte de alteração de um material ignio, usualmente cinzas vulcânicas” (Pereira, 2003). Posteriormente, a bentonita foi definida como “uma argila esmectítica que tenha ou que nela possam ser desenvolvidas propriedades, que as permita ter usos tecnológicos análogos as bentonitas tradicionais estrangeiras ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade, pode ser chamada bentonita, não importando se é ou não originária de cinzas vulcânicas ácidas” (Souza Santos, 1992). Portanto, pode-se definir bentonita como sendo uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas especialmente a montmorilonita, não importando qual seja a origem geológica (Valenzuela Díaz, Souza Santos & Souza Santos, 1992).

As argilas bentoníticas são agregadas em pacotes laminares como cartas de um baralho. Cada lâmina mede 10 Å, ou seja, cada milímetro comporta 1 milhão de lâminas. Ou seja, espalhadas umas ao lado das outras, as lâminas presentes em cada milímetro da argila ocupariam uma área de 750 m² o que resulta em elevada área superficial. Ao entrarem em contato com água, os pacotes de argila vão se separando à medida que a água penetra entre as camadas. Este efeito é chamado de dispersão — a separação das lâminas aumenta sua superfície exposta com as cargas atraindo as moléculas de água criando um sol (Dennis et al., 2001). O sol com mais de 2% de sólidos pode-se

transformar isotermicamente em gel, com o repouso e novamente em sol quando submetido a nova agitação. A este fenômeno dar-se o nome de tixotropia, propriedade de grande importância para fluidos de perfuração de poços (Souza Santos, 1992)

Estimativas feitas ainda no início da década de noventa, pelo “Bureau of Mines” dos Estados Unidos, mostraram que as reservas conhecidas de bentonita foram avaliadas em cerca de 1,36 bilhões de toneladas; com os Estados Unidos participando com mais da metade deste total, a ex-URSS com aproximadamente 17%, e a América do Sul com menos de 2%. Estatísticas em nível de reservas não são disponíveis, exceção dos Estados Unidos onde se estimou uma reserva da ordem de 120 milhões de toneladas, a qual corresponde a parcela de recurso econômico explorável na época de sua determinação (DNPM, 2001).

No Brasil, em 2004, as reservas de bentonita totalizaram cerca de 47 milhões de toneladas, das quais 74% são reservas medidas. No Estado da Paraíba, nos municípios de Boa Vista e Cubati, estão concentrados 25,3% das reservas nacionais e em São Paulo, municípios de Taubaté e Tremembé, 26,6%, no Estado do Paraná, nos municípios de Quatro Barras, 47,7% ficando o restante nos Estados da Bahia, Minas Gerais e Piauí (DNPM, 2004). No tocante à produção mundial, a única estatística disponível preliminar é referente aos Estados Unidos, com uma produção da ordem de 4,5 milhões de toneladas de bentonita/ano. Ficando o Brasil entre os dez principais produtores. Em 2004, a quantidade de bentonita bruta e beneficiada produzida no Estado da Paraíba representou 88% do total da produção brasileira, sendo a parcela restante produzida no Estado de São Paulo. No segmento de processamento, além do beneficiamento simples de desintegração, homogeneização e secagem, é realizada a “ativação”, pela adição do carbonato de sódio (barrilha) transformando-se bentonita naturalmente policatiônica em sódica. A empresa paraibana BUN (Bentonit União Nordeste S.A.) responde por 74,0%, a BENTONISA com 9,1%, a DRESCON com 3,9%, e a DOLOMIL com 3,3%, da produção beneficiada nacional. A Paraíba tem sido o principal estado produtor desse bem mineral, tanto

bruto quanto beneficiado, onde hoje atuam nove empresas operando cerca de quatorze minas (DNPM, 2001).

CLASSIFICAÇÃO DAS BENTONITAS

As bentonitas classificam-se segundo seus cátions trocáveis presentes em (Valenzuela Díaz, Souza Santos & Souza Santos, 1992): homocatiônica: quando há predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio, sendo chamadas de bentonitas sódicas ou cálcicas, respectivamente; policatiônica: quando não há predominância de um tipo de cátion trocável, como sódio, cálcio, potássio e outros que podem estar presentes neste tipo de bentonita em teores equiparados.

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

BENTONITAS QUE NÃO INCHAM EM PRESENÇA DE ÁGUA

As bentonitas que não incham em presença de água são aquelas que não tem sódio como cátion interlamelar preponderante, são geralmente cálcicas ou policatiônicas e quando expostas à umidade atmosférica adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares. Ao contrário das bentonitas sódicas, em meio aquoso a adsorção de mais camadas de moléculas de água não ocorre; não se dá a delaminação acentuada das partículas e estas precipitam rapidamente em dispersões aquosas (vide Fig. 2) (Souza Santos, 1992; Valenzuela Díaz, 1999).

BENTONITAS QUE INCHAM EM PRESENÇA DE ÁGUA

As bentonitas sódicas quando expostas à umidade atmosférica adsorvem água, apenas até a quantidade correspondente a uma camada monomolecular de água em torno de cada partícula. Porém em meio aquoso, essas argilas adsorvem continuamente várias camadas de moléculas de água, inchando e aumentando de volume. Essa adsorção contínua promove a delaminação das partículas proporcionando às argilas bentoníticas, que incham em água, os seus usos tecnológicos exclusivos típicos (vide Fig. 2) (Valenzuela Díaz, 1999).

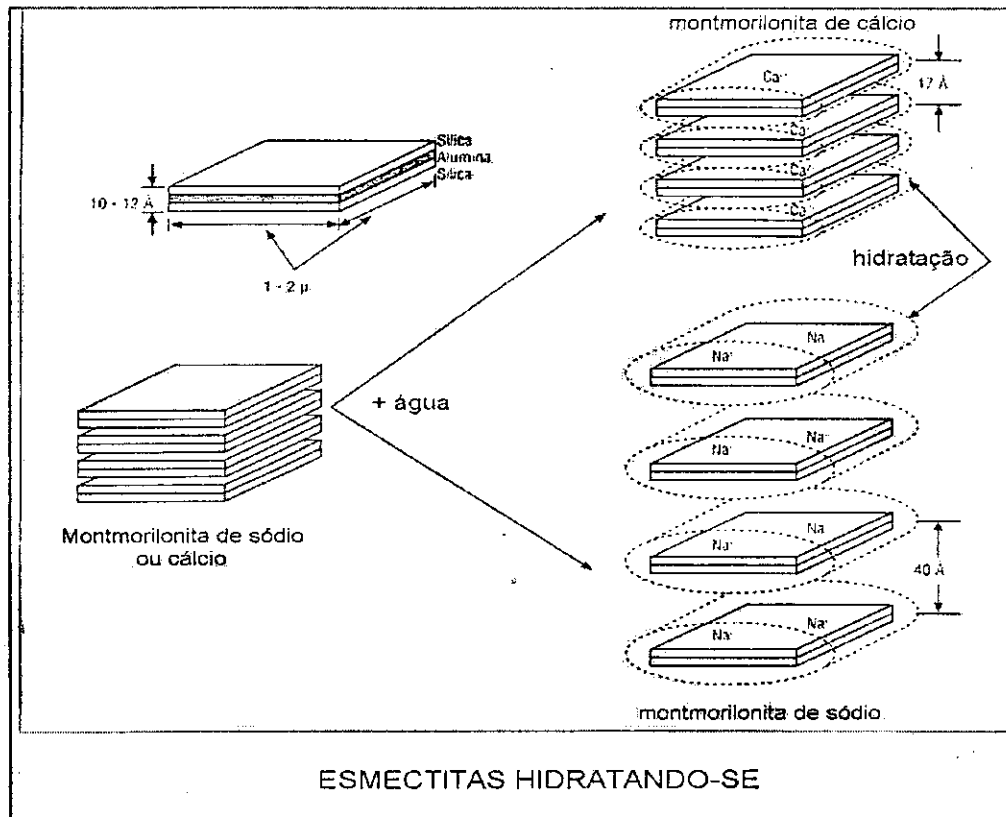


Figura 2 – Hidratação da esmectita sódica e cálcica. Fonte: Lummus e Azar, 1986.

ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Não sendo as argilas bentoníticas naturalmente organofílicas estas podem ser modificadas através de tratamentos específicos com sais quaternários de

amônio e serem transformadas em argilas organofílicas. Para serem empregadas como cargas para nanocompósitos, essas argilas devem inchar em meio orgânico. Portanto, devem ser do tipo organofílica. O dispersante específico associado à capacidade de inchar da argila organofílica dependerá do tipo de bentonita sódica utilizada como matéria-prima, do tipo de sal quaternário de amônio e do processo de obtenção da argila organofílica (Valenzuela Díaz, 1999; Ferreira et al., 2002). As argilas organofílicas além da propriedade de inchar até vinte vezes o volume da argila seca mediante a presença de dispersantes orgânicos específicos, apresentam ainda a propriedade de formar dispersões tixotrópicas, a baixas concentrações de argila, nesses dispersantes específicos.

SÍNTESE DAS BENTONITAS ORGANOFÍLICAS

As bentonitas organofílicas podem ser sintetizadas a partir de sais quaternários de amônio, primários, secundários, terciários ou quaternários, com 12 ou mais átomos de carbono (Boyde, Mortland & Chiou, 1988; José, 2001). O sal é adicionado a uma dispersão aquosa de bentonita sódica altamente delaminada, ou seja, cujas camadas encontram-se 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 sódicas mais indicadas para as reações de troca com os sais de amônio (Valenzuela Díaz, 1999). Nestas dispersões aquosas de bentonitas sódicas, a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas situam-se entre as camadas do argilominerais, passando de hidrofílica para hidrofóbica (vide Fig. 3) (Laba, 1993; Jordan, 1949; Valenzuela Díaz, 1999).

Foram estudados detalhes da formação de géis de montmorilonita em solvente orgânico como função do número de átomos de carbono presentes na cadeia alifática. Verificou-se que o argilomineral somente adquire propriedades

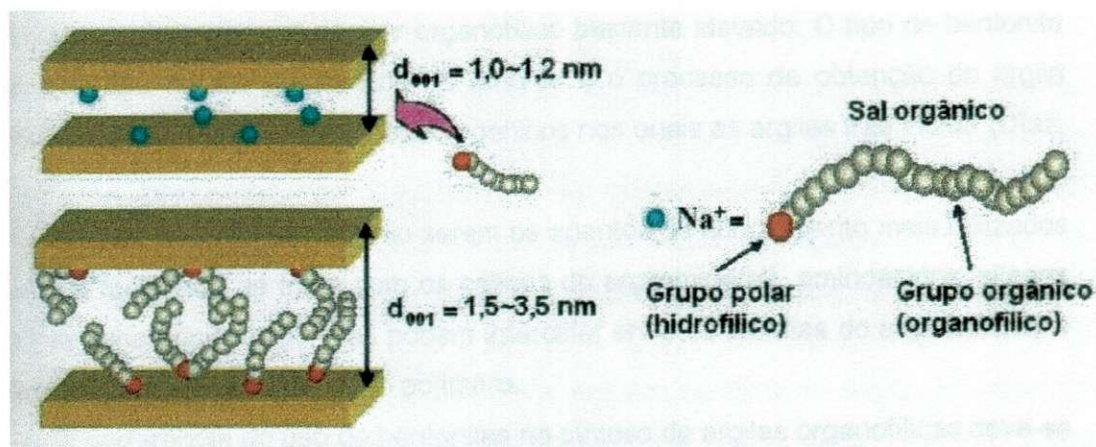


Figura 3 - Diagrama esquemático de uma argila organofílica, onde moléculas de sal quaternário de amônio foram introduzidas nas camadas interlamelares de uma argila bentonítica.

Fonte: <http://www.vimarorganic.com/bentonit.htm>

organofílicas, incluindo capacidade de inchamento, se 50% da área de suas lamelas for coberta por substâncias orgânicas, o que só ocorre na presença de sais de amônio com cadeia linear de no mínimo 12 carbonos. Também foi observado que os líquidos orgânicos com maior inchamento foram os que apresentavam simultaneamente características organofílicas e polares (Jordan, 1949).

Foram estudados os métodos de obtenção e as propriedades reológicas de argilas organofílicas utilizando esmectitas sódicas naturais e sais de amônio comerciais com diferentes comprimentos de cadeia orgânica. Verificou-se que os sais com cadeias longas, cerca de 18 carbonos, apresentaram melhores resultados tanto de distância interplanar quanto de inchamento (Valenzuela Diaz, 1999).

De forma simplificada, as cadeias são visualizadas formando camadas laterais (quando seu eixo longitudinal é paralelo à superfície do argilomineral) simples ou duplas ou arranjos estendidos parafínicos (quando seu eixo longitudinal está orientado no mesmo sentido da normal à superfície do argilomineral) em camadas simples ou duplas, conforme pode ser visto na representação esquemática da Fig. 4. O espaçamento interlamelar depende do

tipo de estrutura formada e do ângulo entre o eixo longitudinal da cadeia e a normal à superfície da lamela (Lagaly, 1986).

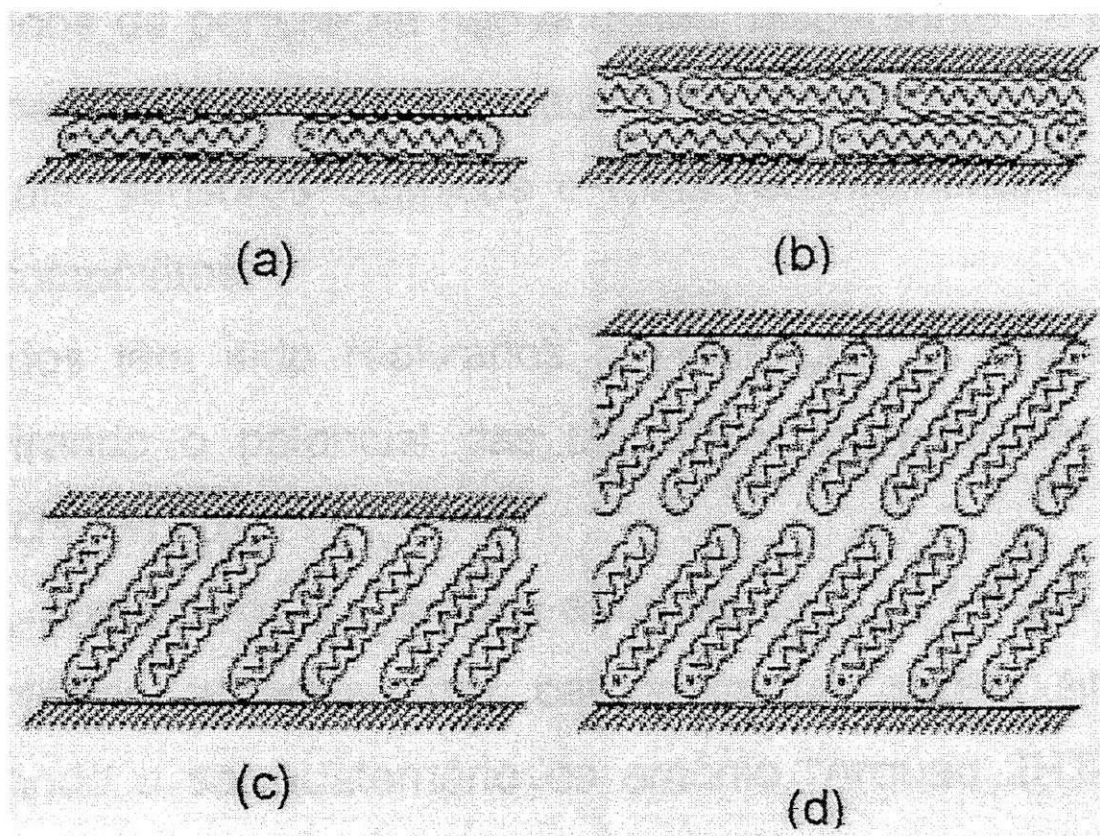


Figura 4 — Representação esquemática dos possíveis arranjos para as camadas orgânicas do sal: a) lateral em camadas simples; b) lateral em camada dupla; c) lateral estendida em camada simples; d) arranjo lateral estendida em camada dupla. Fonte: Lagaly, 1986.

Após a troca, as argilas apresentam a propriedade de se expandir em dispersantes orgânicos e têm um caráter hidrofóbico bastante elevado. O tipo de bentonita sódica e sal quaternário de amônio e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir os meios orgânicos nos quais as argilas irão se expandir (Ferreira et al., 2002).

Estudos sobre a obtenção de argilas organofílicas usando argila esmectítica policatiônica e sal quaternário Arquad 2HT-75, mostram com êxito a intercalação

das moléculas do sal quaternário entre as lâminas do argilomineral, após apresentar distância basal superior a 30,0Å (Valenzuela Díaz, 1999, 2001).

Foram preparadas argilas organofílicas, a partir de bentonitas de Boa Vista, PB, com o sal quaternário cloreto de cetil trimetil amônio e observou-se através de DRX a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio entre os espaços interlamelares dos argilominerais (Silva et al., 2002).

Apesar dos sais de amônio serem os aditivos orgânicos mais utilizados (devido à facilidade de troca com os cátions do argilomineral), aminoácidos, silanos e outras substâncias orgânicas podem ser intercaladas entre as lamelas do argilomineral. A função desses agentes é diminuir a energia superficial do argilomineral e aumentar a sua molhabilidade pelo polímero. Podem conter grupos funcionais que reagem com o polímero e melhorem a adesão entre a fase inorgânica e a matriz.

A preferência quanto ao uso de bentonitas na síntese de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais (Souza Santos, 1992). Isso faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e que sua eficiência de troca chegue a 100%. Além disso, a expansão que ocorre na distância interplanar basal que passa de valores geralmente entre 12 e 16 Å para valores situados entre 20 e 40 Å permite seu estudo preciso por técnicas como difração de raios X e espectroscopia no infravermelho e dando informação sobre a forma como os íons do sal (argilas organofílicas) estão orientados na argila (Lagaly, 1986; Valenzuela Díaz, 1999).

Devido as suas características peculiares, as argilas organofílicas são amplamente utilizadas nas indústrias como componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo; nas indústrias de fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos, e no controle do meio ambiente (Lagaly, 1986). Recentemente, as argilas organofílicas estão sendo utilizadas como cargas na obtenção de nanocompósitos visando promover

mudanças nas propriedades mecânicas, físicas e químicas de matrizes poliméricas (Andrade, 2003).

SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO

Os sais quaternários de amônio, apresentam um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa e estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio. Constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, cujos usos incluem a fabricação de colóides organofílicos ou argilas organofílicas (Souza Santos, 1992).

