

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**USO DAS ARGILAS BENTONÍTIAS DE PEDRA LAVRADA, PB, EM
FLUIDOS DE PERFURAÇÃO E BASES ORGÂNICAS**

Isabelle Albuquerque da Silva

Campina Grande
Agosto/2013

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

**USO DAS ARGILAS BENTONÍTIAS DE PEDRA LAVRADA, PB, EM FLUIDOS DE
PERFURAÇÃO E BASES ORGÂNICAS**

Isabelle Albuquerque da Silva

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

Orientador: Dr. Gelmires de Araújo Neves

Co-orientador: Dr. Heber Carlos Ferreira

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande

Agosto/2013



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

S586u Silva, Isabelle Albuquerque da.
Uso das argilas bentoníticas de Pedra Lavada, PB, em fluidos de perfuração e bases orgânicas / Isabelle Albuquerque da Silva. – Campina Grande, 2013.
79 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2013.

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

I. Argilas Bentonicas. 2. Argilas Organofilicas. 3. Tensoativos Não Iônicos. 4. Fluidos de Perfuração. I. Neves, Gelmires de Araújo. II. Ferreira, Heber Carlos. III. Título.

CDU 679.861(043)

VITAE

- Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande UFCG (2011).
- Engenheira de Segurança do Trabalho pela Faculdade Anglo Americano (2013).

**USO DAS ARGILAS BENTONÍTIICAS DE PEDRA LAVRADA, PB, EM FLUIDOS
DE PERFURAÇÃO E BASES ORGÂNICAS**

Isabelle Albuquerque da Silva

Dissertação aprovada em 14 de agosto de 2013, pela banca examinadora
constituída dos seguintes membros:

Banca Examinadora:



Dr. Gelmires de Araújo Neves
(Orientador)
UAEMA/UFCG



Dr. Heber Carlos Ferreira
(Orientador)
UAEMA/UFCG



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



Dr. Heber Sivini Ferreira
(Examinador Externo)
UFPB

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, pela permissão de acesso a vida, por todas as bênçãos concedidas a cada novo dia, por se fazer presente dentro de mim, sempre mostrando que o sonho mais ousado que eu tiver ainda é pequeno comparado ao que Ele tem preparado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves e co-orientador Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira pelos ensinamentos transmitidos e pelo incentivo durante o decorrer de todo estudo.

Aos amigos Wilma Sales, Fernando Almeida, Francisco Kegenaldo e Heber Sivini pelo apoio e proveitosas sugestões dadas que contribuíram imensamente para este trabalho.

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

Aos professores da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, pela grandiosa contribuição na minha formação.

Aos meus pais, Isabel e Esdras, que nunca mediram esforços para que eu realizasse meus sonhos. Em especial a minha mãe, a qual qualquer tipo de agradecimento não será nunca suficiente para demonstrar a gratidão e o amor que sinto.

Um agradecimento especial ao meu companheiro Gustavo Ivson Queiroz de Andrade, por fazer parte diretamente de cada etapa desse estudo, me apoiando, ajudando, incentivando, compreendendo, sempre com muito amor e paciência.

À minha família, que de uma forma ou de outra, contribuíram para o meu crescimento pessoal e torcem por mim.

Aos meus amigos, os quais são definitivamente impossíveis de se listar, pois sou uma pessoa riquíssima em tê-los e com isso, tenho TUDO.

Aos meus amigos do Laboratório de Reciclagem, Wilma Sales, Ana Flavia, Ivna Daniele, Mirtys Cardoso e Danielle Nascimento pelos conselhos, risadas, lições acadêmicas e de vida.

RESUMO

As argilas bentoníticas se constituem um insumo imprescindível à elaboração de fluidos de perfuração. Novos depósitos foram encontrados nos Municípios de Cubati, Pedra Lavrada e Sossego, PB, fato que pode representar uma interessante alternativa tecnológica à futura escassez das argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, ampliação da produção mineral na região e consolidação do estado como o maior produtor do país. Além disso, poucas pesquisas são encontradas referentes à modificação de argilas com tensoativos não iônicos, que trazem melhorias em propriedades térmicas e químicas de argilas organofílicas. Propõe-se neste trabalho, um estudo detalhado do uso das argilas bentoníticas de Pedra Lavrada, PB, naturais e modificadas com tensoativos não iônicos em fluidos de perfuração base água e base óleo, respectivamente, além de estudar seu inchamento em diferentes bases orgânicas. Para uma melhor compreensão, este é dividido em três partes, sendo a parte I o uso das argilas bentoníticas naturais em fluidos de perfuração base água; parte II com a avaliação da afinidade entre as argilas organofílicas e diferentes meios orgânicos através de seu inchamento e a parte III com a escolha dos melhores meios orgânicos para uso em fluidos de perfuração base óleo. As partes I e III foram baseadas nas normas da Petrobras. O processo de organofilização é avaliado pelos resultados de difração de raios X e termogravimetria, procurando relacionar a influência dos tensoativos não iônicos aos resultados de inchamento e viscosidades aparentes das argilas organofílicas. Os resultados da parte I mostram que as argilas não apresentam características promissoras para fluidos base água, podendo ter suas propriedades reológicas melhoradas com a adição de aditivos industriais, segundo estudos na área. Após organofilização é observada eficaz incorporação dos tensoativos não iônicos nas argilas organofílicas, sendo possível quantificar os teores de tensoativos livres e incorporados. Na parte II, os melhores resultados de inchamento são com os meios orgânicos diesel e querosene, evidenciando sua compatibilidade química com as argilas organofílicas. Os resultados de reologia, parte III, destacam que algumas amostras apresentaram potencial de uso como viscosificante mineral em fluidos de perfuração base orgânica.

Palavras-chave: Argilas bentoníticas, argilas organofílicas, tensoativos não iônicos, fluidos de perfuração.

ABSTRACT

The bentonites they were an essential input to the preparation of drilling fluids. New deposits were found in the municipalities of Cubati Stone Drafted and Quiet, PB, which may represent an interesting alternative technology to future shortages of bentonite clays Boa Vista, PB, expansion of mineral production in the region and consolidation of the state as the largest producer the country. In addition, few studies are found relating to the modification of clays with nonionic surfactants, which bring improvements in thermal and chemical properties of organoclays. It is therefore proposed in this work, a detailed study of the use of bentonite clays Drawn Stone, PB, natural and modified with nonionic surfactants in water based drilling fluids and oil-based, respectively, and study its swelling in different organic bases. For a better understanding, this is divided into three parts, Part I the use of natural bentonite clays in water-based drilling fluids, Part II with the evaluation of the affinity between the organoclay and different organic media through its swelling and the Part III with the choice of the best organic media for use in oil-based drilling fluids. Parts I and III were based on the standards of Petrobras. The process organophilization is evaluated by the results of X-ray diffraction and thermogravimetric analysis, linking the influence of non-ionic surfactants to the results of swelling and apparent and plastic viscosities of organoclays. The results of Part I show that the clays have no promising features for water based fluids, may have its rheological properties improved with the addition of industrial additives, studies in the area. After organophilization is observed effective incorporation of nonionic surfactants in organoclays, being able to quantify the concentration of free surfactants and incorporated. In Part II, the best results are swelling with organic media diesel and kerosene, demonstrating its chemical compatibility with the organoclays. The results of rheology, part III, point out that some samples showed potential for use as viscosity mineral based drilling fluids organic.

Keywords: Bentonite clays, organoclays, nonionic surfactants, drilling fluids.

PUBLICAÇÕES

- **SILVA, I. A., COSTA, J. M. R., FERREIRA, H. S., MENEZES, R. R., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C. Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não-iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. Cerâmica (São Paulo. Impresso). , v.58, p.317 - 327, 2012.**
- **SILVA, ISABELLE ALBUQUERQUE, COSTA, JULLIANA MARQUES ROCHA, CARDOSO, MIRTYS ALLAMANA FERREIRA, FERREIRA, HEBER SIVINI, DE ARAÚJO NEVES, GELMIRE, FERREIRA, HEBER CARLOS. Nonionic Surfactant Organoclays Obtaining from Pedra Lavrada District Clays, PB, Brazil. Materials Science Forum (Online). , v.727-728, p.1563 - 1569, 2012.**
- **COSTA, J. M. R., SILVA, I. A., FERREIRA, H. S., MENEZES, R. R., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C. Obtenção de argilas organofílicas purificadas através de tensoativos iônicos e não iônicos visando uso em fluidos de perfuração base óleo. Cerâmica (São Paulo. Impresso). , v.58, p.419 - 435, 2012.**
- **CARDOSO, MIRTYS ALLAMANA FERREIRA, FERREIRA, HEBER SIVINI, DA SILVA, ISABELLE ALBUQUERQUE, FERREIRA, HEBER CARLOS, DE ARAÚJO NEVES, GELMIRE. Development of Organoclays for Use in Oil-Based Drilling Fluids. Materials Science Forum (Online). , v.727-728, p.1557 - 1562, 2012.**
- **COSTA, JULLIANA MARQUES ROCHA, DA SILVA, CARLA DANTAS, DA SILVA, ISABELLE ALBUQUERQUE, FERREIRA, HEBER SIVINI, DE ARAÚJO NEVES, GELMIRE, FERREIRA, HEBER CARLOS. Purification of Bentonite Clays from the District of Cubati, PB, for Obtainment of Organoclays for Use in Drilling Fluids. Materials Science Forum (Online). , v.727-728, p.1444 - 1450, 2012.**
- **SILVA, I. A., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C., FERREIRA, H.S, COSTA, J. M. R., Cardoso, M.A.F. NONIONIC SURFACTANT ORGANOCCLAYS OBTAINING FROM PEDRA LAVRADA DISTRICT CLAYS, PB, BRAZIL In: Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, 2011, Florianópolis.**
- **COSTA, J. M. R., SILVA, I. A., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C., FERREIRA, H.S, SILVA, C. D. BENTONITE CLAY PURIFICATION OF THE DISTRICT OF CUBATI, PB, BRAZIL, TO OBTAIN DRILLING FLUIDS ORGANOCCLAYS. In: Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, 2011, Florianópolis.**
- **CARDOSO, M. A. F., SILVA, I. A., FERREIRA, H.S, FERREIRA, H.C., NEVES, G.A. DEVELOPMENT OF ORGANOCCLAYS FOR USE IN OIL-BASED DRILLING FLUIDS In: Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, 2011, Florianópolis.**
- **PEREIRA, I. D. S., LISBOA, V. N. F., SILVA, I. A., FIGUEIREDO, J. M. R., NEVES, G. A., MENEZES, R. R. ARGILAS BENTONÍICAS DE SOSSEGO, PARAÍBA, BRASIL: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA-MINERALÓGICA. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica CBC, 2013, Natal - RN.**

- FIGUEIREDO, J. M. R., ARAUJO, J. P., SILVA, I. A., CARTAXO, J. M., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C. **ARGILAS ESMECTÍICAS ORGANOFILIZADAS COM TENSOATIVO IÔNICO PARA USO EM FLUIDO DE PERFURAÇÃO BASE ÓLEO.** In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica CBC, 2013, Natal - RN.