Os sais quaternários de amônio são os catalisadores mais utilizados e muitos estão disponíveis comercialmente, tais como: cloreto de metiltrioctilamônio (Aliquat ® 336), cloreto de metil-trialquil (C8 – C10) amônio (Adogen ® 464), cloreto ou brometo de benziltriethylamônio (TEBA ou TEBA-Br), hidrogenossulfato, hidróxido e haletos de tetra-n-butilamônio, hidróxido debenziltrimetilamônio (Triton 6), etc. (Lucchese & Marzorato, 2000).

Os compostos com argilas organofílicas obtidos a partir de sais quaternários de amônio não são tóxicos; são biodegradáveis e tensoativos ou surfactantes; em usos domésticos, são empregados como amaciantes de tecidos "fabric softners"; como condicionadores de cabelo "hair conditioners" e como germicidas; são utilizados também em cosméticos, graxas, lubrificantes, tintas e fluidos de perfuração base óleo (Souza Santos, 1992).

PURIFICAÇÃO DE ARGILAS

Os fluidos de perfuração geralmente são muito sensíveis a presença de elementos contaminantes, geralmente sais inorgânicos (metais alcalinos e alcalinos terrosos), sendo as viscosidades aparente e plástica e o volume de filtrado as propriedades mais afetadas. Estes elementos, muitas vezes, fazem

parte da composição das argilas e podem contaminar os fluidos antes de seu contato com a perfuração. 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 possui propriedades reológicas bem mais estáveis e controláveis. Este processo consiste em separar, através de sedimentação seletiva, a fração argila, que permanece em suspensão, da fração não argilosa, que sedimenta, juntamente com partículas argilosas não dispersas, sendo notáveis as melhorias reológicas (Singh, Pandey & Charma, 1992).

FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Os fluidos de perfuração consistem em uma fase líquida contínua, tratada quimicamente de forma a adequar suas propriedades as operações de perfuração (Amorim, 2003). As propriedades principais são densidade, viscosidade, homogeneidade, reatividade, filtrado e salinidade. Os fluidos de perfuração em relação ao meio dispersante líquido podem ser de dois tipos: fluidos à base de água e fluidos não aquosos. Os fluidos a base de água são formados basicamente por água e argila do tipo bentonita (vide Fig. 5), outras substâncias são adicionadas para que o fluido obtenha as propriedades desejadas. Estes aditivos podem ser: dispersantes, viscosificantes, agentes para controle de filtração, agentes de lubrificação e inúmeros outros compostos para funções específicas (Bernier, 2003).

Os fluidos não aquosos são formados por uma emulsão na qual a fase contínua é um líquido não aquoso, água e argilas organofílicas como fase sólida. Os fluidos não aquosos compreendem todos os líquidos não aquosos e de baixa dispersabilidade em água. Similar aos fluidos à base de água, aditivos são usados para controlar e obter propriedades desejadas (vide Fig. 6) (Bernier, 2003).



Figura 5 – Aspecto de um fluido de perfuração aquoso.

Fonte: www.brownsdrilling.com/photo_gallery.htm.

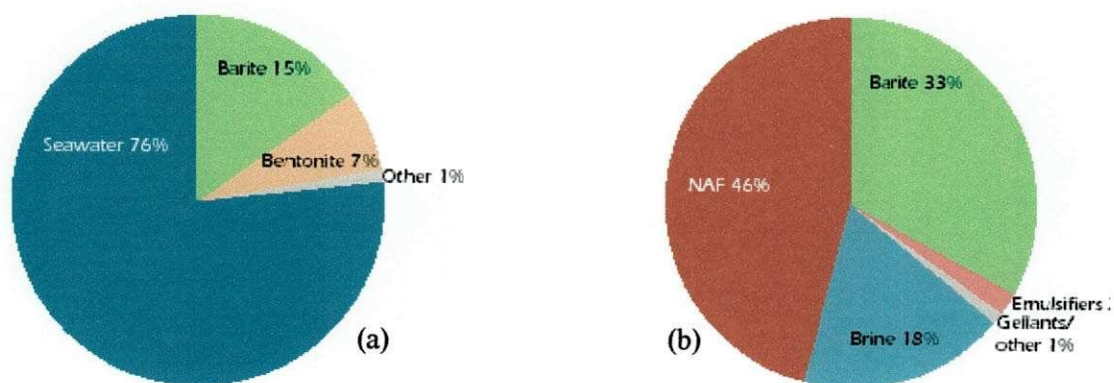


Figura 6 - Composições típicas de fluidos aquosos (a) e não aquosos (NAF) (b). Fonte: Bernier, 2003.

FLUIDOS NÃO AQUOSOS DE ALTO CONTEÚDO AROMÁTICO (ÓLEO DIESEL)

Os fluidos não aquosos de alto conteúdo aromático foram os primeiros fluidos não aquosos usados e incluem líquidos como óleo diesel convencional e óleos minerais, porém com grande ação poluente. Eles eram obtidos pelo refinamento do óleo cru sem controle de hidrocarbonetos incluindo parafinas, olefinas e compostos aromáticos. Os fluidos não aquosos de alto conteúdo aromático possuem níveis de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) superiores a 0,35% (Bernier, 2003).

Os fluidos com óleo mineral foram utilizados em substituição ao óleo diesel inicialmente por questões de toxicidade e segurança e para minimizar riscos de incêndio. Os fluidos com óleo mineral são obtidos através do refino do óleo cru, porém com um processo de destilação mais controlado até o ponto em que os hidrocarbonetos aromáticos totais são a metade dos encontrados no óleo diesel (Bernier, 2003).

FLUIDOS NÃO AQUOSOS DE MÉDIO CONTEÚDO AROMÁTICO (ESTER)

Também chamados fluidos de baixa toxicidade, estes fluidos foram desenvolvidos a partir de uma segunda etapa de destilação para reduzir ainda mais o potencial de toxicidade dos fluidos a base de óleo diesel. Os fluidos de médio conteúdo aromático também são desenvolvidos a partir do refino do óleo cru com processo de destilação ainda mais controlado para reduzir as concentrações totais de hidrocarbonetos aromáticos. Estes fluidos são formados principalmente por esteres. Os fluidos não aquosos de médio conteúdo aromático possuem níveis de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) entre 0,001% e 0,35% (Bernier, 2003).

FLUIDOS NÃO AQUOSOS DE BAIXO CONTEÚDO AROMÁTICO (PARAFINA)

Os fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático podem ser sintéticos, produzidos por reações químicas entre compostos relativamente puros. Podem incluir hidrocarbonetos sintéticos (olefinas e parafinas), derivados dos óleos minerais altamente processados e usados em processos especiais do refino. Em alguns casos, fluidos diferentes são misturados para alcançar alto desempenho em condições especiais de perfuração. Hidrocarbonetos sintéticos são mais estáveis em condições de alta temperatura, prejudiciais aos esteres, éteres e acetonas, e suas propriedades reológicas são mais adaptáveis as condições de perfuração. As parafinas sintéticas são normalmente utilizadas para produção de fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. Os óleos minerais altamente processados possuem propriedades similares as das parafinas sintéticas. Os fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático possuem níveis de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) inferiores a 0,001%(Bernier, 2003).

Os fluidos de alto conteúdo aromático, produzidos com óleo diesel e óleos minerais tem propriedades reológicas melhores que os fluidos de médio conteúdo aromático, produzidos com esteres e os de baixo conteúdo aromático, produzidos com parafina, que possuem propriedades similares, porém devido a grande ação poluente dos fluidos de alto conteúdo aromático, eles não podem ser descartados no meio ambiente o que era uma pratica comum antes dos rígidos controles ambientais usuais atualmente (vide Fig. 7) só podendo ser usados onde é possível o transporte ou re-injeção (vide Fig. 8) (Bernier, 2003).

Na maioria dos casos, os fluidos base água são de baixo custo em relação aos fluidos base óleo, entretanto os fluidos a base de óleo apresentam vantagens significativas, tais como: maior estabilidade da parede do poço; maior lubricidade; estabilidade a temperaturas elevadas; baixa perda de massa e prevenção da formação de hidratos. Como resultado dessas características, os fluidos base óleo permitem velocidades de perfuração mais elevadas, menores problemas na perfuração, e uma redução na necessidade de atividades remediadoras no poço e menor quantidade de resíduos gerados. Como desvantagens, além do custo mais

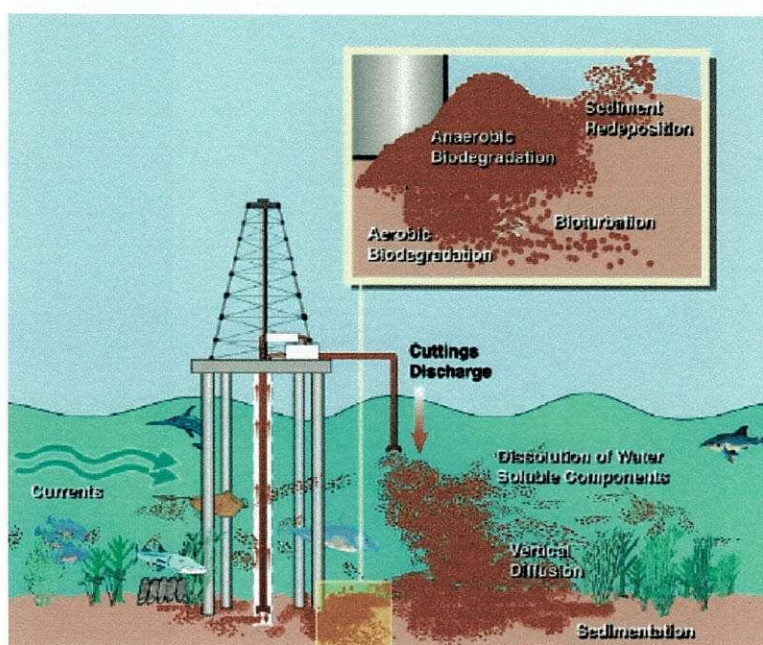


Figura 7 – Descarte não controlado e suas conseqüências ambientais. Fonte: Bernier, 2003.

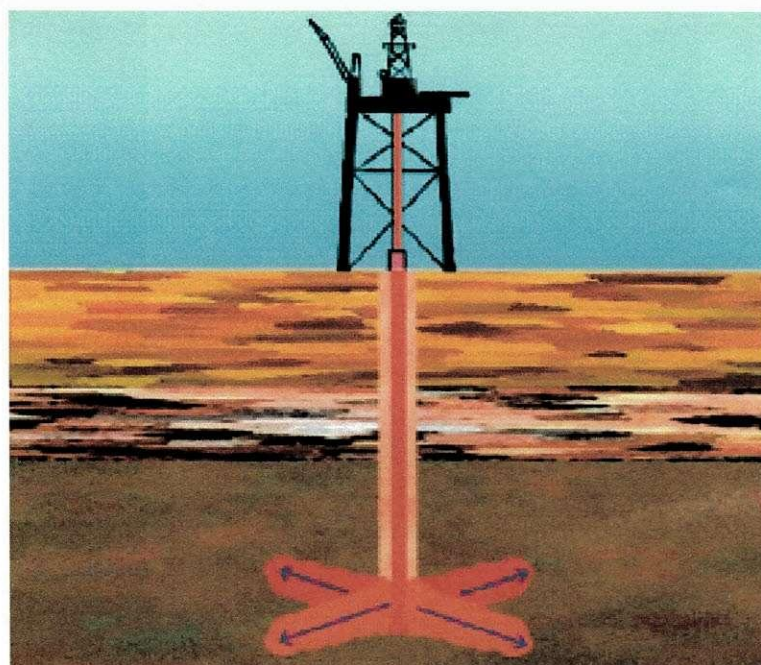


Figura 8 – Processo de re-injeção de fluidos não aquosos. Fonte: Bernier, 2003.

elevado, as propriedades físicas não permitem perfurações em baixas temperaturas e aplicações que exigem transferências elétricas (Bernier, 2003).

NORMATIZAÇÃO

A Petrobras normatiza (Petrobras, 1997a) requisitos mínimos para os valores de viscosidade aparente para fluidos de perfuração à base de óleo obtidos com argilas organofílicas. A argila organofílica deve-se apresentar isenta de aglomerados e materiais estranhos e cumprir com os requisitos contidos da Tabela 1.

Tabela 1 – Requisitos mínimos de viscosidade aparente para fluidos de perfuração base óleo.
Fonte: Petrobras, 1997a.

Massa do Produto (g/420ml de lama-base)	Viscosidade Aparente (cP) mínimo
2,4	6,0
6,0	8,0
9,6	11,0
13,2	16,0

MECANISMO DE ESTABILIZAÇÃO

Nos sistemas de fluidos de perfuração base óleo o mecanismo envolvido no processo de estabilização das dispersões é essencialmente eletroestérico, com ação predominante das moléculas dos sais quaternários de amônio. O sistema, contudo, é bem mais complexo pela introdução de uma solução de cloreto de sódio que procura simular a presença da contaminação da água do mar. Neste sistema complexo há formação de uma emulsão termodinamicamente estável, com lenta separação de fases. Um sistema eletroestericamente estabilizado apresenta poucas vantagens em relação ao sistema eletricamente estável, pois a dispersabilidade do sistema depende da concentração iônica no meio líquido uma vez que a estabilização envolve a geração de potenciais elétricos, permitindo também a estabilização da dispersão com valores intermediários de pH e intermediária reversibilidade da aglomeração devido ao estado aglomerado não

ser o de menor energia. Análises detalhadas fenomenológicas são extremamente difíceis predominando neste trabalho apenas aspectos semi qualitativos e quantitativos quando da análise dos resultados obtidos (Oliveira et al., 2000).

Atualmente, na literatura, há uma ausência de bibliografia específica sobre reologia de fluidos de perfuração base óleo.

Foram discutidos aqui aspectos gerais das argilas bentoníticas com suas principais propriedades, suas ocorrências mais comuns no estado da Paraíba. As argilas bentoníticas são de grande importância econômica para o estado e fornecidas em grande escala para a Petrobrás para uso na preparação de fluidos para perfuração de poços de petróleo. As argilas bentoníticas são geralmente classificadas de acordo com seu comportamento na presença de um agente dispersante e do seu cátion predominante. Adequadamente tratadas com sais quaternários de amônio formam argilas do tipo organofílicas, que são hidrofóbicas e tem grande afinidade com dispersantes orgânicos que nestes casos formam fluidos base óleo para perfuração de poços, que são de maior eficiência em usos específicos que os mesmos fluidos base água, porém com muito maior ação poluente que limita muito seu uso.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os detalhes relativos aos materiais e métodos utilizados no decorrer desta pesquisa. Foi utilizada uma amostra de bentonita conhecida como chocolate proveniente da Mina Bravo, localizada no município de Boa Vista, PB. Os sais orgânicos utilizados foram gentilmente cedidos pelas empresas fabricantes. Os meios líquidos orgânicos dispersantes foram obtidos através da Petrobras. Os métodos de ensaio e normas da ABNT, Petrobras, etc. serão apenas citados e descritos de maneira sucinta. Os métodos não constantes na normalização serão descritos detalhadamente. Em qualquer dos casos, modificações eventuais nos métodos de ensaios serão detalhadas.

MATERIAIS

Argila bentonítica

A argila bentonítica utilizada é uma variedade chamada localmente de chocolate, proveniente da Mina Bravo, localizada no município de Boa Vista, PB. Foi escolhida a variedade chocolate em virtude de apresentar excelentes resultados quando de sua transformação em sódica para uso em fluidos de perfuração à base de água (Amorim, 2003).

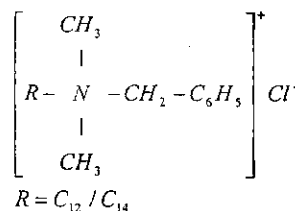
Argila organofílica industrializada VG-69®

Foi utilizada uma argila organofílica comercial chamada VG-69® fabricada pela MI Drilling (www.midf.com), empresa com sede nos Estados Unidos e cedida pelo Laboratório de Petróleo da Petrobras (LaPet) na Universidade Federal do Rio Grande do Norte no município de Natal, RN. Esta argila foi usada como elemento comparativo nos ensaios de viscosidade aparente com as argilas organofílicas obtidas neste trabalho.

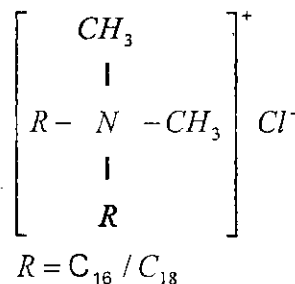
Sais quaternários de amônio

Foram utilizados inicialmente 4 sais quaternários de amônio, com o objetivo de verificar a compatibilidade das argilas obtidas com todos eles com os meios líquidos orgânicos utilizados. Esta seleção foi feita através de ensaio de uma modificação do inchamento de Foster (Foster, 1953).

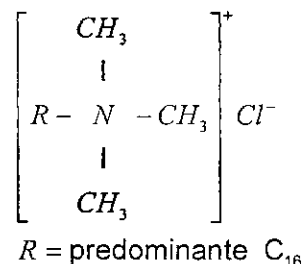
O *Dodigem 1611*® (cloreto de alquil dimetil benzil amônio),



o *Praepagem WB*® (cloreto de diestearil dimetil amônio)

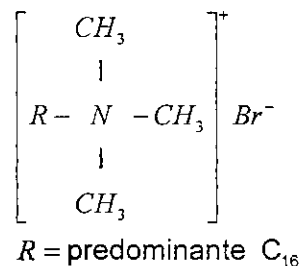


e o *Genamim CTAC-50ET*® (cloreto de cetil trimetil amônio)



foram gentilmente cedidos pela empresa fabricante CLARIANT, localizada São Paulo, SP.

O *Cetremide*® (brometo de cetil trimetil amônio),



foi gentilmente cedido pela empresa fabricante VETEC, localizada no município de São Paulo, SP.

Estes sais são normalmente utilizados como base na fabricação de produtos de limpeza tais como detergentes e desinfetantes devido ao seu alto poder germicida. Eles serão denominados no desenvolver do trabalho apenas pela marca registrada.

Meios líquidos orgânicos dispersantes

Foram utilizados como meios líquidos orgânicos dispersantes o óleo diesel, o éster e a parafina, gentilmente cedidos pela Petrobrás e utilizados para fluidos de perfuração base óleo.

Inicialmente seria utilizado apenas o óleo diesel marítimo, citado nas normas da Petrobras N-2258 (Petrobras, 1997b) e N-2259 (Petrobras, 1997a), como fase líquida, contudo verificou-se que este meio encontra-se em desuso pela própria Petrobras, em virtude de problemas ambientais. O éster e a parafina foram usados como substitutos devido a sua natureza menos poluente.

MÉTODOS

A metodologia utilizada para o desenvolvimento da pesquisa consiste nas etapas mostradas e descritas no Fluxograma da Fig. 9, conforme atividades desenvolvidas e ensaios realizados.