- FIGUEIREDO, J. M. R., CARTAXO, J. M., SILVA, I. A., SILVA, C. D., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C. **PURIFICATION OF BENTONITE CLAYS FROM CUBATI, PB, BRAZIL, FOR DIVERSIFIED APPLICATIONS.** In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, CBC, 2013, Natal - RN.

- SILVA, I. A., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C., Cardoso, M.A.F., COSTA, J. M. R., COSTA, D. L. **ESTUDO DA COMPATIBILIDADE ENTRE ARGILAS ORGANOFÍLICAS E MEIOS DISPERSANTES ORGÂNICOS ATRAVÉS DO INCHAMENTO DE FOSTER.** In: Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais - CBECiMat, 2012, Joinville.

- COSTA, J. M. R., SILVA, I. A., SILVA, C. D., ARAUJO, J., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C. **PURIFICAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍICAS DO MUNICÍPIO DE CUBATI, PB, PARA OBTENÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS.** In: Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, CBECiMat, Joinville.

- CARDOSO, M. A. F., SILVA, I. A., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C., DANTAS, M. M., CHAVES, A. C., PEREIRA, I. D. S. **ESTUDO GRANULOMÉTRICO DE ARGILAS ESMECTÍICAS DO MUNICÍPIO DE PEDRA LAVRADA-PB** In: Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais - CBECiMat, 2012, Joinville.

- SILVA, I. A., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C., FERREIRA, H.S, COSTA, J. M. R., Cardoso, M.A.F., SILVA, C. D. **ORGANOFILIZAÇÃO DE UMA ARGILA ESMECTÍICA DO MUNICÍPIO DE PEDRA LAVRADA, PB, ATRAVÉS DE TENSOATIVO NÃO IÔNICO.** In: Congresso Brasileiro de Cerâmica CBC, 2012, Curitiba.

- COSTA, J. M. R., SILVA, I. A., SILVA, C. D., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C., ARAUJO, J. **PURIFICAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍICAS DO MUNICÍPIO DE CUBATI, PB, PARA USOS DIVERSOS** In: Congresso Brasileiro de Cerâmica CBC, 2012, Curitiba.

- SILVA, C. D., SILVA, I. A., COSTA, J. M. R., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C., LIMA, R. C. O. **ESTUDO DAS VARIÁVEIS NO PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍICAS DE CUBATI-PB COM TENSOATIVOS IÔNICOS.** In: Congresso Brasileiro de Cerâmica CBC, 2012, Curitiba.

- SILVA, I. A., COSTA, J. M. R., CARDOSO, M. A. F., FERREIRA, H.S, NEVES, G.A., FERREIRA, H.C. **ESTUDO DAS ARGILAS ESMECTÍICAS DO MUNICÍPIO DE PEDRA LAVRADA - PB PARA USO EM FLUIDO DE PERFURAÇÃO BASE ÁGUA.** In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica - CBC, 2011, Porto de Galinhas - PE.

- COSTA, J. M. R., VITORINO, I. J. F., SILVA, I. A., FERREIRA, H.S, NEVES, G.A., FERREIRA, H.C. **PURIFICAÇÃO DE ARGILAS BENTONITICAS DO MUNICÍPIO DE CUBATI, PB, PARA OBTENÇÃO DE ARGILAS ORGANOFILICAS PARA USO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO BASE ÓLEO.** In: 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica - 55° CBC, 2011, Porto de Galinhas - PE.

- FIGUEIREDO, S. S., NEVES, G.A., SILVA, I. A., SILVA, C. G. **Utilização de Resíduo de Demolição da Construção Civil em Tijolos Solo-Cal.** In: 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica - 55° CBC, 2011, Porto de Galinhas - PE.

- SILVA, I. A., NEVES, G.A. **ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍTCAS ATRAVÉS DE TENSOATIVOS NÃO IÔNICOS VISANDO SEU USO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO EM BASE ORGÂNICAS.** In: VIII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE, 2011, Campina Grande.

- SILVA, I. A., COSTA, J. M. R., FERREIRA, H.S, NEVES, G.A., FERREIRA, H.C. **Organofilização de Argilas Bentoníticas com Tensoativos Não Iônicos Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração Base Óleo.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 19° CBECIMat, 2010, Campos do Jordão - SP.

- COSTA, J. M. R., VITORINO, I. J. F., SILVA, I. A., FERREIRA, H.S, NEVES, G.A., FERREIRA, H.C. **Obtenção de Argilas Organofilicas Purificadas Através de Tensoativos Visando Usos em Bases Orgânicas.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 19° CBECIMat, 2010, Campos do Jordão - SP.

- SILVA, I. A., PINHEIRO, I. M. F., COSTA, J. M. R., FERREIRA, H.S, NEVES, G.A., FERREIRA, H.C. **Organofilização de Argilas Bentoníticas com Tensoativos Não Iônicos Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração Base Óleo.** In: VII Congresso de Iniciação Científica da UFCG, 2010, Campina Grande.

- COSTA, J. M. R., VITORINO, I. J. F., SILVA, I. A., FERREIRA, H.S, NEVES, G.A., FERREIRA, H.C. **Obtenção de Argilas Organofilicas Purificadas Através de Tensoativos Iônicos e Não Iônicos Visando Usos em Diversas Bases Orgânicas.** In: VII Congresso de Iniciação Científica da UFCG, 2010, Campina Grande.

- KOJUCH, L. R., SILVA, I. A., FOOK, A. C. B., ARAUJO, D. T., FOOK, M. V. L. **Implementação de Metodologia para Condições de Uso e Armazenamento Quanto ao Grau de Risco dos Biomateriais Utilizados no Hospital Universitário Alcides Carneiro.** In: 9° Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPOL, 2007, Campina Grande - PB.

- CARDOSO, M. A. F.; DANTAS, M. M.; SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **CARACTERIZAÇÃO DAS OCORRÊNCIAS DE ARGILAS BENTONÍTCAS DO MUNICÍPIO DE PEDRA LAVRADA PB, PARA USO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO.** Resumo In: 56° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba.

- **SILVA, I. A.** ; COSTA, D. L. ; CARDOSO, M. A. F. ; FIGUEIRÊDO, J. M. R. ; NEVES, G. A. ; FERREIRA, H. C. STUDY OF COMPATIBILITY BETWEEN ORGANOCCLAYS AND ORGANIC DISPERSANT MEDIA THROUGH FOSTER SWELLING. Materials Science Forum (Online) [JCR](#), 2013

- CARDOSO, M. A. F., **SILVA, I. A.**, NEVES, G.A., FERREIRA, H.C., DANTAS, M. M., CHAVES, A. C., PEREIRA, I. D. S. GRANULOMETRIC ANALYSIS OF SMECTITE CLAYS IN THE CITY. PEDRA LAVRADA-PB. Materials Science Forum (Online) [JCR](#), 2013

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	04
2.1 OBJETIVO GERAL.....	04
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	04
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	05
3.1 Origem dos depósitos de bentonitas.....	05
3.2 Bentonitas de Pedra Lavrada – PB.....	09
3.3 Argilas bentoníticas: Considerações gerais.....	10
3.4 Argilas organicamente modificadas - Argilas organofílicas.....	14
3.5 Tensoativos não iônicos.....	18
3.6 Fluidos de perfuração.....	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1 Materiais.....	30
4.2 Métodos.....	31
4.2.1 Beneficiamento e caracterização das argilas bentoníticas.....	32
4.2.1.1 Análise granulométrica por difração de laser (AG).....	32
4.2.1.2 Análise química por fluorescência de raios x (EDX).....	33
4.2.1.3 Difração de raios X (DRX).....	33
4.2.1.4 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA e TG).....	33
4.2.1.5 Capacidade de troca de cátions (CTC) e Área específica (AE).....	33
4.2.2 PARTE I: Ensaio de viscosificante para fluidos base água na exploração e produção de petróleo (EP-1EP-00011-A, Petrobrás, 2011).....	34
4.2.3 Processo de organofilização.....	34
4.2.4 PARTE II: Inchamento das argilas organofílicas em diferentes bases orgânicas.....	35
4.2.5 PARTE III: Estudo das argilas organofílicas para fluidos de perfuração à base de óleo (EP-1EP-00023-A, Petrobras, 2011).....	35
4.2.5.1 Preparação dos fluidos a base de óleo.....	35
4.2.5.2 Determinação das viscosidades aparentes (VA).....	36
4.2.6 Normatização dos fluidos base água e base óleo.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37

5.1 Caracterização das argilas naturais cinza, clara, verde e bentonítica escura.....	37
5.1.1 Análise granulométrica por difração de laser (AG).....	37
5.1.2 Composição química por fluorescência de raios X (EDX).....	39
5.1.3 Difração de raios X (DRX).....	40
5.1.4 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA e TG).....	41
5.1.5 Capacidade de troca de cátions (CTC) e Área específica (AE).....	43
5.2 PARTE I: Ensaio de viscosificante para fluidos base água na exploração e produção de petróleo (EP-1EP-00011-A, Petrobrás, 2011).....	44
5.3 Caracterização das argilas organofílicas e tensoativos não iônicos.....	45
5.3.1 Difração de raios X.....	45
5.3.2 Caracterização dos tensoativos não iônicos.....	51
5.3.3 Análise termogravimétrica (TG).....	52
5.4 PARTE II: Inchamento das argilas organofílicas em diferentes bases orgânicas.....	56
5.5 PARTE III: Estudo das argilas organofílicas para fluidos de perfuração à base de óleo (EP-1EP-00023-A, Petrobras, 2011).....	59
6. CONCLUSÕES.....	63
7. SUGESTÕES.....	64
8. REFERÊNCIAS.....	65
ANEXOS.....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Mapa de localização de Wyoming (EUA).....	05
FIGURA 2: Mapa de localização dos principais minerais industriais utilizados na indústria do Petróleo.....	06
FIGURA 3: Mapa de localização da área em estudo.....	07
FIGURA 4: Mapa de localização de Boa Vista, Paraíba.....	08
FIGURA 5: Localização da cidade de Pedra Lavrada - PB no mapa da Paraíba	09
FIGURA 6: Estrutura dos flossilicatos 2:1.....	12
FIGURA 7: Hidrofilicidade e Hidrofobicidade da argila esmectítica sódica e da Organofílica.....	16
FIGURA 8: Tensoativos não iônicos atuando na superfície de uma partícula de argila.....	19
FIGURA 9: Representação da estrutura de uma molécula de tensoativo.....	19
FIGURA 10: Representação esquemática dos tipos de tensoativos.....	20
FIGURA 11: Fluxograma da metodologia utilizada nesse estudo.....	31
FIGURA 12: Composição granulométrica das argilas: volume acumulado (a), histograma (b).....	38
FIGURA 13: Difração de raios X das argilas estudadas.....	40
FIGURA 14: Termogramas das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura, a) DTA, b) TG.....	42
FIGURA 15: Difração de raios X da argila Cinza natural e com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,0% em (b).....	46
FIGURA 16: Difração de raios X da argila Clara natural e com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,0% em (b).....	47
FIGURA 17: Difração de raios X da argila Verde natural e com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,0% em (b).....	48
FIGURA 18: Difração de raios X da argila Bentonítica Escura natural e com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,0% em (b).....	49
FIGURA 19: Curvas TG e Dr DTG dos tensoativos não iônicos TA20 (a) e TA50.....	51