Caracterização

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

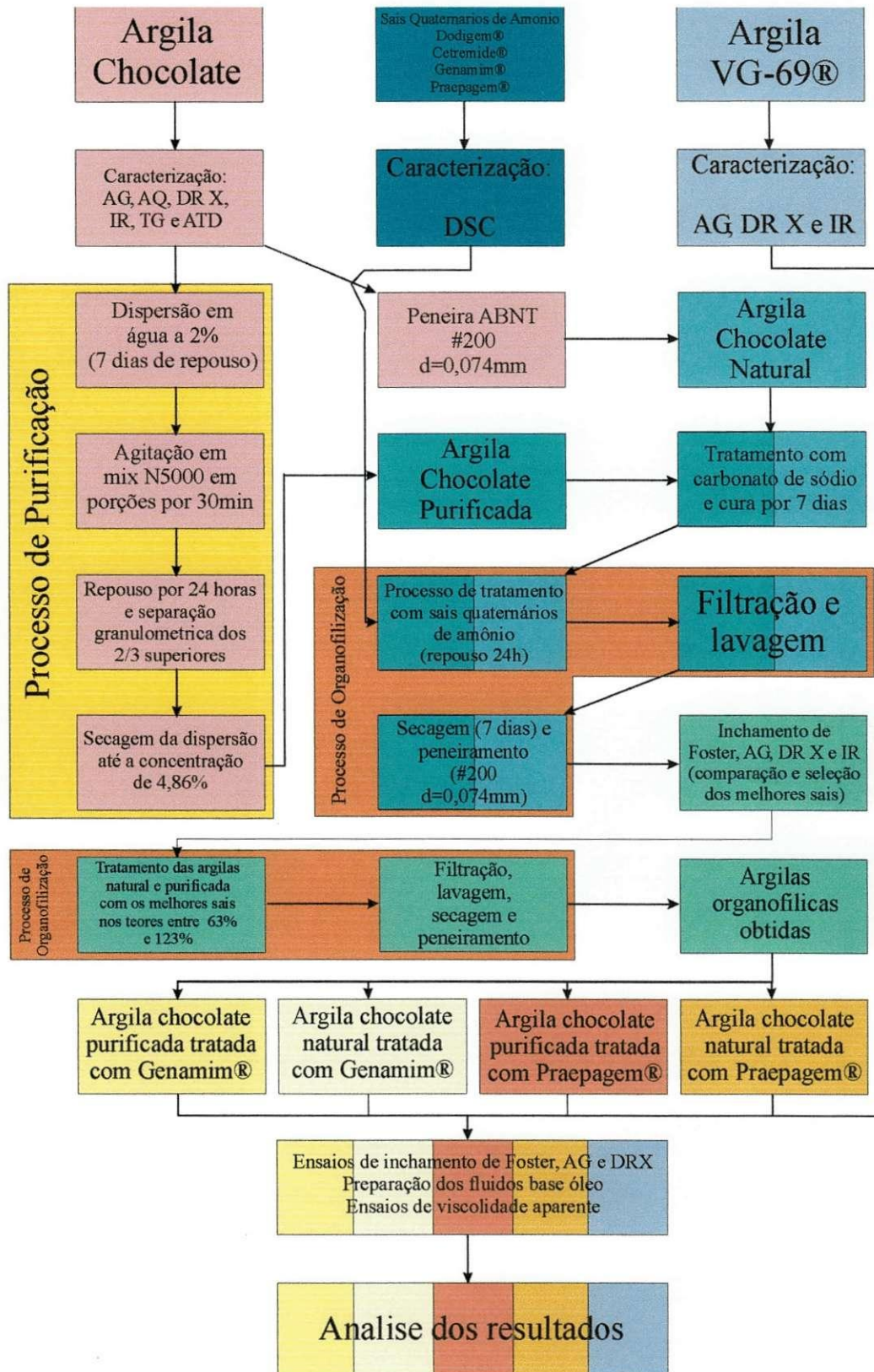


Figura 9 – Fluxograma de trabalho

Os sais quaternários de amônio foram caracterizados através de calorimetria diferencial exploratória (DSC).

A caracterização das argilas organofílicas obtidas e da argila comercial VG-69® foi efetuada através dos seguintes métodos: análise granulométrica por difração de laser (AG), difração de raios X (DRX), espectroscopia infravermelho (IR) e calorimetria diferencial exploratória (DSC). As argilas organofílicas ainda foram caracterizadas por uma modificação do inchamento de Foster (Foster, 1953) que permitiu a escolha dos sais orgânicos mais adequados aos meios líquidos estudados.

Os meios líquidos orgânicos utilizados como fase líquida não foram caracterizados já que a Petrobrás os forneceu para esta finalidade.

Análise granulométrica por difração de laser

A análise granulométrica por difração de laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica através de difração de laser. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas.



Figura 10 – Granulometro à laser CILAS 1064

Para realização desta caracterização, a argila bentonítica foi passada em peneira ABNT nº 200 (0,074mm), e dispersa em 250mL de água destilada em agitador Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000 rpm por 10 min, em

seguida esta dispersão foi colocada em um equipamento CILAS modelo 1064 (vide Fig. 10), em modo úmido, até atingir a concentração ideal que é de 150 unidades de difração/área de incidência. As argilas organofílicas obtidas foram dispersas em álcool etílico PA, sendo idênticas as demais condições.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, PB.

Análise química

A análise química fornece dados fundamentais de grande utilidade industrial e científica, apesar de não permitir uma avaliação completa da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas.

Neste trabalho as determinações de: perda ao fogo, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , Na_2O , K_2O e resíduos insolúveis foram analisadas.

A amostra de argila foi submetida à análise química, segundo técnicas clássicas e instrumentais no Laboratório de Análises Mineraias do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (LAM, 2000).

Difração de raios X

A argila bentonítica e as argilas organofílicas obtidas foram passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e acondicionada em porta amostra de Al para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu (vide Fig. 11).



Figura 11 – Difratormetro de raios X XRD6000.

A radiação utilizada foi $K\alpha$ do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no PDF 02 (ICDD, 2003).

As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

Espectroscopia na região do infravermelho

As amostras, tanto a argila bentonítica como as organofílicas obtidas, foram caracterizadas na forma de pastilhas feitas a partir de 0,007g de argila e 0,1g de KBR prensadas com 5t durante 30s.



Figura 12 – Espectrofotômetro de IR TM 360 FT-IR

As pastilhas foram caracterizadas por espectroscopia vibracional no infravermelho, realizado em um espectrofotômetro de infravermelho (IR) AVATAR TM 360 FT-IR E.S.P. (vide Fig. 12) na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} com incremento de 500 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

As análises espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, PB.

Análise térmica diferencial e termogravimétrica

As análises termogravimétrica (TG) e termodiferencial (ATD) são úteis em processos de produção cerâmica para indicar as faixas de temperaturas onde ocorrem as perdas de massas e as temperaturas em que ocorrem transformações endo e exotérmicas. As curvas térmicas foram obtidas através de um sistema de Análises Térmicas Modelo RB-3000 da BP Engenharia (vide Fig. 13), com razão de aquecimento 12,5°C/min. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000°C e o padrão utilizado na ATD foi óxido de alumínio(Al_2O_3) calcinado.



Figura 13 – Analisador térmico RB 3000

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

Calorimetria diferencial exploratória

A análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi realizada em DSC TA Instruments (vide Fig. 14) até 350°C com taxa de aquecimento de

10°C/min, em equipamento pertencente ao Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB.



Figura 14 – DSC TA Instruments

Tratamento e preparação das argilas

Tratamento da argila

A argila, inicialmente bruta, passou por um processo de secagem e desagregação. Em seguida, foi dispersa em água deionizada na concentração de 0,2g/mL agitada por cerca de 60min e deixada em repouso por 7d. Na fase inicial do trabalho, era adicionado ainda 20 mL de hidróxido de amônio como agente defloculante. Pelos resultados apresentados, esta adição foi posteriormente eliminada. Após 7d, a dispersão foi agitada



Figura 15 – Reservatório de decantação

vigorosamente em agitadores Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000 rpm por 30 min e colocada em um recipiente para sedimentação seletiva (vide Fig. 15) com base na Lei de Stokes, permanecendo em repouso por 24h. Após este período, foi coletado do recipiente um volume correspondente aos 2/3 superiores da dispersão (vide Fig. 16). Esta sistemática

consiste no processo de purificação que objetiva a eliminação de minerais acessórios e partículas de argila não dispersas (Singh, Pandey & Charma, 1992).

A dispersão então foi mantida em temperatura de 60°C para que a concentração de sólidos atinja o valor de 4,86% (vide Fig. 17). Neste ponto, algumas dispersões foram tratadas com 80 mL de água oxigenada (H₂O₂) de 20 volumes. Este procedimento tinha por objetivo eliminar a matéria orgânica que forma colóide protetor sobre as partículas das argilas dificultando a troca de cátions. Pelos resultados

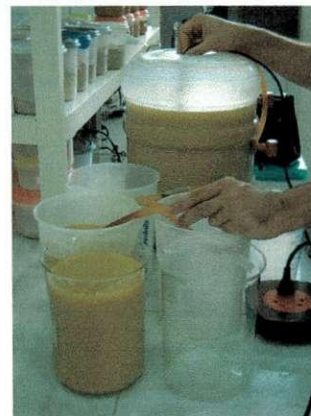


Figura 16 – Separação granulométrica

apresentados, este procedimento também foi posteriormente abandonado. Uma vez atingida concentração de 4,86% a dispersão foi aditivada com uma solução de carbonato de sódio (Na₂CO₃) com concentração de 0,2g/mL na proporção de 100meq de Na₂CO₃/100g de argila seca, permanecendo em cura por 7d



Figura 17 – Secagem da dispersão

(Valenzuela Díaz, 1994). Este teor de carbonato de sódio foi obtido através da construção de uma curva de defloculação com teores variando desde 12,5 meq até 200 meq/100g de argila seca em função de viscosidade aparente (VA) e viscosidade plástica (VP). A partir deste ponto a argila está pronta para ser submetida ao processo de organofilização.

Processo de organofilização

A preparação da argila organofílica tratada com os sais Dodigem®, Praepagem® e o Genamim® é similar. Foi adotado o seguinte procedimento: as dispersões com concentração de 4,86% e volume de 400mL foram acondicionadas em recipientes com e tratadas inicialmente com 63% do sal quaternário de amônio (12,3g de sal/19,4g de argila seca). A dispersão, agora

tratada, foi mantida sob agitação por 20min. Feito isso, os recipientes foram fechados e mantidos em repouso à temperatura ambiente por 24h. Após esse período, o material obtido foi filtrado e lavado a vácuo para ser retirado o excesso de sal. A lavagem foi feita com 1.500mL de água deionizada



Figura 18 – Equipamento de filtração

empregando funil de Buchner com Kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo, onde foi utilizado papel de filtro comum e vácuo com 700 mmHg (vide Fig. 18). Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz até se obter materiais pulverulentos que foram passados em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) para serem posteriormente caracterizados e dispersos (Valenzuela Díaz, 1994).

Para a obtenção das argilas organofílicas utilizando o sal Cetremide®, as dispersões com concentração de 4,86% e volume de 400mL foram acondicionadas em recipientes. Estes recipientes foram aquecidos até a temperatura de $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Em seguida, o 27% de Cetremide® (5,3g de sal/19,44g de argila seca) foi adicionado aos poucos e com agitação mecânica concomitante contínua onde permaneceram por 20min. Passado este tempo, os recipientes foram fechados e mantidos em repouso à temperatura ambiente por 24h. Depois desse tempo, seguiu-se o mesmo procedimento de filtração, desaglomeração e classificação granulométrica descrito no item anterior (Valenzuela Díaz, 1994).

As argilas organofílicas obtidas foram submetidas ao ensaio de inchamento de Foster (Foster, 1953) a fim de se determinar quais teriam melhor compatibilidade com os solventes utilizados. As argilas com melhores resultados foram tratadas com teores de sais mais elevados para que se obtivesse a maior expansão (DRX) com o menor teor de sal orgânico. As argilas tratadas com o sal Dodigem®, Praepagem® e o Genamim® foram tratadas com teores de 83% (16,3g), 103% (20,3g) e 123% (24,3g) e as argilas tratadas com o Cetremide®

com os teores de 47% (9,3g), 67% (13,3g) e 87% (17,3g) em todos os casos gramas de sal/19,4g de argila seca.

Inchamento de Foster

O teste de inchamento de Foster (Foster, 1953) foi realizado segundo indicações de Valenzuela Díaz (Valenzuela Díaz, 1994).

As medidas do inchamento de Foster foram realizadas em óleo diesel marítimo, éster e parafina.

Em uma proveta de 100mL de capacidade, foi adicionado lentamente 1g de bentonita organofílica a 50mL do dispersante a ser estudado. O sistema foi deixado em repouso por 24h e então foi efetuada a leitura do inchamento “sem agitação”. Depois a argila foi mecanicamente agitada durante 10min ao líquido, sendo em seguida o sistema novamente deixado em repouso por mais 24h e então efetuada a leitura do inchamento “com agitação”.

Valores iguais ou inferiores a 2mL/g foram considerados como “não inchamento”; de 3 a 5mL/g como “inchamento baixo”; de 6 a 8mL/g como “inchamento médio” e acima de 8mL/g como “inchamento alto”. Este método mostra a compatibilidade do meio estudado com as argilas organofílicas obtidas com os diversos sais. Isto permitiu a seleção dos dois melhores sais que foram estudados neste trabalho.

Preparação dos fluidos base óleo

Por fim os fluidos de perfuração base óleo foram preparados da seguinte forma: em um copo do agitador Hamilton Beach N5000 (vide Fig. 19) foram adicionados 336mL do meio líquido orgânico que é a base do fluido (óleo diesel, éster ou parafina) e o agitador foi



Figura 19 – Agitadores N5000

ligado. Sob agitação contínua foram adicionados 84mL de uma solução saturada de NaCl (PA), e a agitação mantida por 5 min. 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. Depois foi adicionada a argila organofílica (2,4g de argila organofílica/420 mL de lama base), e a agitação mantida por 20 min. Depois de preparado, o fluido foi depositado em uma estufa rotativa aquecida a 66°C, permanecendo no seu interior por 16h.

Viscosidade aparente dos fluidos base óleo

Após as 16h na estufa o fluido foi retirado e agitado por mais 5min no agitador Hamilton Beach N5000 à 17000 rpm, sendo transferido para um copo térmico aquecido a 46°C. Quando o equilíbrio foi atingido a dispersão foi colocada em um viscosímetro FANN 35A (vide Fig. 20) por 1min e então foi medida a deflexão do ponteiro, a 600 rpm, e calculada a viscosidade aparente (VA). O procedimento foi repetido para 6g de argila organofílica/420 mL de lama base, 9,6g de argila organofílica/420 mL de lama base e 13,2g de argila organofílica/420 mL de lama base, de acordo com a norma da Petrobras N-2258 (Petrobras, 1997b) e N-2259 (Petrobras, 1997a).



Figura 20 – Viscosímetros FANN 35A

RESULTADOS E DISCUSSÃO

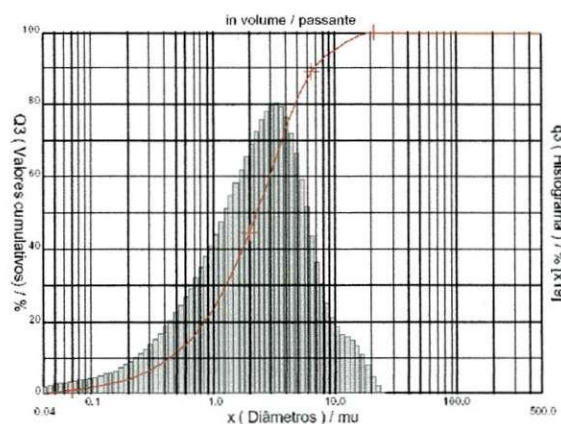
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios de caracterização da argila bentonítica utilizada, dos sais quaternários de amônio, das organofílicas estudadas e da argila comercial VG-69®. A caracterização da argila bentonítica inclui resultados de análise granulométrica por difração de laser, análise química, difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, análises termogravimétrica e térmica diferencial, a caracterização dos sais quaternários de amônio inclui resultados de calorimetria diferencial exploratória, a caracterização da argila comercial VG-69® e das argilas organofílicas obtidas incluem resultados de análise granulométrica por difração de laser, difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho.

Também são apresentados os resultados obtidos dos ensaios de viscosidade aparente realizados. Serão apresentados os resultados preliminares necessários para execução final do trabalho como: comparação das reologias das amostras tratadas e não tratadas com H₂O₂, obtenção da curva de deflocação, que determinou o teor ótimo de carbonato de sódio e ensaios de inchamento de Foster, que determinou os dois melhores sais orgânicos utilizados nesta pesquisa. Em seguida são apresentadas as viscosidades aparentes dos fluidos obtidos.

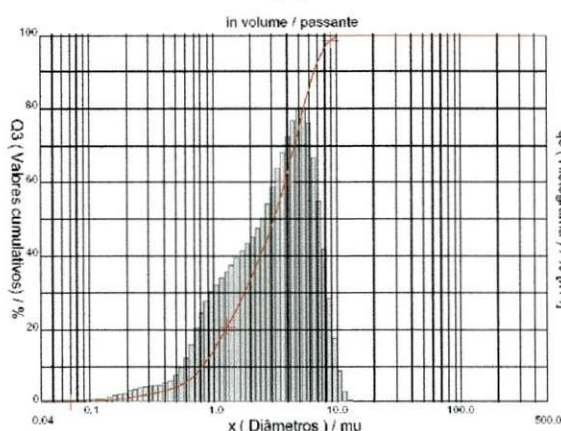
Argila bentonítica

Análise granulométrica por difração de laser

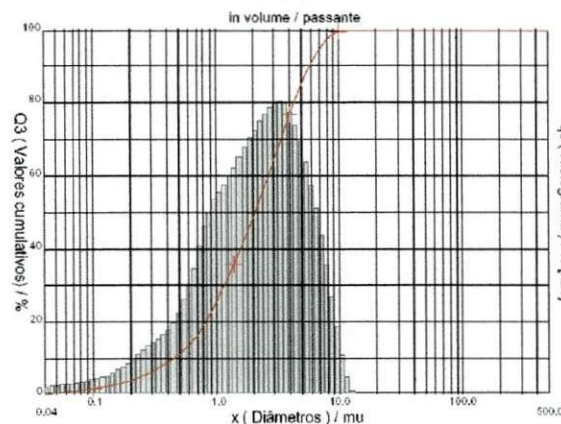
A Fig. 21 apresenta resultados das análises granulométricas das argilas: chocolate natural (a), chocolate purificada tratada com hidróxido de amônio (b) e chocolate purificada sem tratamento com hidróxido de amônia (c), após terem sido passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e dispersas em água.