FIGURA 20: Termogramas da argila Cinza natural e organofilizada com TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,3% (b).....	52
FIGURA 21: Termogramas da argila Clara natural e organofilizada com TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,3% (b).....	52
FIGURA 22: Termogramas da argila Verde natural e organofilizada com TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,3% (b).....	53
FIGURA 23: Termogramas da argila Bentonítica Escura natural e organofilizada com TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,3% (b)...	53
FIGURA 24: Inchamento da argila Cinza organofilica.....	56
FIGURA 25: Inchamento da argila Clara organofilica.....	57
FIGURA 26: Inchamento da argila Verde organofilica.....	57
FIGURA 27: Inchamento da argila bentonítica escura.....	58
FIGURA 28: Viscosidade aparente (VA) da argila cinza.....	60
FIGURA 29: Viscosidade aparente (VA) da argila clara.....	60
FIGURA 30: Viscosidade aparente (VA) da argila verde.....	61
FIGURA 31: Viscosidade aparente (VA) da argila bentonítica escura.....	61

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: Norma EP-1EP-00011-A, Petrobrás, 2011 e Norma EP-1EP-00023-A, Petrobrás, 2011.....	36
TABELA 2: Frações da composição granulométrica das argilas estudadas.....	38
TABELA 3: Distribuição de tamanhos de partículas das argilas estudadas.....	38
TABELA 4: Composições químicas das amostras estudadas.....	39
TABELA 5: Capacidade de troca de cátions (CTC) e área específica das amostras estudadas.....	43
TABELA 6: Resultados de viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP), volume de filtrado, grau de finura e umidade das argilas estudadas.....	44
TABELA 7: % tensoativo incorporado nas argilas naturais e organofílicas.....	53

ABREVIATURAS

AE - Área Específica

AG – Análise Granulométrica por Difração a Laser

DTA – Análise térmica diferencial

CCT – Centro de Ciências e Tecnologia

CTC - Capacidade de troca de cátions

DNPM – Departamento Nacional da Produção Mineral

DRX – Difração de raios X

EDX – Análise química por fluorescência de raios X

pH - Potencial Hidrogeniônico

PR – Perda ao rubro

TA20 - Tensoativo não iônico Ultramina 20

TA50 – Tensoativo não iônico Ultramina 50

TG – Análise termogravimétrica

UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

VA – Viscosidade Aparente

VP – Viscosidade Plástica

cP - Centipoise

1. INTRODUÇÃO

Segundo os últimos dados divulgados pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2012), o estado da Paraíba vem se destacando na produção de bentonita bruta no país, onde em 2011 houve um aumento de 6,5% em relação a 2010, alcançando um nível de produção de 566.267t. A produção bruta teve a seguinte distribuição geográfica: Paraíba (80,21%), a Bahia (15,37%), São Paulo (4,17%) e Paraná (0,25%). Os EUA continuam sendo o maior produtor de bentonitas do mundo, porém o Brasil fica entre os dez principais produtores mundiais, explorando depósitos relativamente pequenos, sendo que os mais importantes estão localizados na Região Nordeste, estado da Paraíba, no Município de Boa Vista, entretanto, este depósito está sendo exaurido após dezenas de anos de exploração, fato este que pode vir a trazer uma maior dependência de argilas importadas (DNPM, 2008; AMORIM *et. al.*, 2004). Dessa forma, há um grande interesse na descoberta e caracterização de novas jazidas visando substituir as argilas importadas por nacionais, onde recentemente foram descobertos novos depósitos de argilas bentoníticas nos municípios de Cubati, Pedra Lavrada e Sossego, localizadas no estado da Paraíba, podendo representar uma interessante alternativa tecnológica à futura escassez das argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, garantindo também melhorias tecnológicas para a região (TONNESEN *et. al.*, 2012). Além disso, as argilas, em particular as da região Nordeste do Brasil, ocorrem sobrepostos em outros depósitos minerais de grande interesse comercial, como gesso. Este fato pode ajudar a reduzir os custos de extração desse mineral nestes depósitos (BERTAGNOLLI e SILVA, 2012).

A bentonita é formada pela decomposição de cinzas vulcânicas, o processo de desgaste pelo qual os minerais de argila são formados é complexo, mas sabe-se que os principais fatores para sua formação são o clima, vegetação, topografia e tempo de exposição (ABDOU, AL-SABAGH e DARDIR, 2013). Um maior detalhamento de diferenças relativas às terminologias e definições de bentonitas, esmectitas e montmorilonita pode ser encontrado nas referências (SOUZA SANTOS, 1992; BERGAYA, THENG e LAGALY, 2006; GONZAGA *et. al.*, 2007; SILVA e FERREIRA, 2008; FERREIRA *et. al.*, 2013).

De acordo com Fuller, Smith, Burns, 2007 e Zampori *et. al.*, 2010, a grande diversidade de pesquisas em ciências dos materiais estão voltadas para a modificação de minerais de argila, principalmente montmorilonitas, destacando-se os campos de pesquisa: ambiental (ZAMPORI *et. al.*, 2008 e 2009), agentes de controle da reologia de fluidos de

perfuração, preparação de materiais avançados (LEE e KIM, 2002), cosméticos, tratamento de águas residuais e eliminação de resíduos (NATALI SORA *et. al.*, 2005; YUE *et. al.*, 2007 e ANIRUDHAN e RAMACHANDRAN, 2007).

Embora os fluidos de perfuração de poços de petróleo base de água e argilas bentoníticas ou fluidos hidroargilosos sejam os mais utilizados e tradicionais na maioria das perfurações em todo o mundo por serem considerados ambientalmente seguros, os fluidos base óleo possuem vantagens em relação aos fluidos de base aquosa, além das distintas aplicabilidades, como a lubricidade, a estabilidade de folhelhos reativos e o controle do volume de filtrado (DAVISON *et. al.*, 2001; BLAND *et. al.*, 2002); além disso, cada dia são maiores as exigências referentes a perfurações cada vez mais profundas e as condições de perfuração em alto mar (off shore) tornando-se essencial seu uso em fluidos de perfuração especiais, com especial destaque para os fluidos base orgânica contendo argilas organofílicas (BERNIER *et. al.*, 2003; CAENN e CHILLINGAR, 1996; KOZAK, DOMKA e PHYS, 2004; MAHTO e SHARMA, 2004).

Argilas organofílicas são argilas cujas moléculas orgânicas fazem com que ocorram expansões entre os planos d_{001} da argila e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica, podendo ser dispersas somente em meios orgânicos, o que as tornam adequadas, dentre outros fins, como aditivos nos fluidos de perfuração base orgânica e, quando dispersas em meios orgânicos adequados, promovem a capacidade de gelificação do fluido de perfuração, em virtude da característica tixotrópica da argila, sendo utilizadas em concentrações de 0,0057 a 0,0427 g/mL (2,0 a 15 lb/bbl), dependendo da densidade do fluido formulado (GROISMAN *et. al.*, 2004; ANDERSON *et. al.*, 2010; SOUSA *et. al.*, 2011; TONNESEN *et. al.*, 2012; SILVA e FERREIRA, 2008b).

Os fluidos de perfuração base óleo inicialmente eram obtidos utilizando argilas organofílicas modificadas com sais quaternários de amônio, também conhecidos como tensoativos iônicos, estes sais, entretanto, possuem algumas limitações que os tensoativos não iônicos não apresentam, como baixa estabilidade térmica e elevada resistência à degradação quando dispostos ao meio ambiente. Visando a solução desses problemas foram introduzidos os tensoativos não iônicos, prática recente, sem relatos na literatura a respeito de argilas organofílicas modificadas com tensoativos não iônicos no mercado nacional. Ao contrário dos tensoativos iônicos cujo mecanismo de interação com as bentonitas ocorre fundamentalmente através da troca de cátions, os tensoativos não iônicos interagem através de fenômenos de adsorção, cuja principal força motriz para a adsorção dos tensoativos não iônicos são através das ligações de pontes de hidrogênio. Ademais,

esses tensoativos apresentam menor toxicidade e maior potencial de biodegradação que os sais quaternários de amônio e as argilas organofílicas produzidas apresentam maior estabilidade química e térmica que as obtidas com tensoativos iônicos (SHEN, 2001; ULTRACKI, 2004; SILVA e FERREIRA, 2008a).

Sendo assim, há uma grande demanda em pesquisas para desenvolvimento e aprimoramento de fluidos de perfuração base orgânica diante os desafios atuais enfrentados pela indústria petrolífera nacional, especialmente no Pré-Sal, com a necessidade de redução na importação de argilas organofílicas.

Desta forma, o grupo de organofilização de argilas bentoníticas para uso em fluidos de perfuração da UFCG vem desenvolvendo estudos de caracterização, modificação e aplicação dessas novas ocorrências. Sendo assim, este trabalho propõe um estudo detalhado do uso das argilas bentoníticas de Pedra Lavrada, PB, naturais e modificadas com tensoativos não iônicos em fluidos de perfuração base água e base óleo, respectivamente, além de estudar seu inchamento em diferentes bases orgânicas.