(a)



(b)



(c)

Figura 21 - Resultados das análises granulométricas das argilas: chocolate natural (a), chocolate purificada tratada com hidróxido de amônio (b) e chocolate purificada sem tratamento com hidróxido de amônio (c).

Observando a Fig. 21 (a) o diâmetro médio das partículas é de $3,2\mu\text{m}$, observa-se cerca de 44% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$, que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de $2,3\mu\text{m}$ e maior concentração de partículas entre 2 e $5\mu\text{m}$.

Analisando a Fig. 21 (b) que mostra a argila depois do processo de purificação com o tratamento com hidróxido de amônio observa-se inicialmente uma redução das frações muito finas abaixo de $0,2\mu\text{m}$ e maiores que $10\mu\text{m}$. Estes cortes devem-se ao processo de separação granulométrica por sedimentação, as frações mais finas não são captadas pela bomba de sucção, bem como as frações grosseiras que ficam no fundo do recipiente. Observa-se um diâmetro médio de $3,4\mu\text{m}$, diâmetro a 50% de $3,1\mu\text{m}$, maior concentração de partículas entre 3 e $7\mu\text{m}$ e massa acumulada com diâmetro médio abaixo de $2\mu\text{m}$ de 33%, todos estes valores inferiores aos da amostra no estado natural. A ausência das frações maiores que $10\mu\text{m}$ não garante uma maior finura das partículas visto que o processo de purificação também elimina a fração coloidal, mais fina, que fica na camada superior do tanque (1cm), embora os resultados sejam muito próximos.

Analisando a Fig. 21 (c), observa-se novamente o alargamento da distribuição e a presença de frações coloidais de diâmetro abaixo de $0,2\mu\text{m}$. Também são praticamente inexistentes as partículas acima de $10\mu\text{m}$. O diâmetro médio foi de $2,6\mu\text{m}$, a 50% foi de $2,0\mu\text{m}$, a maior concentração voltou a ser entre 2 e $5\mu\text{m}$ e a massa acumulada com diâmetro médio abaixo de $2\mu\text{m}$ de 48%, valores estes melhores que os da amostra no estado natural e da purificada tratada com hidróxido de amônio. Estes valores evidenciam que a purificação foi eficiente em retirar as frações mais grosseiras mantendo as frações mais finas e que o tratamento com hidróxido de amônio não traz nenhuma melhora nos resultados, sendo uma etapa desnecessária.

Composição química

A Tabela 2 apresenta as composições químicas da argila bentonítica

chocolate antes e depois do processo de purificação.

Tabela 2 – Composição química da argila bentonítica antes e depois da purificação.

Amostra	PR (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	RI (%)
Chocolate N	11,56	54,74	21,35	8,00	Traços	2,02	0,50	0,12	1,06
Chocolate P	13,08	53,66	25,33	5,59	Traços	Traços	0,55	0,05	0,70

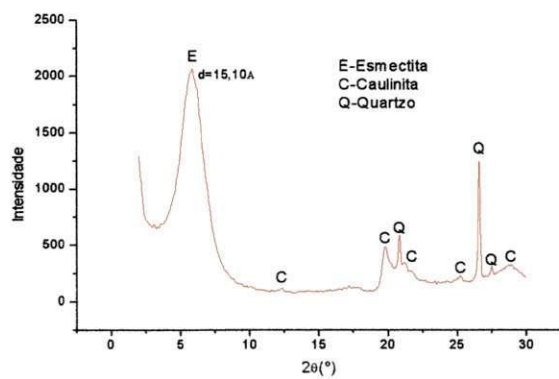
N – Natural / P – Purificada / PR – Perda ao Rubro / RI – Resíduo Insolúvel – Amostras secas a 110°C

Analisando os resultados da Tabela 1 observam-se variações significativas após o tratamento de purificação na PR, Fe₂O₃, MgO e RI. O aumento da PR deve-se a concentração da fração argila e diminuição do RI. A redução do teor de MgO e RI, tem causa provável a sedimentação destas partículas após o período de repouso. Para o Fe₂O₃, a amostra purificada observa-se uma redução do teor de 8,00% para 5,59%. Este decréscimo deve-se, provavelmente, a eliminação, através da purificação, de pequenas quantidades de minerais de ferro provavelmente na forma de goetita e hematita, e frações grosseira de argilominerais esmectíticos, uma vez que as argilas de Boa Vista, PB têm teores de Fe₂O₃, em torno de 7% (Souza Santos, 1992). Observa-se também uma pequena redução no teor de SiO₂, que tem como causa a sedimentação da sílica livre na forma de grãos de quartzo. O aumento no teor de Al₂O₃ deve-se novamente a maior concentração da fração argila.

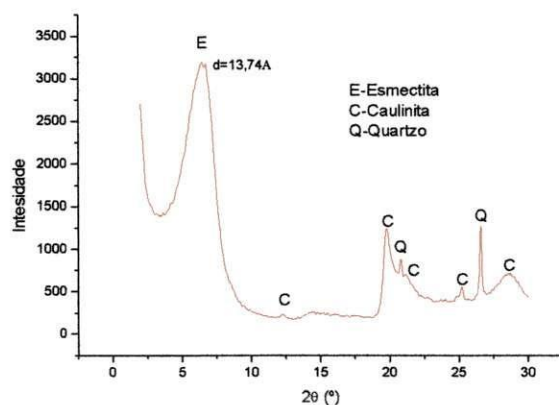
Os demais teores contidos na Tabela 1 evidenciam uma composição química típica das argilas bentoníticas de provenientes de Boa Vista, PB (Souza Santos, 1992).

Difração de raios X

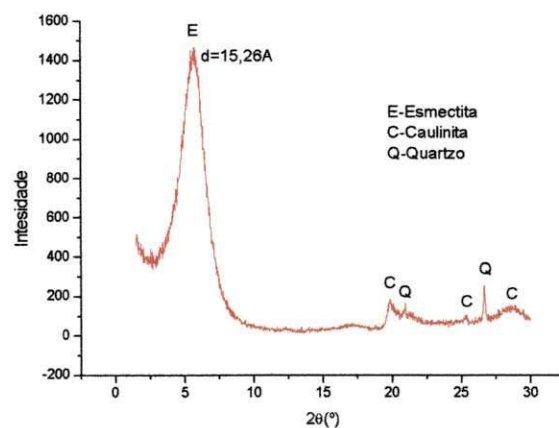
A Fig. 22 mostra a difração de raios X das argilas: chocolate natural (a), depois da purificação com o tratamento com hidróxido de amônio (b) e depois da purificação sem o tratamento com hidróxido de amônio (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 22 - Difração de raios X das argilas: chocolate natural (a), chocolate purificada tratada com hidróxido de amônio (b) e chocolate purificada sem tratamento com hidróxido de amônio (c).

Analisando-se o difratograma da Fig. 22 (a), observa-se presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar de 15,10Å, presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 3,24Å, 3,35Å e 4,24Å e em menor quantidade caulinita, caracterizada por 7,15Å, 4,48Å, 4,17Å, 3,52Å e 3,08Å com picos muito pouco intensos.

Analisando-se o difratograma da Fig. 22 (b), observa-se inicialmente poucas modificações. A presença do argilomineral esmectítico, caracterizado agora pela distancia interplanar de 13,74Å evidencia uma maior proximidade das lamínas de argilas, que tem como causa provável a presença de substâncias orgânicas após secagem (hidróxido de amônio residual), após o processo de purificação, presença de quartzo, caracterizado agora apenas pelas distâncias interplanares de 3,36Å e 4,27Å e em menor quantidade caulinita, caracterizada agora por 7,22Å, 4,48Å, 4,20Å, 3,53Å e 3,11Å com picos também muito pouco intensos. A eliminação de um pico de quartzo evidencia que o tratamento de purificação é capaz de eliminar apenas as frações mais grosseiras dos minerais acessórios, o quartzo na forma coloidal permanece, sendo evidenciado pelos picos da difração de raios X.

Observando-se agora o difratograma da Fig. 22 (c), a presença do argilomineral esmectítico, volta a ser caracterizada pela distancia interplanar de 15,26Å mesma distância da argila na forma natural evidenciando que a secagem após o processo de purificação não muda a distância interplanar, presença de quartzo na forma coloidal, caracterizado apenas pelas distâncias interplanares de 3,36Å e 4,27Å com picos muito pouco intensos e também uma menor quantidade de caulinita, caracterizada apenas por 4,48Å, 3,53Å e 3,11Å com picos também muito pouco intensos. A redução de todos os picos de quartzo e eliminação da grande maioria dos de caulinita evidencia que o tratamento de purificação sem hidróxido de amônio é mais eficiente que o com o hidróxido de amônio, desta forma a adição do hidróxido foi uma etapa eliminada.

Espectroscopia na região do infravermelho

A Fig. 23 mostra o espectro de infravermelho da argila chocolate natural e purificada sem hidróxido de amônio.

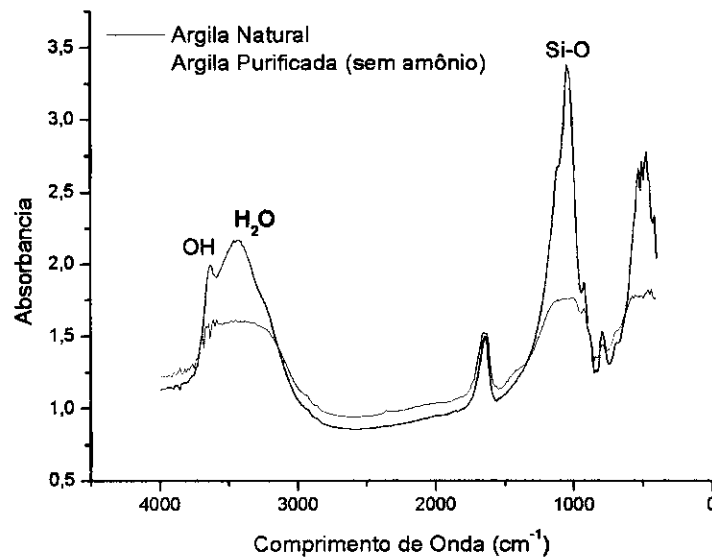


Figura 23 – Espectro de infravermelho da argila chocolate natural e purificada sem hidróxido de amônio

Observando o espectro de infravermelho da Fig. 23 para argila chocolate natural e purificada (sem hidróxido de amônio), verifica-se um pico em 3632 cm^{-1} referente à frequência de vibração dos grupos OH da montmorilonita. O pico presente a 3435 cm^{-1} corresponde as vibrações de H_2O e o pico a 1048 cm^{-1} esta relacionado com as vibrações de grupos Si-O que tem menor intensidade na amostra purificada devido a eliminação da sílica livre. Nas faixas de 920 cm^{-1} , 800 cm^{-1} e 525 cm^{-1} observam-se os picos característicos das camadas octaédricas (Kozak & Domka, 2004).

Análise térmica diferencial e termogravimétrica

A Fig. 24 apresenta as curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais das argilas bentoníticas antes e após tratamento de purificação.

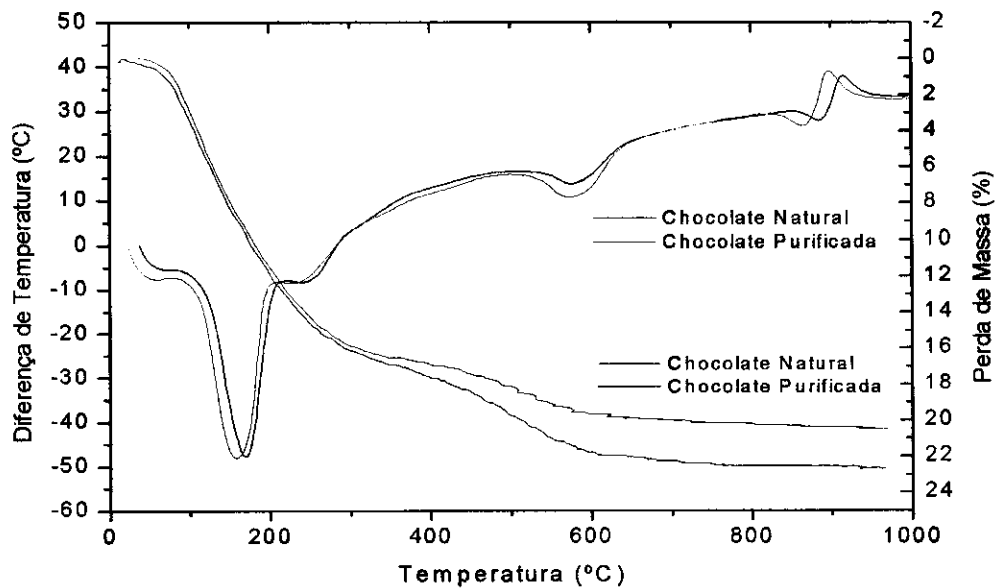


Figura 24 - Curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais da argila bentonítica antes e depois do tratamento de purificação e seca à 60°C.

Analisando as curvas de ATD da argila chocolate, antes e depois da purificação, observa-se grande semelhança. Para a argila no estado natural foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande banda endotérmica com máximo em 170°C característica da presença de água adsorvida; banda endotérmica com máximo em 564°C característica da presença de hidroxilas; banda endotérmica com máximo em 885°C característica da destruição do retículo cristalino e banda exotérmica com máximo em 915°C característica da formação de quartzo β a partir da estrutura amorfa criada anteriormente.

Para a argila purificada, foram observadas as mesmas transformações térmicas, contudo, com pequenas variações nas temperaturas máximas das bandas características da presença de água adsorvida, presença de hidroxilas, destruição do reticulado cristalino e formação de quartzo β a partir da estrutura amorfa anteriormente criada, de 170°C para 153°C, 564°C para 570°C, 885°C para 864°C e 915°C para 897°C, respectivamente. Estas variações, bem como a

mudança na linha base, devem-se provavelmente a diferença na granulometria das amostras.

Analisando as curvas de TG, observamos que a perda total de massa foi de 20,46% para argila natural e de 22,64% na amostra purificada. Esta diferença deve-se provavelmente a maior concentração da fração argila na amostra purificada como já mencionado no item da composição química.

Sais quaternários de amônio

Calorimetria diferencial exploratória

A Fig. 25 apresenta as curvas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) dos sais utilizados.

A Fig. 25 (a) mostra a curva de DSC do Cetremide®. O sal encontra-se no estado sólido e observa-se que a temperatura de fusão ocorre a 100°C, e ocorre o aparecimento de uma banda exotérmica na faixa de 170°C a 230°C sendo provavelmente da decomposição térmica do sal.

A Fig. 25 (b) apresenta a curva de calorimetria diferencial exploratória do Dodigem®. O sal encontra-se no estado líquido e observa-se que possivelmente a 80°C ocorre volatilização. A decomposição do sal provavelmente ocorre na temperatura do pico a 200°C.

A Fig. 25 (c) apresenta a curva de calorimetria diferencial exploratória do Genamim®. Observa-se uma provável volatilização que ocorre a 110°C e que aparentemente o pico de decomposição ocorre a 250°C.

A Fig. 25 (d) apresenta a curva de calorimetria diferencial exploratória do Praepagem®. Observa-se que possivelmente a 33°C e 70°C ocorrem vaporizações primárias e secundárias. E é provável que a decomposição inicia-se a 200°C com o máximo em 270°C.

Os resultados de DSC indicam as possíveis temperaturas de volatilização de líquidos e de decomposição dos sais em estudo. O conhecimento das

decomposições é importante para possíveis adequações dos sais as temperaturas de uso dos fluidos de perfuração.

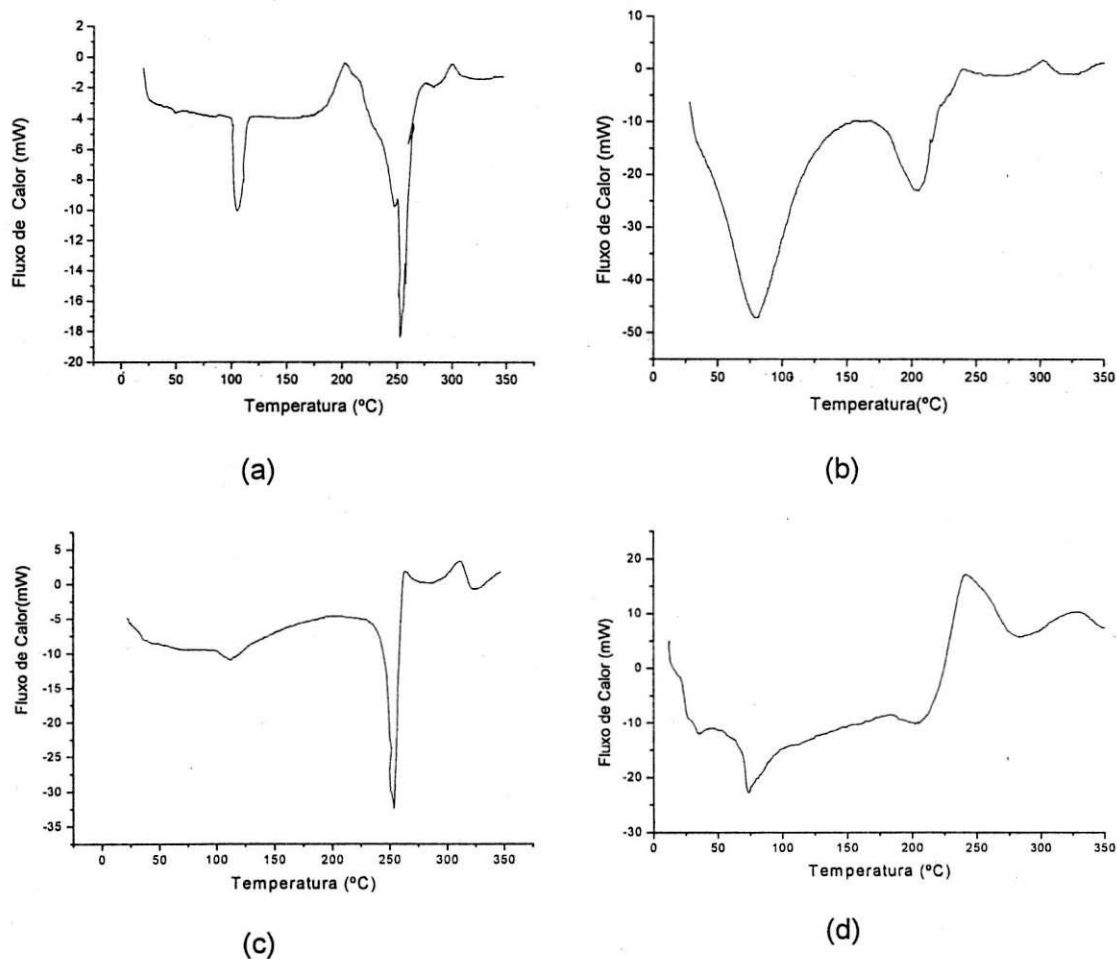


Figura 25 – DSC dos sais: Cetremide® (a), Dodigem® (b), Genamim® (c) e Praepagem® (d).