2. OBJETIVOS:

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o uso das argilas bentoníticas de Pedra Lavrada, PB, naturais e modificadas com tensoativos não iônicos em fluidos de perfuração base água e base óleo, respectivamente, além de estudar seu inchamento em diferentes bases orgânicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar física e mineralógica as argilas utilizadas na pesquisa.
- Parte I: Verificar se as argilas em estudo apresentam características promissoras para uso em fluidos de perfuração base água.
- Desenvolver argilas organofílicas através de tensoativos não iônicos e suas misturas.
- Estudar a intercalação dos tensoativos não iônicos nas argilas organofílicas quantificando os teores de tensoativos livres e incorporados.
- Parte II: Estudar a afinidade das argilas organofílicas com diferentes meios orgânicos, como óleo diesel, querosene, varsol, óleo de soja, o etanol (álcool etílico hidratado carburante) e o etanol anidro, disponíveis comercialmente, através do Inchamento visando escolher os melhores meios para uso em fluidos de perfuração base óleo (Parte III).
- Parte III: Verificar se as argilas organofílicas em estudo apresentam propriedades reológicas adequadas e potencial de uso em fluidos de perfuração base óleo.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Origem dos depósitos de bentonitas

O nome bentonita foi dado em função de um depósito descoberto em Fort Benton, Wyoming (EUA), onde ela foi caracterizada como um tipo especial de argila. Nos Estados Unidos, consideraram-se bentonitas as montmorilonitas que são provenientes da alteração *in situ* de cinzas vulcânicas. Em 1897, Knight reportou que desde 1888 Willian Taylor comercializava uma argila peculiar encontrada em Fort Benton (Wyoming, EUA) e propôs a denominação 'taylorite', sugerindo em seguida 'bentonita', uma vez que a primeira denominação já era utilizada. Logo, o termo 'bentonita' foi citado pela primeira vez na literatura pelo geólogo Knight em 1897, referindo-se a uma argila de consistência plástica e coloidal localizada (Figura 1) nas proximidades de Fort Benton (Wyoming, EUA) (SOUZA SANTOS, 1975; SILVA e FERREIRA, 2008a; SILVA, 2011).

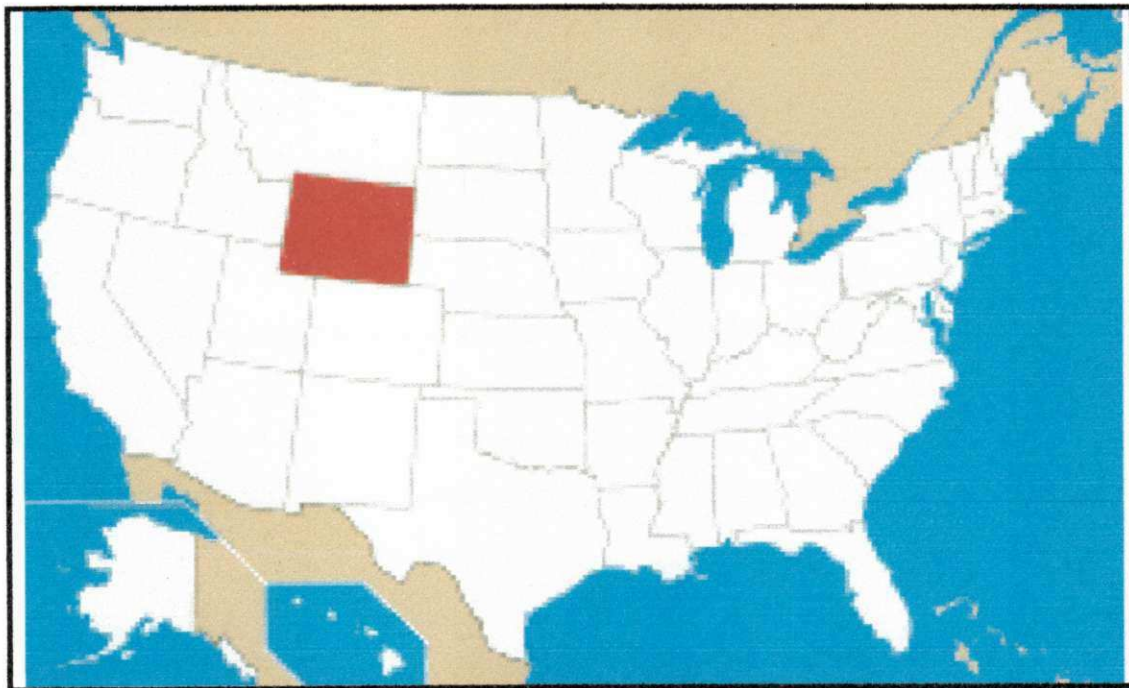


Figura 1: Mapa de localização de Wyoming (EUA).
(Fonte: SILVA, 2011)

Atualmente, o mercado de bentonita está muito concentrado nos EUA, sendo considerado o maior produtor mundial e que conta com elevados investimentos aplicados nessa indústria, os quais vem proporcionando diversificação no seu uso e aplicação (DNPM, 2012).

Na Figura 2, a seguir, observa-se que uma parte considerável desses depósitos de minerais industriais, principalmente aqueles voltados para a indústria do Petróleo, encontram-se também na região Nordeste do Brasil (BERTOLINO *et. al.*, 2010; LUZ e BALTAR, 2003).



Figura 2: Mapa de localização dos principais minerais industriais utilizados na indústria do Petróleo (FONTE: LUZ e BALTAR, 2003).