Argila organofílica VG-69®

Análise granulométrica por difração de laser

A Fig. 26 apresenta resultados da análise granulométrica da argila organofílica VG-69® dispersa em álcool etílico PA.

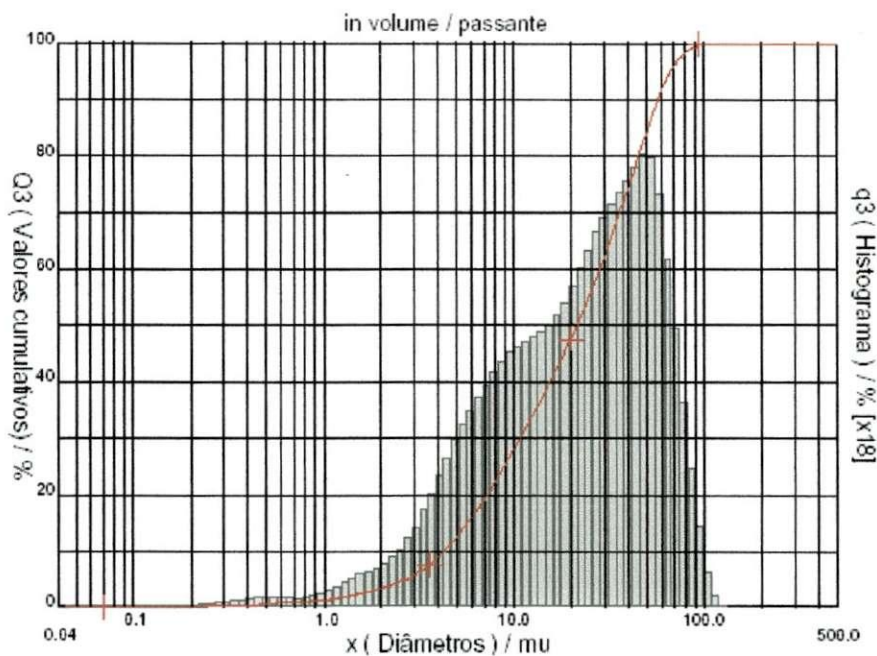


Figura 26 – Análise granulométrica da argila organofílica comercial VG-69®.

Observando a Fig. 26 o diâmetro médio das partículas é de 26,8 μm , observa-se apenas de 3,4% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de 21,5 μm e maior concentração de partículas entre 30 e 60 μm . O maior diâmetro encontrado foi de 125 μm , evidenciando uma grande aglomeração das partículas.

Difração de raios X

A Fig. 27 mostra os resultados das difrações de raios-X da argila organofílica comercial VG-69®.

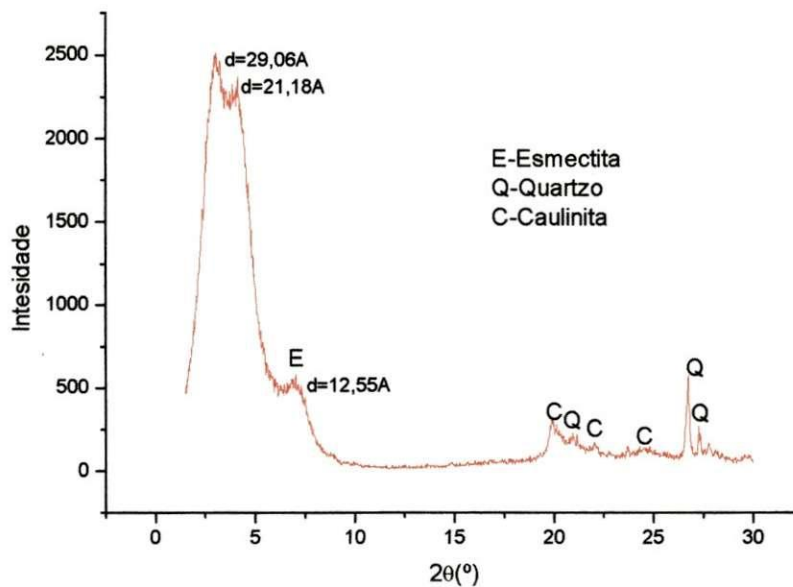


Figura 27 – Difratograma da argila organofílica comercial VG-69®.

Observando-se o difratograma da Fig. 27, e analisando-o mineralogicamente observa-se a presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distancia interplanar de 12,55Å, presença de quartzo, caracterizado pelas distancias interplanares de 3,35Å, 3,24Å e 4,24Å e caulinita, caracterizada por 4,48Å, 4,17Å e 3,52Å em picos muito pouco intensos. Analisando-o agora com o objetivo de verificar a presença de argila na forma organofílica, observamos um pico de grande expansão com $d=29,06\text{Å}$ e um próximo a ele com $d=21,18\text{Å}$ que indicam a presença de molécula do cátion quaternário de amônio com orientações em diferentes direções. O pico característico do argilomineral esmectítico ($d=12,55\text{Å}$) indica a não penetração do sal quaternário de amônio entre as camadas da argila.

Espectroscopia na região do infravermelho

A Fig. 28 mostra espectro de absorção de infravermelho da argila comercial VG-69®.

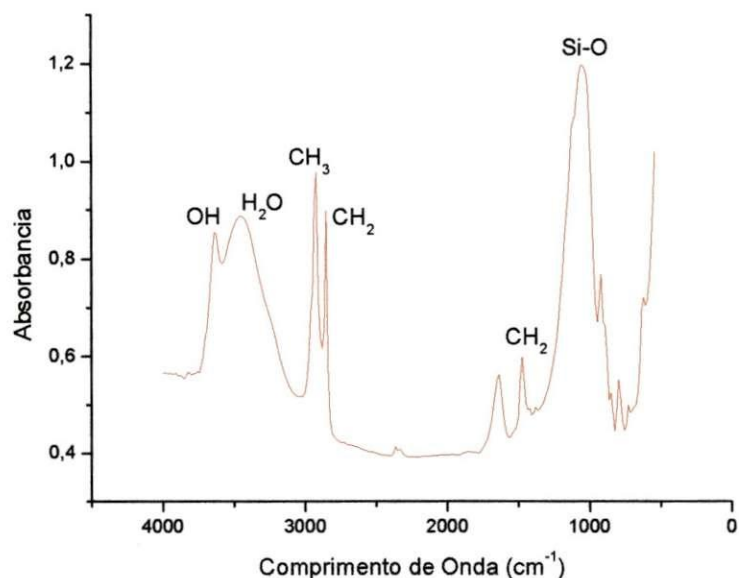


Figura 28 – Espectro de absorção de infravermelho da argila comercial VG-69®.

Analisando a curva da Fig. 28 observa-se a presença de bandas na faixa de 3629 cm^{-1} , que indicam a presença de vibrações do grupo OH, bandas na faixa de 3001 cm^{-1} que corresponde a vibrações de estiramento assimétricos do grupo CH_3 , o par de bandas na faixa de 2846 cm^{-1} e 2918 cm^{-1} são vibrações de estiramento simétricas e assimétricas do grupo CH_2 , e banda na faixa de 1459 cm^{-1} indica vibrações de flexão do grupo CH_2 . A presença de bandas de absorção devido aos grupos CH_3 e CH_2 nos espectros de IR das argilas tratadas evidenciam presença do cátion quaternário de amônio (Kozak & Domka, 2004).

Tratamento com H_2O_2

A Fig. 29 mostra os resultados de VA da argila bentonítica purificada dispersa em água em concentração de 4,86% tratada e não tratada com H_2O_2 .

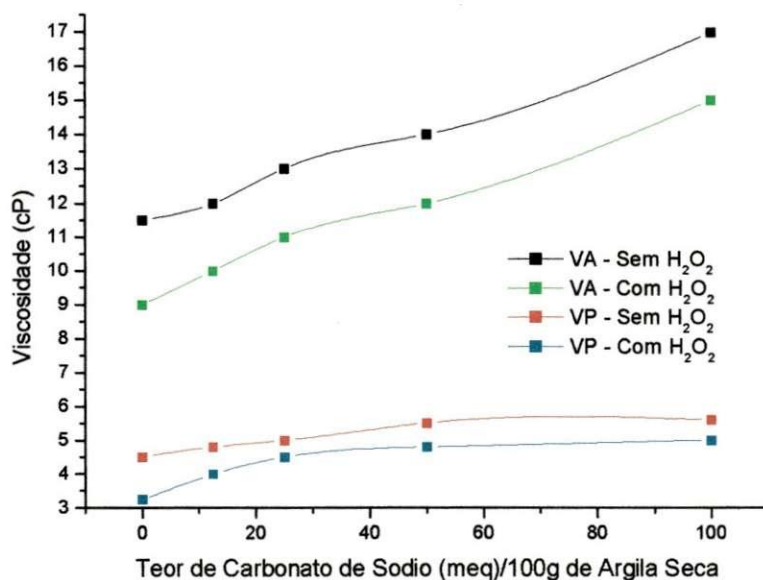


Figura 29 - Resultados de VA da argila chocolate purificada dispersa em água em concentração de 4,86% tratada e não tratada com H₂O₂

Podemos observar que os valores de VA e VP das amostras tratadas com H₂O₂ apresentam-se inferiores aos das amostras não tratadas. Este comportamento pode ser atribuído inicialmente ao fato do aquecimento para degradar e eliminar o H₂O₂ provavelmente proporcione um desprendimento de água das superfícies das argilas, quando uma maior quantidade de água fica disponível no sistema, fazendo com que os valores de VA e VP apresentem-se menores (Amorim, 2003). Embora seja visível na dispersão a eliminação provável de CO₂, que caracteriza a oxidação da matéria orgânica, o que melhoraria a reologia da dispersão, o tratamento térmico mostra-se prejudicial. A partir da observação destes resultados do tratamento com H₂O₂, esta etapa foi eliminada.

Curva de defloculação

A Fig. 30 mostra a evolução dos valores de VA e VP da argila chocolate purificada em concentração de 4,86% em relação aos teores de carbonato de sódio.

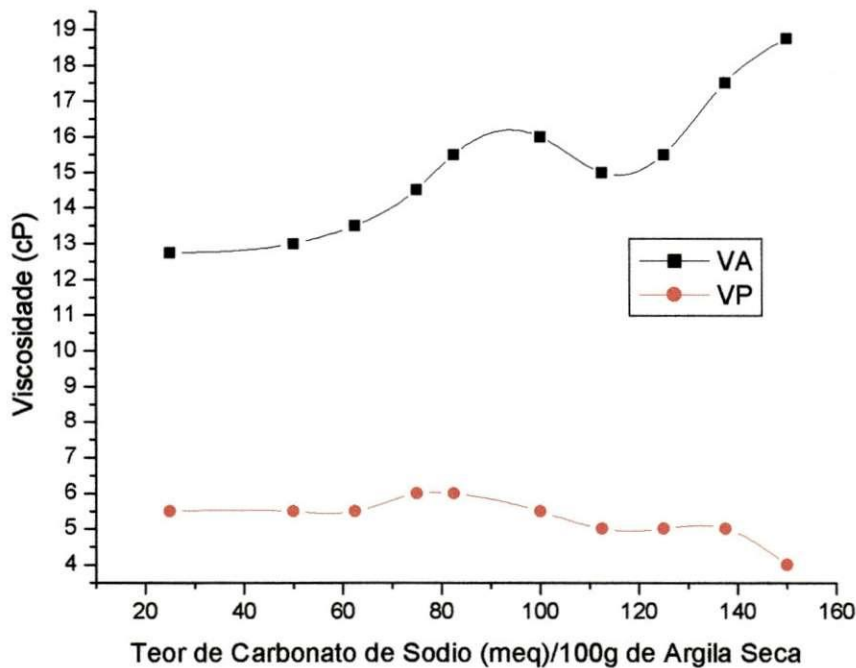


Figura 30 - Evolução dos valores de VA e VP da argila chocolate purificada em concentração de 4,86% em relação aos teores de carbonato de sódio.

Podemos observar claramente que os valores de VA elevam-se sempre acompanhados dos valores de VP até um primeiro patamar com teor de carbonato de cerca de 100meq/100g de argila seca. A partir deste ponto observou-se uma constante queda de VP e uma queda seguida de uma outra ascensão de VA. A queda constante de VP a partir de 125meq de carbonato de sódio nos indica que o sistema está se tornando floculado, o que também é observado pela queda de VA a partir de 100 meq. A nova ascensão de VA é acompanhada por uma constante queda de VP que confirma a floculação do sistema. Com base nos resultados, foi

considerado o ponto máximo de defloculação a dispersão, obtida com argila purificada, tratada com 100meq/100g de argila seca. A argila natural também foi tratada com 100meq/100g de argila seca segundo dados de Amorim, 2003 (Amorim, 2003).

Viscosidades em meio aquoso

A Fig. 31 mostra os resultados comparativos de viscosidades aparente e plástica da argila natural e purificada em concentração de 4,86% tratadas com 100meq/100g de argila seca de carbonato de sódio dispersas em meio aquoso.

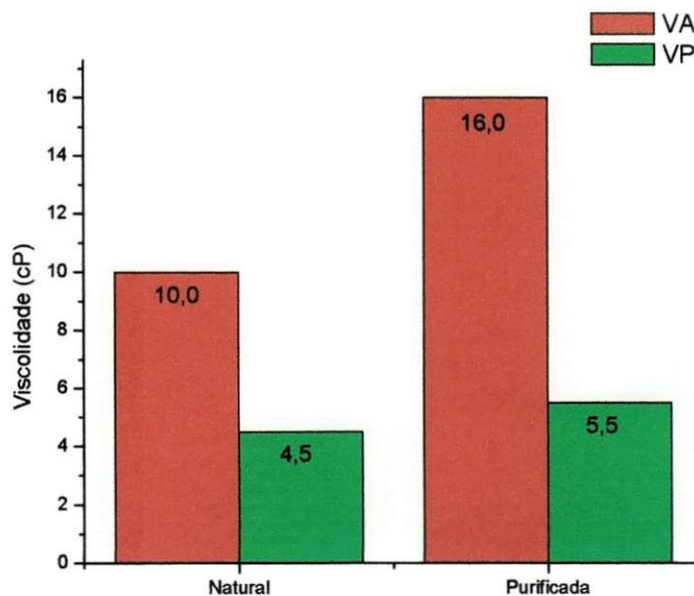


Figura 31 - Resultados comparativos de VA e VP da argila chocolate natural e purificada em concentração de 4,86%.

Analisando a Fig. 31 podemos verificar uma melhoria significativa nos valores de viscosidade aparente e plástica quando a argila é submetida ao tratamento de purificação. No estado natural apresenta viscosidade aparente inferior ao mínimo exigido pela norma da N-2605 (Petrobrás,1998), que é de 15,0cP; para a viscosidade plástica apresenta valor um pouco superior ao mínimo

exigido que é de 4,0cP. A argila depois de purificada apresentou valores de viscosidades aparente e plástica superiores aos mínimos exigidos, evidenciando que este processo é eficaz para melhoria das viscosidades aparente e plástica em dispersões aquosas sem nenhum tratamento adicional.

Argilas organofílicas obtidas

Análise granulométrica por difração de laser

As Figs. 32 e 33 apresentam resultados das análises granulométricas das argilas organofílicas obtidas durante a pesquisa e dispersas em álcool etílico PA.

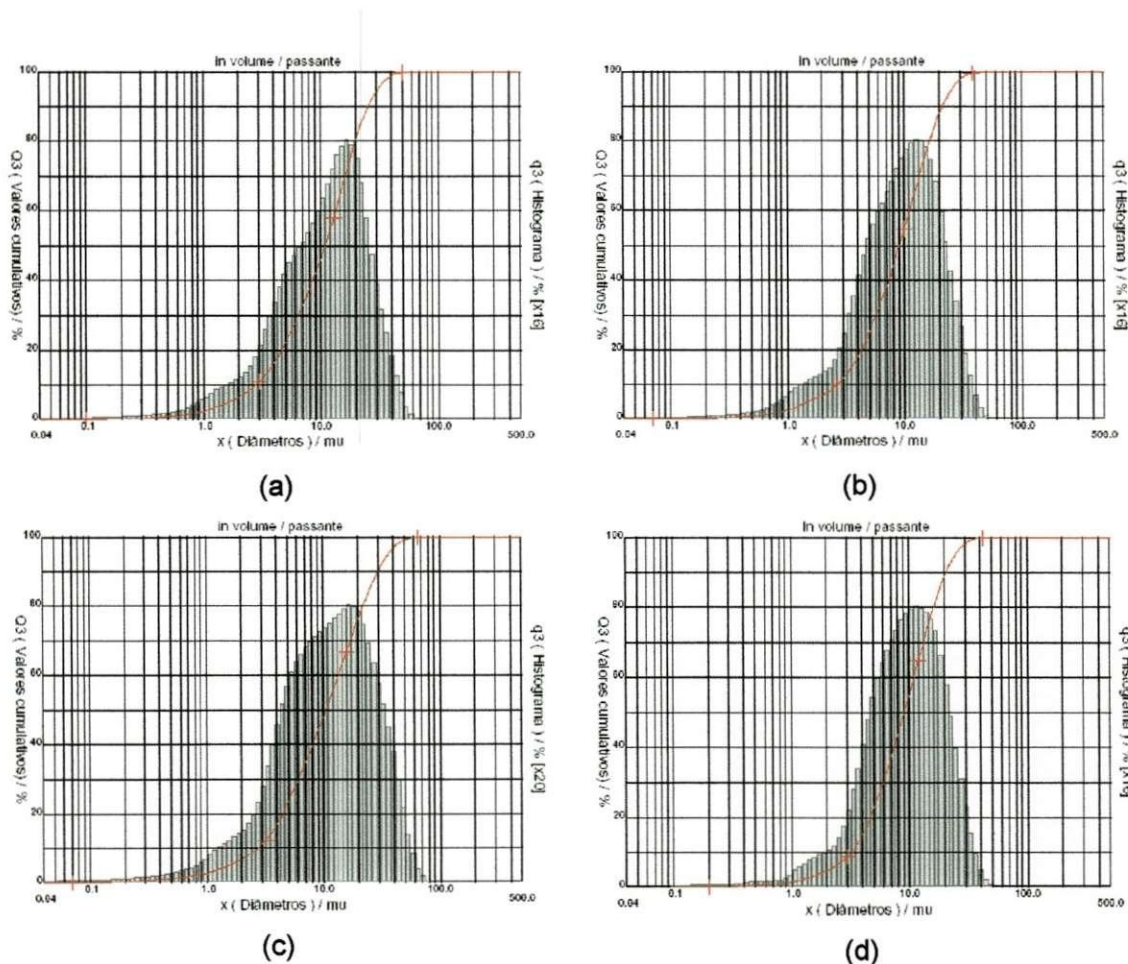


Figura 32 - Resultados das análises granulométricas das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate natural tratada com Dodigem®(63%) (a) e Genamim®(63%) (b) e obtidas a partir da argila chocolate purificada tratada com Dodigem®(63%) (c) e Genamim® (63%) (d).

Analisando a Fig. 32 (a), que mostra resultado da análise granulométrica da argila chocolate natural tratada com o Dodogem® o diâmetro médio das partículas é de 12,8 μ m, observa-se cerca de 9% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μ m, que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de 10,9 μ m e maior concentração de partículas entre 9 e 11 μ m. Para a Fig. 32 (c), que mostra resultado da análise granulométrica da argila chocolate purificada tratada com o Dodogem® o diâmetro médio das partículas é de 13,8 μ m, observa-se cerca de 6,7% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μ m, que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de 10,58 μ m e maior concentração de partículas entre 6 e 11 μ m. Comparando-se a amostra natural e purificada não observa-se grandes alterações nas análises granulométricas apenas uma distribuição em uma faixa um pouco mais larga.

Analisando a Fig. 32 (b), que mostra resultado da análise granulométrica da argila chocolate natural tratada com o Genamim® o diâmetro médio das partículas é de 10,7 μ m, observa-se cerca de 7% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μ m, que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de 9,0 μ m e maior concentração de partículas entre 8 e 11 μ m. Para a Fig. 32 (d), que mostra resultado da análise granulométrica da argila chocolate purificada tratada com o Genamim® o diâmetro médio das partículas é de 10,7 μ m, observa-se cerca de 4,7% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μ m, que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de 9,0 μ m e maior concentração de partículas entre 6 e 11 μ m. Comparando-se a amostra natural e purificada novamente não observa-se grandes alterações nas análises granulométricas.

Analisando a Fig. 33 (a), que mostra resultado da análise granulométrica da argila chocolate natural tratada com o Praepagem® o diâmetro médio das partículas é de 18,3 μ m, observa-se cerca de 6% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μ m, que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de 14,9 μ m e maior concentração de partículas entre 10 e 40 μ m. Para a Fig. 33 (c), que mostra resultado da análise granulométrica da argila chocolate purificada tratada com o Praepagem® o diâmetro médio das partículas é

de 17,3 μ m, observa-se cerca de 6% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μ m, que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de 13,2 μ m e maior concentração de partículas entre 9 e 40 μ m. Comparando-se a amostra natural e purificada novamente não observa-se grandes alterações nas análises granulométricas apenas uma distribuição em uma faixa um pouco mais larga.

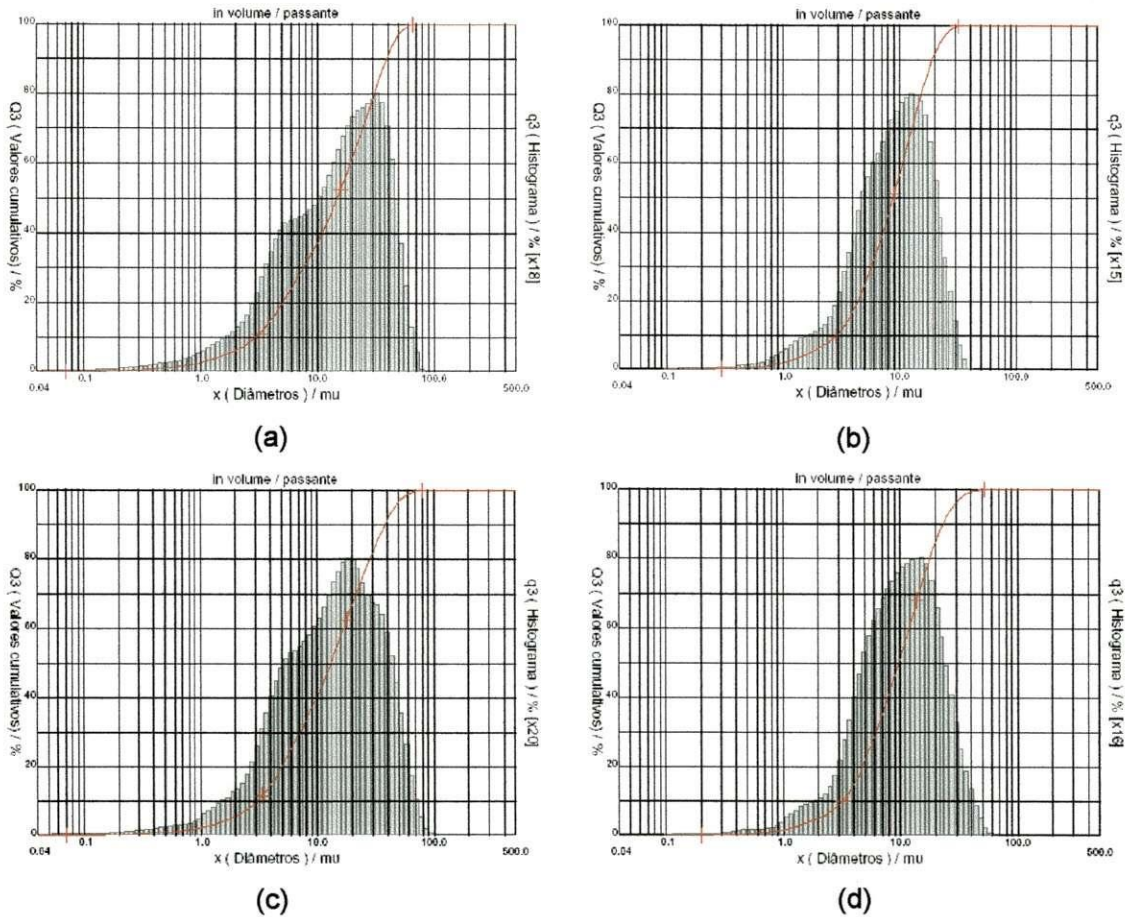


Figura 33 - Resultados das análises granulométricas das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate natural tratada com Praepagem®(63%) (a) e Cetremide®(27%) (b) e obtidas a partir da argila chocolate purificada tratada com Praepagem®(63%) (c) e Cetremide® (27%) (d).

Observando a Fig. 33 (b), que mostra resultado da análise granulométrica da argila chocolate natural tratada com o Cetremide® o diâmetro médio das partículas é de 10,0 μ m, observa-se cerca de 7% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μ m, que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de 8,8 μ m e maior concentração de partículas entre 6 e

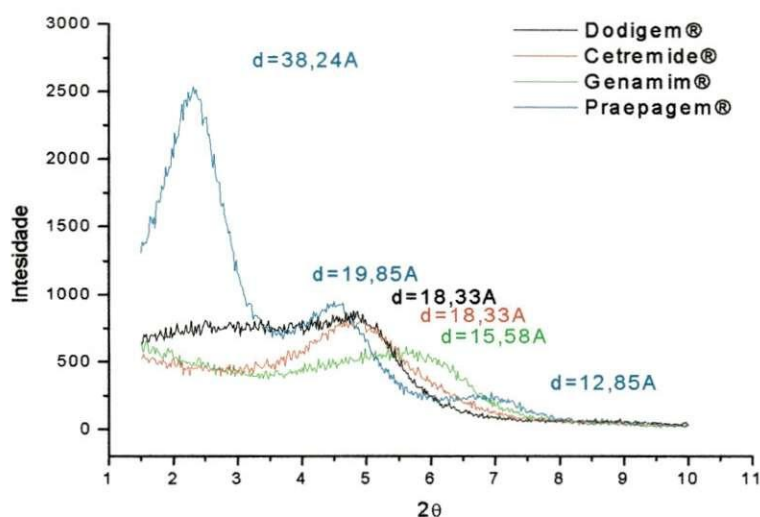
11 μm . Para a Fig. 33 (d), que mostra resultado da análise granulométrica da argila chocolate purificada tratada com o Cetremide® o diâmetro médio das partículas é de 11,7 μm , observa-se cerca de 5,1% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de 9,7 μm e maior concentração de partículas entre 6 e 11 μm . Comparando-se a amostra natural e purificada novamente não observa-se grandes alterações nas análises granulométricas. Comparando-se estes resultados, tanto da amostra natural quanto da purificada, com a argila comercial VG-69®, observam-se poucas alterações, sendo os resultados similares.

Através da análise dos resultados observa-se que o processo de purificação não tem influencia significativa na granulometria das argilas organofílicas obtidas.

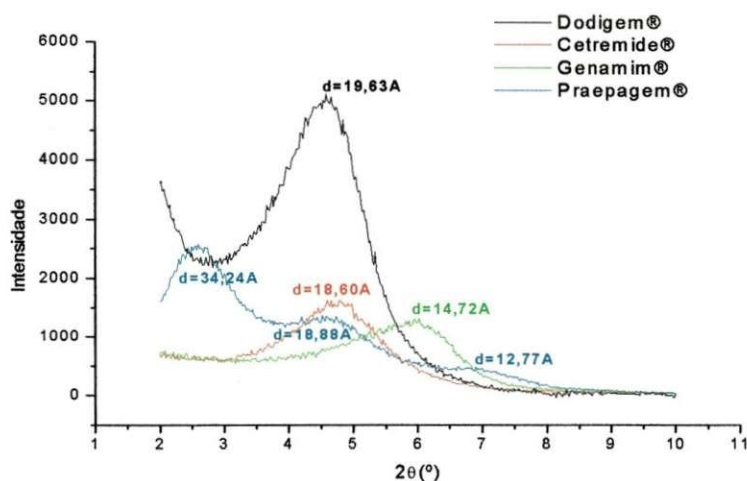
Difração de raios X

A Fig. 34 mostra os resultados das difrações de raios X das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate natural (a) e purificada (b).

Analisando os difratogramas da Fig. 34(a) verifica-se que as argilas naturais tratadas com os sais Dodigem®(63%) e Cetremide®(27%) apresentaram valores da distância interplanar basal expandida muito próximos, passando de 13,74Å para 18,33Å. A argila tratada com Genamim®(63%) apresentou pouca expansão, e a distância interplanar basal subiu para apenas 15,58Å. A argila tratada com o Praepagem®(63%) apresentou comportamento diferenciado com uma grande expansão elevando a distância para 38,24Å, um segundo pico aparece com distância de 19,85Å e um terceiro com distancia 12,85Å característico das esmectitas. Estes três picos evidenciaram que provavelmente temos duas expansões com duas diferentes orientações de moléculas, devido a intercalação do cátion quaternário de amônio e o último indica a não penetração do sal, permanecendo a distancia interplanar original.



(a)



(b)

Figura 34 – Difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate natural(a) e purificada(b) tratadas os sais orgânicos.

Observando os difratogramas da Fig. 34(b) podemos verificar que as argilas purificadas tratadas com os sais Dodigem®(63%) e Cetremide®(27%) apresentaram valores da distância interplanar basal expandida muito próximos, passando de 13,74Å para 19,63Å e 18,60Å respectivamente. A argila tratada com Genamim®(63%) apresentou pouca expansão, e a distância interplanar basal

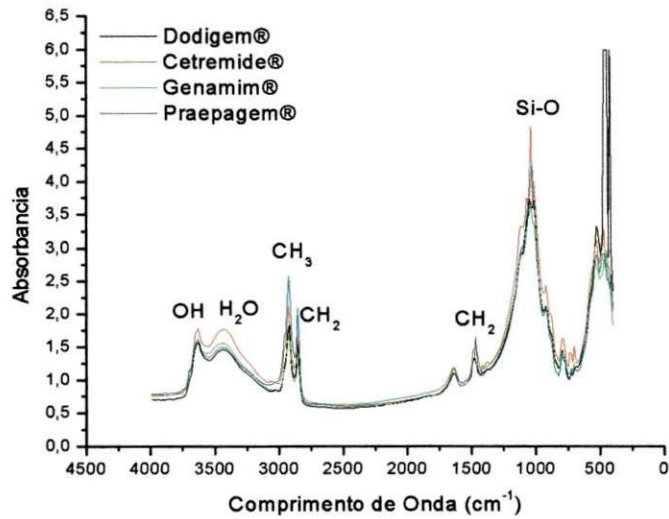
subiu para apenas 14,72Å. A argila tratada com o Praepagem®(63%) apresentou comportamento diferenciado com uma grande expansão elevando a distância para 34,74Å, um segundo pico aparece com distância de 18,88Å e um terceiro com distancia 12,77Å característico das esmectitas. Estes três picos evidenciaram que provavelmente temos duas expansões com duas diferentes orientações de moléculas, devido a intercalação do cátion quaternário de amônio e o último indica a não penetração do sal, permanecendo a distancia interplanar original.

Espectroscopia na região do infravermelho

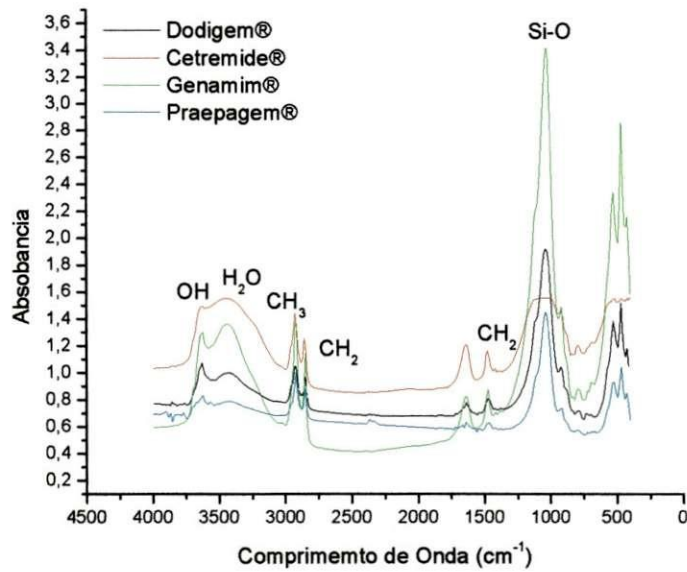
A Fig. 35 mostra espectros infravermelho das argilas naturais (a) e purificadas (b) tratadas com todos os sais quaternários de amônio.

Analisando os espectros de infravermelho da Fig. 35(a) das argilas naturais tratadas com os sais Dodigem®, Genamim® e Praepagem®(63%) e Cetremide®(27%) observa-se a presença de bandas na faixa de 3629 cm^{-1} , que indicam a presença de vibrações do grupo OH, bandas na faixa de 3001 cm^{-1} que corresponde a vibrações de estiramento assimétricos do grupo CH_3 , o par de bandas na faixa de 2846 cm^{-1} e 2918 cm^{-1} são vibrações de estiramento simétricas e assimétricas do grupo CH_2 , e banda na faixa de 1459 cm^{-1} indica vibrações de flexão do grupo CH_2 . A presença de bandas de absorção devido aos grupos CH_3 e CH_2 nos espectros de infravermelho das argilas tratadas evidenciam a presença do cátion quaternário de amônio (Kozak & Domka, 2004).

Analisando os espectros de infravermelho da Fig. 35(b) das argilas purificadas tratadas com os sais Dodigem®, Genamim® e Praepagem®(63%) e Cetremide®(27%) observa-se a presença de bandas na faixa de 3629 cm^{-1} , que indicam a presença de vibrações do grupo OH, bandas na faixa de 3001 cm^{-1} que corresponde a vibrações de estiramento assimétricos do grupo CH_3 , o par de bandas na faixa de 2846 cm^{-1} e 2918 cm^{-1} são vibrações de estiramento simétricas e assimétricas do grupo CH_2 , e banda na faixa de 1459 cm^{-1} indica vibrações de flexão do grupo CH_2 . A presença de bandas de absorção devido aos grupos CH_3 e CH_2 nos espectros de infravermelho das argilas tratadas evidenciam a presença



(a)



(b)

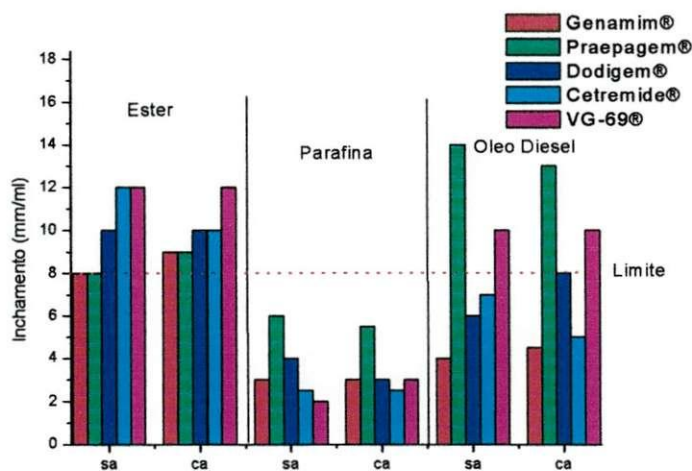
Figura 35 – Espectros infravermelho da argila chocolate natural (a) e purificada (b) tratadas com todos os sais quaternários de amônio.

do cátion quaternário de amônio. (Kozak & Domka, 2004).

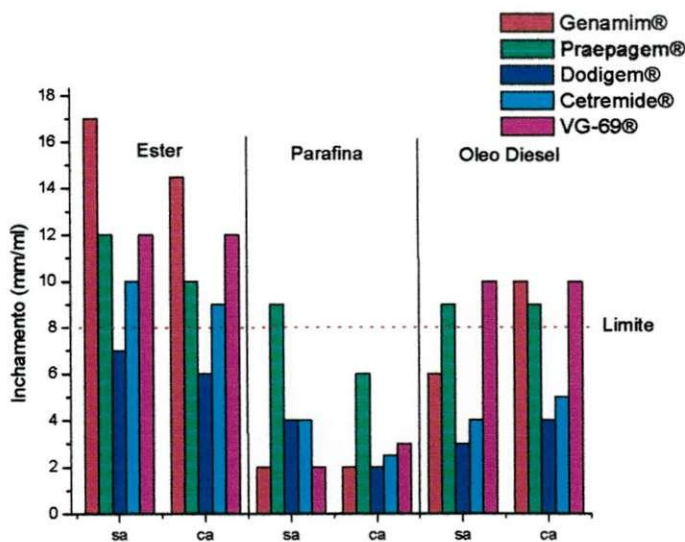
Analisando-se as curvas da Fig. 35 não é percebida nenhuma alteração nas posições das bandas.

Inchamento de Foster

A Fig. 36 mostra os resultados dos ensaios de inchamento de Foster das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate natural (a) e purificada (b) tratadas com os sais orgânicos comparados com a argila comercial VG-69®.



(a)



(b)

Figura 36 – Resultados dos ensaios de inchamento de Foster das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate natural (a) e purificada (b) tratadas com os sais orgânicos comparados com a argila comercial VG-69® (sa-sem agitação / ca-com agitação).

Analisando a Fig. 36 (a) que mostra os resultados de inchamento das argilas organofílicas naturais verifica-se que argilas tratadas com os sais Dodigem® (63%), Cetremide® (27%) e Genamin® (63%) apresentaram boas interações apenas com o éster e pouca ou nenhuma interação com o óleo diesel e parafina. O Praepagem® (63%) apresentou sempre grandes inchamentos em todos os dispersantes com exceção da parafina embora com melhor resultados deste dispersante, o que indica boa afinidade com os dispersantes estudados. Comparando-se estes resultados com os inchamentos obtidos pela argila industrializada VG-69® para o éster, a VG-69® foi sempre superior. Para a parafina, apresentou os menores inchamentos em relação aos demais sais, demonstrando também pouca afinidade. Para o óleo diesel a VG-69® apresentou resultados apenas inferiores ao Praepagem®.

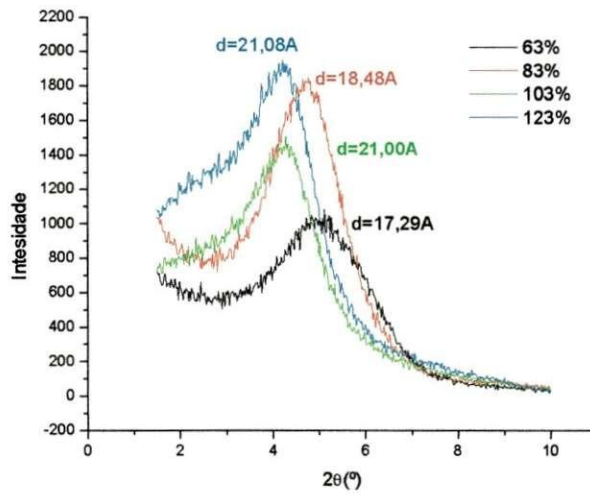
Para a Fig. 36 (b) que mostra os resultados de inchamento das argilas organofílicas purificadas verifica-se que argilas tratadas com o sal Dodigem® apresentaram sempre os piores resultados de inchamento com pouca ou nenhuma interação com os dispersantes orgânicos estudados. O Cetremide® apresentou grandes inchamentos com o éster, porém, com os demais dispersantes apresentou pequenos inchamentos. O Genamin® apresentou bons resultados no éster e óleo diesel, porém, teve pouca afinidade com a parafina. O Praepagem® apresentou sempre grandes inchamentos em todos os dispersantes com exceção da parafina depois da agitação, o que indica boa afinidade com todos os dispersantes estudados. Comparando-se estes resultados com os inchamentos obtidos pela argila industrializada VG-69® para o éster, a argila tratada com o Genamin® apresentou resultados melhores e a tratada como Praepagem® resultados similares. Para a parafina, apresentou inchamentos similares a todos os demais sais, demonstrando também pouca afinidade. Para o óleo diesel a VG-69® apresentou resultados similares tanto ao Praepagem® quanto para o Genamim®. A partir destes resultados, passamos a utilizar somente os sais Genemim® e Praepagem®, pois apresentaram melhores resultados.

Tratamos as argilas, tanto a natural quanto as purificadas com teores de sais variando agora entre 83% e 123% com os sais que apresentaram melhores

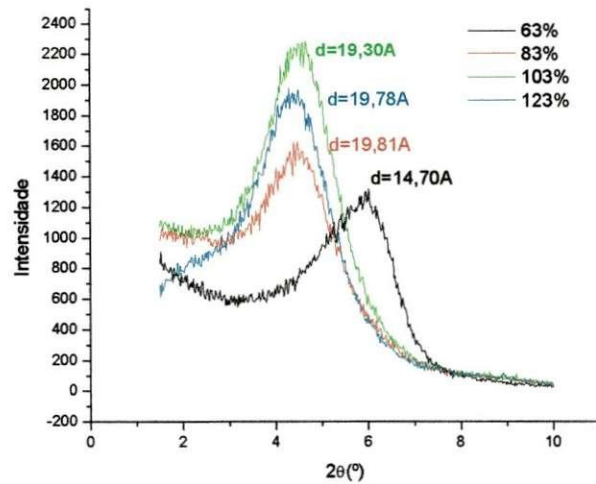
valores de inchamento de Foster (Genamim® e Praepagem®).

Difração de raios X

A Fig. 37 e 38 mostra os difratogramas das argilas tratadas com o Genamim® e Praepagem® com teores entre 63% e 123% natural(a) e purificada (b).



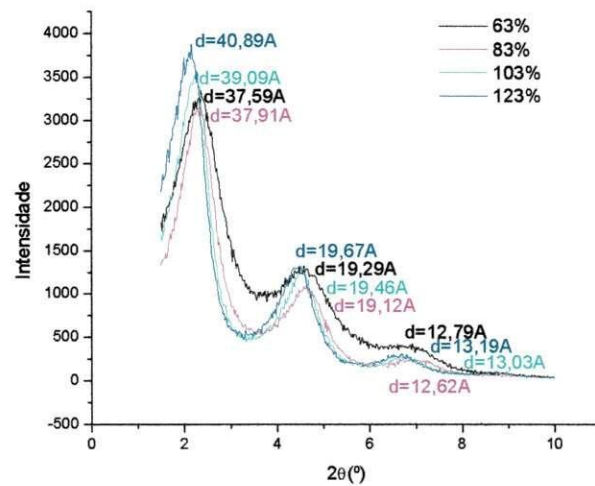
(a)



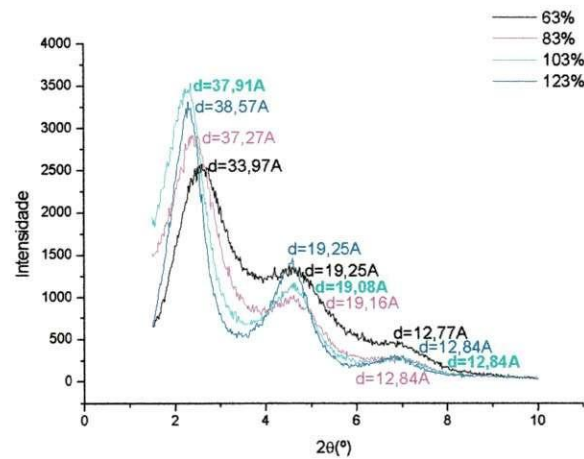
(b)

Figura 37 - Difratogramas das argilas tratadas com o Genamim® com teores entre 63% e 123%: natural (a) e purificada (b)

Analisando os difratogramas da Fig. 37 (a) podemos observar que o aumento da distância interplanar basal ocorre juntamente com o aumento dos teores de sal orgânico; para 63% temos uma expansão para 17,29Å, para 83% uma expansão maior, passando para 18,48Å, e para os teores de sal de 103% e 123% uma expansão similar de 21Å devido a intercalação do cátion quaternário de amônio. A partir destes dados, tratamos a argila natural com 103% do Genamim®, pois apresentou a melhor expansão com o menor teor de sal.



(a)



(b)

Figura 38 - Difratogramas das argilas tratadas com o Praepagem® com teores entre 63% e 123%: natural (a) e purificada (b)

Analisando os difratogramas da Fig. 37 (b) podemos observar que para 63% temos uma pequena expansão para 14,70Å evidenciando pouca eficiência na intercalação, para 83%, 103% e 123% temos expansões similares de cerca de 19Å devido a intercalação do cátion quaternário de amônio. A partir destes dados, tratamos a argila purificada com 83% do Genamim®, pois apresentou a melhor expansão com o menor teor de sal.

Analisando os difratogramas da Fig. 38 (a) podemos observar novamente que o aumento da distância interplanar basal ocorre juntamente com o aumento dos teores de sal orgânico para o pico principal, para 63% e 83% temos uma expansão cerca para 37,5Å, para 103% temos uma expansão maior, passando para 39,09Å, e para o teor de sal de 123% temos uma expansão de 40,89Å devido a intercalação do cátion quaternário de amônio.

O segundo pico em todos os casos ficou em torno de 19Å devido a intercalação do cátion quaternário de amônio e o terceiro em todos os casos também, em torno de 13Å. A partir destes dados, tratamos a argila natural com 123% do sal orgânico Praepagem®, que apresentou melhores resultados de expansão.

Analisando os difratogramas da Fig. 38 (b) podemos observar também o aumento da distancia interplanar basal que ocorre juntamente com o aumento dos teores de sal orgânico para o pico principal; para 63% temos uma expansão para 33,97Å, para 83% uma expansão maior, passando para 37,27Å, e para os teores de sal de 103% e 123% uma expansão para cerca de 38Å. O segundo pico em todos os casos ficou em torno de 19Å devido a intercalação do cátion quaternário de amônio e o terceiro em todos os casos também, em torno de 12,7Å. A partir destes dados, tratamos a argila purificada com 103% do Praepagem®, que embora não seja o pico com maior distância, apresentou resultados de expansão muito próximos a teores mais altos de sal.

Análise granulométrica por difração de laser

A Fig. 39 apresenta resultados das análises granulométricas das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate natural e purificada e tratadas com o Genemim® ((103% (a) e 83% (c)) e Praepagem® ((123% (b) e 103% (d)) respectivamente e dispersas em álcool etílico PA.

Observando a Fig. 39 (a), que mostra o resultado da análise granulométrica da argila chocolate natural tratada com o Genamim® (103%) o diâmetro médio das partículas é de 11,6 μ m, observa-se cerca de 5% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μ m, que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de 10,2 μ m e maior concentração de partículas entre 9 e 11 μ m.

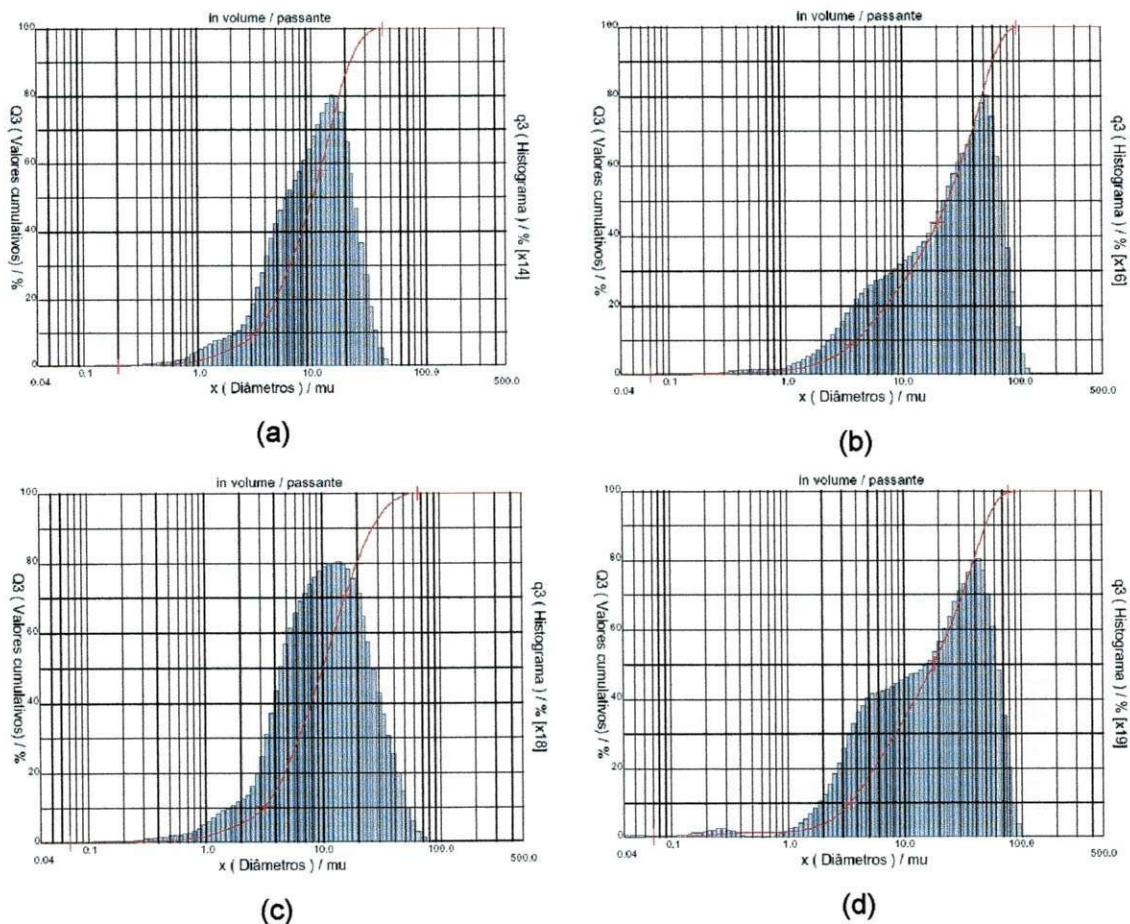


Figura 39 – Análises granulométricas das argilas Genamim natural 103% (a), Praepagem natural 123% (b), Genamim Purificada 83% (c) e Praepagem purificada 103% (d).

Para a Fig. 39 (c), que mostra o resultado da análise granulométrica da argila chocolate purificada tratada com o Genamim® (83%) o diâmetro médio das partículas é de 13,0 μ m, observa-se cerca de 5% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μ m, que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de 10,0 μ m e maior concentração de partículas entre 4 e 12 μ m. Comparando-se a amostra natural e purificada não observa-se grandes alterações nas análises granulométricas apenas uma distribuição em uma faixa um pouco mais larga.

Observando a Fig. 39 (b), que mostra o resultado da análise granulométrica da argila chocolate natural tratada com o Praepagem® (123%) o diâmetro médio das partículas é de 28,4 μ m, observa-se cerca de 3% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μ m, que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de 24,1 μ m e maior concentração de partículas entre 20 e 60 μ m. Para a Fig. 32 (d), que mostra o resultado da análise granulométrica da argila chocolate purificada tratada com o Praepagem® (103%) o diâmetro médio das partículas é de 23,0 μ m, observa-se cerca de 3% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μ m, que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de 18,0 μ m e maior concentração de partículas entre 5 e 60 μ m. Comparando-se a amostra natural e purificada novamente observa-se uma distribuição de tamanhos mais larga na amostra purificada.

Nos dois casos a amostra purificada apresentou distribuição mais larga o que evidencia que o tratamento de purificação favorece a presença de partículas finas.

Inchamento de Foster

A Fig. 40 mostra os resultados dos ensaios de inchamento de Foster das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate natural e purificada tratadas com os sais orgânicos Genamim® e Praepagem® nos teores escolhidos comparados com a argila comercial VG-69®.

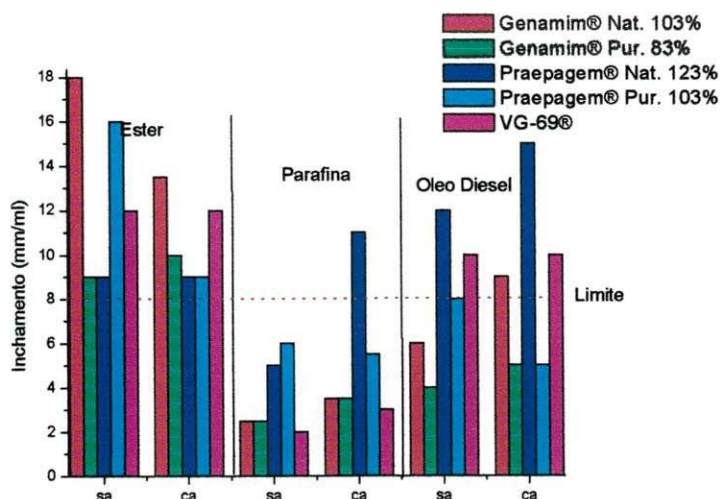


Figura 40 - Resultados dos ensaios de inchamento de Foster das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate natural e purificada tratadas com os sais orgânicos Genamim® e Praepagem® nos teores escolhidos comparados com a argila comercial VG-69®.

Analisando a Fig. 40 que mostra os resultados das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate natural e purificada tratadas com o Genamim® (103% e 83%) e o Praepagem (123% e 103%) respectivamente verifica-se para o éster que a argila natural tratada com o Genamim® apresenta resultados melhores que a purificada o que não se observa para as tratadas com o Praepagem® que apresentaram resultados similares. Para a parafina, apenas a argila natural tratada com Praepagem® apresentou bons resultados. Para o óleo diesel em todos os casos as argilas naturais obtiveram resultados melhores. Comparando-se estes resultados com os inchamentos obtidos pela argila industrializada VG-69® para o éster, a argila comercial obteve resultados entre as duas argilas estudadas. Para a parafina, apresentou os menores inchamentos em relação as demais argilas, demonstrando também pouca afinidade. Para o óleo diesel a VG-69® apresentou resultados entre as duas argilas estudadas.

Viscosidade aparente dos dispersantes e emulsões

A Fig. 41 mostra os resultados de viscosidade aparente dos dispersantes orgânicos puros, após a emulsificação de 25min inerente a preparação dos fluidos não aquosos e após o envelhecimento também inerente ao mesmo processo.

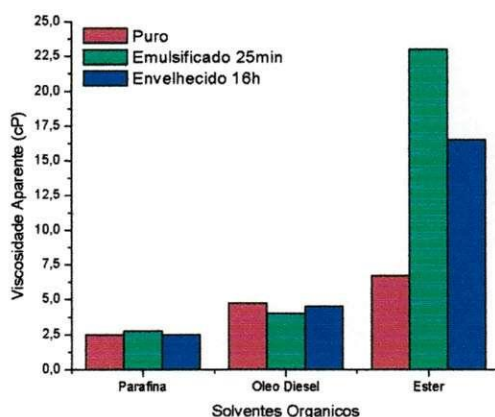


Figura 41 – Viscosidade aparente dos dispersantes orgânicos em diversas etapas.

Observando a Fig. 41 podemos observar que a parafina e o óleo diesel não apresentam mudanças significativas de viscosidade durante todas as etapas de preparação dos fluidos, a parafina tendo viscosidade aparente em torno de 2,5cP e o óleo diesel em torno de 5,0cP. O mesmo não ocorre com o ester, tendo viscosidade inicial de 7,75cP, depois de emulsificado passa para 23,0cP devido ao seu alto poder emulsificante, tendo nova queda depois do envelhecimento, provavelmente devido a degradação gerada pelo NaCl.

Observando o aspecto das emulsões (vide Fig. 42) após 25min de emulsificação podemos verificar que apenas o ester forma uma verdadeira emulsão, o óleo diesel e a parafina segregam fases imediatamente após a parada dos agitadores. Após o repouso, no ester, a fração emulsificada separa-se do excesso de ester, sem apresentar fase água visível. Tanto no óleo diesel quanto na parafina é ainda mais nítida a separação de fases.

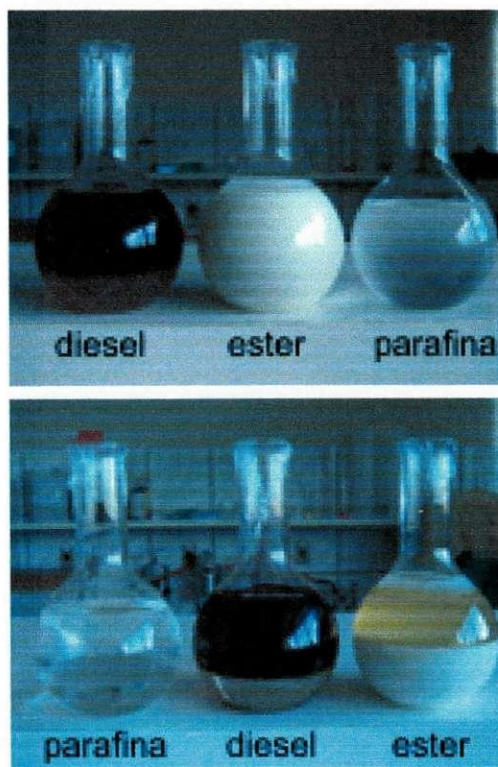


Figura 42 – Aspectos das emulsões com os três dispersantes (acima) após 25 min de emulsificação e (abaixo) após 24 de repouso.

Viscosidade aparente dos fluidos base óleo

A Fig. 43 mostra os resultados de VA dos fluidos obtidos com as argilas naturais e purificadas tratadas com o Praepagem® e da argila organofílica VG-69® dispersas em parafina.

Analisando a Figura 43, observamos inicialmente a ausência de dados da argila organofílica tratada com Genamim®, isto se deve ao fato deste tipo de argila não apresenta compatibilidade com a parafina. Já tinha-se observado, através do inchamento de Foster, pouca interação com este dispersante, resultado este, confirmado uma vez que a argila tratada com Genamim® não tem afinidade química com a parafina, e sim com a solução saturada de NaCl, ficando completamente separada conforme pode ser visto na Fig. 44.

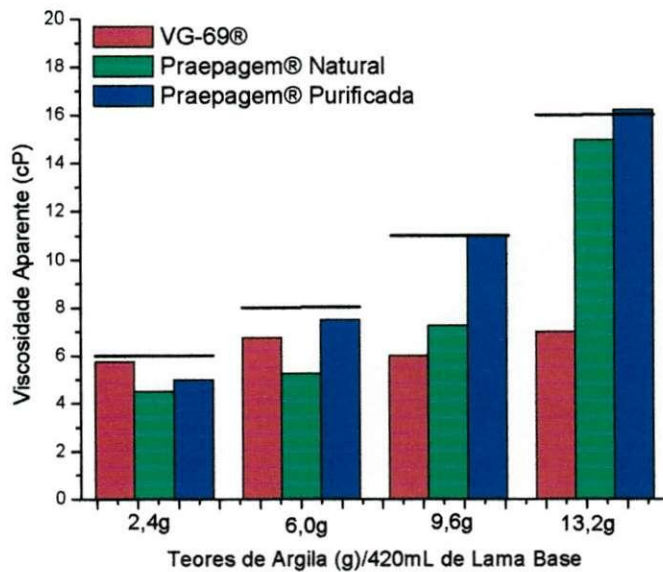


Figura 43 – Resultados de VA dos fluidos obtidos com as argilas naturais e purificadas tratadas com o Praepagem® e da argila organofílica VG-69® dispersas em parafina (limites normalizados em preto).

Para 2,4g de argila na dispersão, observa-se que os fluidos obtidos a partir da argila comercial e das organofílicas obtidas apresentam resultados inferiores aos normalizados (6,0cP) embora bem próximos ao limite mínimo, sendo o fluido com a argila VG-69® que proporcionou o melhor resultado. Para 6,0g de argila, observa-se novamente que os fluidos obtidos a partir da argila comercial e das organofílicas obtidas apresentam resultados inferiores aos normalizados (8,0cP). O fluido obtido com a argila purificada tratada com Praepagem® proporcionou viscosidade aparente um pouco menor sendo o fluido obtido a partir da argila natural tratada com Praepagem® o com menor valor de VA entre todos. Para 9,6g de argila, o fluido obtido a partir da argila purificada tratada com Praepagem®, atingiu a viscosidade mínima necessária

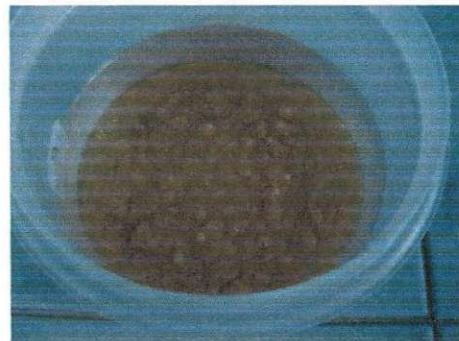


Figura 44 – Aspecto da dispersão preparada a partir da argila tratada com o Genamim® dispersa em parafina.

especificada (11,0cP), o fluido obtido com a argila VG-69® proporcionou um valor menor que o especificado e também menor que no teor de 6,0g de argila, ficando fora de especificação. Para o teor de 13,2g de argila, apenas o fluido obtido com a argila purificada tratada com o Praepagem® proporcionou viscosidade dentro do especificado (16,0cP). O fluido obtido com a argila natural tratada proporcionou viscosidade aparente um pouco menor e o fluido obtido com a VG-69 um resultado muito inferior. Deve-se salientar que os valores normatizados para viscosidade aparente foram especificados tendo como fase contínua o óleo diesel marítimo que tem viscosidade cerca de duas vezes maior com relação à parafina. Desta forma, se compararmos os resultados obtidos com os fluidos obtidos a partir das argilas sintetizadas em laboratório com os fluidos obtidos com a VG-69®, sem levar em consideração os valores normatizados, observamos resultados um pouco inferiores para o teor de 2,4g de argila e sempre muito superiores para os teores de 6,0g, 9,6g e 13,2g de argila evidenciando uma melhor compatibilidade das argilas tratadas com o Praepagem® com a parafina.

A Fig. 45 mostra os resultados de VA dos fluidos obtidos com as argilas naturais e purificadas tratadas com os sais Genamim® e Praepagem® e da argila organofílica VG-69® dispersas em óleo diesel.

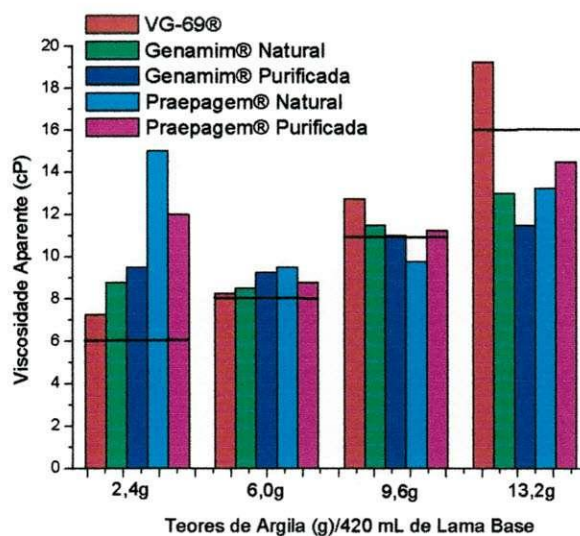


Figura 45 – Resultados de VA dos fluidos obtidos com as argilas naturais e purificadas tratadas com os sais Genamim® e Praepagem® e da argila organofílica VG-69® dispersas em óleo diesel (limites normatizados em preto).

Analisando a Fig. 45, para 2,4g de argila na dispersão, observa-se que: todos os fluidos obtidos a partir das argilas apresentam resultados superiores aos normatizados (6,0cP) e todos com resultados superiores ao fluido obtido com a argila VG-69®. Para 6,0g de argila, observamos novamente que todos os fluidos obtidos com todas as argilas apresentam resultados superiores aos normatizados (8,0cP), e todos melhores que os obtidos com a argila VG-69®. Para 9,6g de argila, os fluidos, obtidos a partir das argilas tanto naturais quanto purificadas, apresentaram a viscosidade mínima necessária especificada (11,0cP) com exceção do obtido com a argila natural tratada com Praepagem®.

Neste teor o fluido obtido com a argila tratada com Praepagem® purificada apresentou resultado um pouco superior ao obtido com a argila no estado natural, o que não havia ocorrido com os outros teores. O fluido obtido com a argila VG-69® proporcionou um valor de viscosidade acima que os demais fluidos. Para o teor de 13,2g de argila, apenas o fluido obtido com a argila VG-69® apresentou viscosidade dentro do especificado (16,0cP), e como no caso anterior o fluido obtido com a argila natural tratada com Genamim® obteve-se resultado um pouco melhor que o obtido com argila purificada e o fluido obtido com argila a purificada tratada com Praepegem® obteve-se resultado um pouco melhor que o obtido com a argila no estado natural. Neste caso, os valores normatizados para a viscosidade aparente foram especificados para o óleo diesel marítimo, desse modo, apenas no teor de 13,2g de argila, os fluidos obtidos com as argilas organofílicas obtidas apresentaram resultados inferiores ao especificado. Se compararmos os resultados dos fluidos obtidos com as argilas sintetizadas em laboratório com os obtidos com a VG-69®, sem levar em consideração os valores normatizados, observamos melhores resultados nos teores de 2,4g e 6,0g de argila para os fluidos obtidos a partir das argilas sintetizadas em laboratório e para os teores de 9,6g e 13,2g observamos que os fluidos obtidos com a argila VG-69® apresentaram resultados melhores e muito superiores para 13,2g.

A Fig. 46 mostra os resultados de VA dos fluidos obtidos com as argilas naturais e purificadas tratadas com os sais Genamim® e Praepagem® e da argila organofílica VG-69® dispersas em ester.

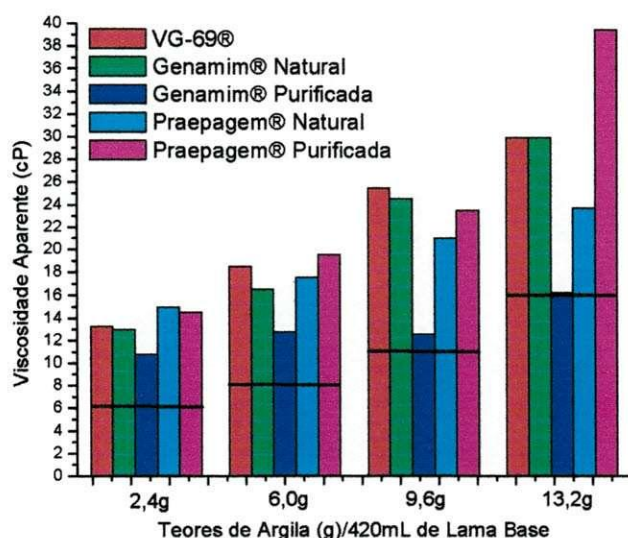


Figura 46 – Resultados de VA dos fluidos obtidos com as argilas naturais e purificadas tratadas com os sais Genamim® e Praepagem® e da argila organofílica VG-69® dispersas em ester (limites normalizados em preto).

Analisando a Fig. 46, observamos, para 2,4g de argila na dispersão, que todos os fluidos obtidos com todas as argilas apresentam resultados muito superiores aos normalizados (6,0cP), o fluido obtido com as argilas purificadas tratada com Genamim® e Praepagem® proporcionam um resultado um pouco inferior ao obtido com as argilas no estado natural, o fluido obtido com a argila VG-69® apresentou resultados melhores que os fluidos obtidos com as argilas tratadas com Genammim® e inferiores aos obtidos com as argilas tratadas com Praepagem®. Estes resultados se repetiram para os teores de 6,0g, 9,6g e 13,2g de argila. Todos apresentaram resultados sempre acima dos limites normalizados. Como já citamos os valores normalizados para viscosidade aparente foram especificados para dispersões com o óleo diesel marítimo, e o ester possui viscosidade aparente cerca de duas vezes maior que o óleo diesel desse modo se compararmos os resultados dos fluidos obtidos das argilas sintetizadas em laboratório com o obtido com a VG-69®, sem levar em consideração os valores normalizados, sempre o fluido obtido a partir da argila VG-69 proporcionou resultados superiores aos fluidos obtidos com as argilas tratadas com Genamim® e inferiores aos fluidos obtidos com as argilas tratadas com Praepagem®.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, podemos chegar as seguintes conclusões:

- a argila bentonítica apresentou, após caracterização, resultados típicos da variedade chocolate do município de Boa Vista, PB;
- a argila bentonítica chocolate apresenta grande melhoria de viscosidade aparente em meio aquoso depois do processo adequado de purificação;
- a difração de raios X verifica a efetiva troca do cátion Na^+ pelos cátions orgânicos dos sais quaternários de amônio;
- com os resultados de inchamento do Foster é possível prever qualitativamente a compatibilidade das argilas organofílicas com os meios dispersantes;
- os fluidos obtidos a partir das argilas organofílicas sintetizadas, em muitos casos, apresentam resultados de VA superiores ao fluido obtido com a argila organofílica comercial VG-69®, evidenciando a eficiência dos tratamentos;
- em alguns casos os fluidos obtidos com as argilas organofílicas purificadas apresentam resultados de VA superiores aos obtidos com as argilas não purificadas, ficando claro que a purificação pode produzir fluidos de melhor qualidade.

A partir destas conclusões, verifica-se que foi possível desenvolver uma sistemática laboratorial para a obtenção de argilas organofílicas para fluidos de perfuração base óleo com os dispersantes óleo diesel, ester e parafina que satisfazem as especificações vigentes para perfuração de poços de petróleo.

SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Para continuidade deste trabalho, dentre outras, podem ser sugeridas as seguintes pesquisas.

1. Estender o estudo a outras variedades mineralógicas das jazidas de Boa Vista, PB.
2. Estender o estudo para misturas de diferentes espécies mineralógicas das jazidas de Boa Vista, PB.
3. Estudar outros sais quaternários de amônio.
4. Estudar as variáveis de processo da organofilização.
5. Estudar o uso de aditivos emulsificantes para melhorar a estabilidade das dispersões.
6. Estudar o uso de polieletrólitos para verificar os efeitos da estabilização eletroestérica nas dispersões.

REFERÊNCIAS

Andrade, D. L. A. C. S., **Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão**, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia Química, Dezembro de 2003.

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

Bernier, R., Garland, E., Glickman, A., Jones, F., Mairs, H., Melton, R., Ray, J., Smith, J., Thomas, D. & Campbell, J., **Environmental aspects of the use and disposal of non aqueous drilling fluids associated with offshore oil & gas operations**, International Association of Oil & Gas Producers Report No: 342, Inglaterra, Londres, 2003.

Boyde, S. A., Mortland, M. M., Chiou, C. T., **Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite**, Soil Science Society. American Journal 54, p. 652-657, 1988.

Caenn, R., Chillingar, G. V., **Drilling fluids: state of the art**, Journal of Petroleum Science and Engineering 14 221, 230, 1996.

Dennis, H. R., Hunter, D. L., Chang, D., Kim, S., White, J.L., Cho, J.W., Paul, D. R., **Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites**, Polymer 42, p. 9513-9522, 2001.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), **Bentonita**, Sumário Mineral Brasileiro 2001.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), **Bentonita**, Sumário Mineral Brasileiro 2004.

Ferraz, A. I., **Manual de engenharia dos fluidos de perfuração**, Divisão Magcobar, Grupo Oilfield Products Dresser Industries, INC. Houston, Texas, 1977.

Ferreira, H. S., Leal, K. E. A; Sanatana, L. N., Costa, A. C. F. M.; Never, G. A.; Freire, W. A., **Obtenção de argilas organofílicas através da adição de sal quaternário de amônio em argilas bentonitas sódicas**, CD ROM dos Anais do 15º Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia. de Materiais, Natal, RN, 2002.

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

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

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

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

José, C. L. V., **Characterization and adsorption of phenol by organophilic clays**, International Latin-American Conference on Powder Technology v. 3, 2001.

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

Laba, D., **Rheological properties of cosmetics and toiletries**, New York, Editora Marcel Dekker, 1993.

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

Lucchese, A. M. e Marzorati, L., **Catálise de transferência de fase - Química Nova** 23(5), p. 641-652, 2000.

Lumms, 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, 45 123 – 128, 2004.

Laboratório de Análises Minerais, **Métodos para Análise Química**, - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2000.

Oliveira, I. R., Studart, A.R., Pileggi, R. G. & Pandolfelli, V. C., **Dispersão e empacotamento de partículas**, Editora Fazendo Arte, São Paulo, 2000.

Pereira, K. R. O., **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo de argila esmectita proveniente do estado da Paraíba**, Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, PB, 92p, 2003.

PETROBRAS, Ensaio de argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo, N-2259, 1997a.

PETROBRAS, Argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo, N-2258, 1997b.

PETROBRAS, Ensaio de viscosificante para fluido de perfuração a base de água na exploração e produção de petróleo, N-2605, 1998.

Silva, A. A., Kozievitch, V. F. J.; José. C. L. V., Toffoli, S. M.; Rodrigues, M. G. F.; Lira, H. L.; Ferreira H. C. & Valenzuela Díaz F. R., **Preparação de argilas organofílicas partindo-se de bentonita de Campina Grande, Paraíba**, Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, SP, 2002.

Singh, P;K., Pandey, A., Charma, V.P., **Evaluation of oil well drilling fluid using yield-point and plastic viscosity correlation**, Research and Industry, Vol. 37, 1992.

Souza Santos, P., **Tecnologia de argilas**, Ed. Edgard Blücher, Vol 3, São Paulo, 1992.

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

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

Valenzuela Díaz, F. R., **Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay**, Key Engineering Materials v. 189-191, p. 203-207, 2001.

Valenzuela Díaz, F. R., Souza Santos, P.; Souza Santos, H., **A Importância das argilas industriais brasileiras**, Química Industrial, 42, 33-37, 1992.

Valenzuela Díaz, F. R., **Zeólitas e Argilas na Indústria do Petróleo**, Curso promovido pela Pós-graduação em Engenharia Química/CCT/UFCG, Campina Grande, março, 2003.

Van Olphen, H., **An introduction to clay colloid chemistry**, Krieger Publishing Company, Second Edition, Malabar, Florida, 1991.

www.brownsdrilling.com/photo_gallery.htm, acesso em 15/11/2005

www.midf.com, acesso em 01/11/2005

www.vimarorganic.com/bentonit.htm, acesso em 10/07/2005

Zandonadi, A. R., **Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas brasileiras**, Tese de Doutorado apresentada ao Instituto da química da USP, São Paulo, 1982.