As reservas brasileiras de bentonita correspondem aproximadamente a 83 milhões de toneladas, onde os principais depósitos ocorrem nos estados da Paraíba, São Paulo, Bahia e Piauí, podendo ser encontradas em depósitos relativamente pequenos, onde o mais importante um está localizado no nordeste do Brasil, Estado da Paraíba, na cidade de Boa Vista. O Estado da Paraíba (Figura 3) é um dos maiores produtores, com cerca de nove empresas, que estão concentradas no município de Boa Vista, visto anteriormente. O

consumo dos minerais industriais na indústria de Petróleo no Brasil tem se mantido praticamente inalterado nos últimos anos. No entanto, com a quebra do monopólio do petróleo no País e a entrada de empresas privadas para o setor, espera-se que nos próximos anos haja um aumento de investimentos na exploração e produção de petróleo, o que certamente aumentará a demanda por esses insumos minerais. No Brasil, a produção dos minerais industriais permanece a cargo de pequenos e médios mineradores que geralmente não dispõem de meios para desenvolver projetos de pesquisa que resultem na melhoria de processos e de produtos ou introduza o controle de qualidade nos seus processos de produção (BERTOLINO *et. al.*, 2010; LUZ e BALTAR, 2003).

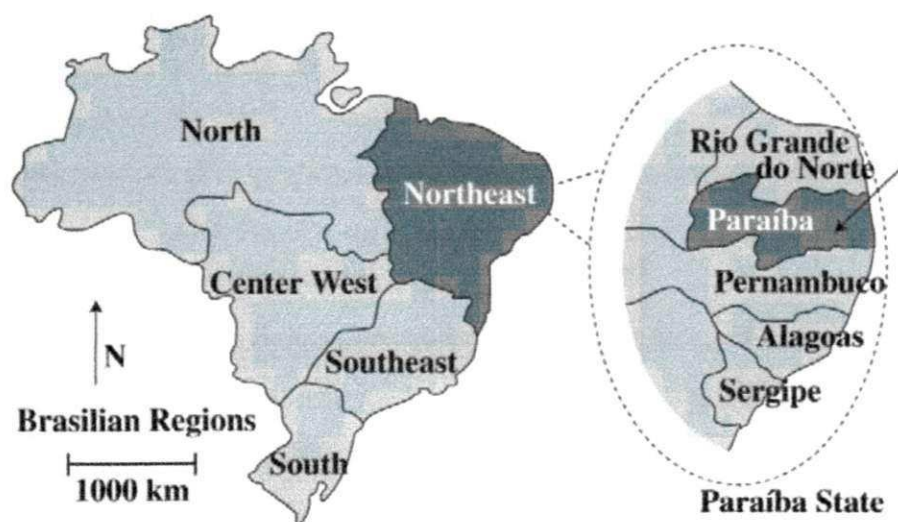


Figura 3: Mapa de localização da área em estudo.
(Fonte: SILVA, 2011)

Os habitantes de Boa Vista, Paraíba (Figura 4), conheciam um material que possuía cores diversas e propriedades consideradas interessantes. Relatavam que quando molhava-se esse material, ele se apresentava escorregadio e assemelhava-se a um pedaço de sabão, podendo ser utilizado como um giz. Mais tarde, na década de 60, após investigações científicas promovidas pelo DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), ficou constatado que aquele material trata-se de bentonitas. (BENTONIT, 2005; SILVA, 2011).

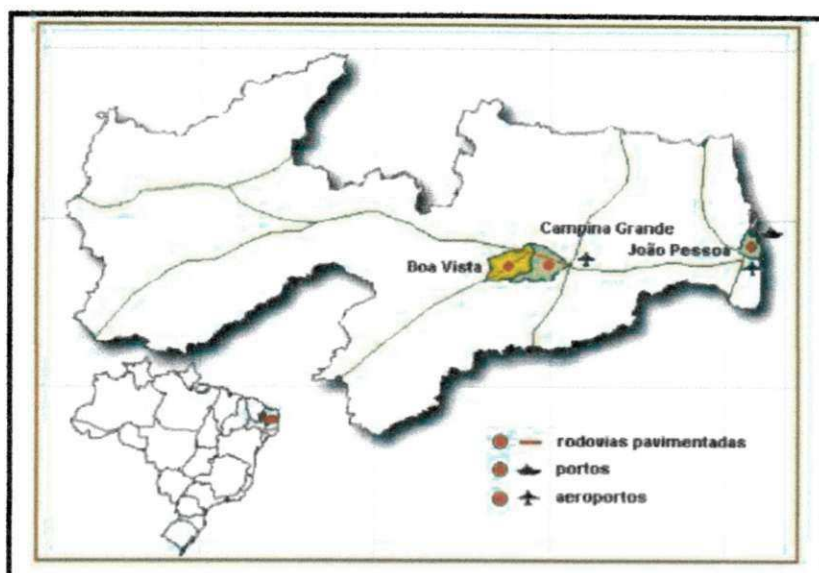


Figura 4: Mapa de localização de Boa Vista, Paraíba.
(Fonte: SILVA, 2011)

Até a década de 60, o Brasil importava toda a bentonita utilizada em fluidos de perfuração. Hoje, as jazidas de Boa Vista, PB, tornam o país praticamente auto-suficiente em argilas bentoníticas, sendo responsável por 88% de toda a produção de argila bruta, sendo a maior ocorrência conhecida em toda a América do Sul. Atualmente, acumulam aproximadamente 16 milhões de toneladas de bentonita, representando 96,0% da produção brasileira de argila bruta e beneficiada, sendo 74,0% deste total produzida na Cidade de Campina Grande, PB. Quarenta anos após a sua descoberta, o processo de exploração das jazidas de argilas de Boa Vista, PB, torna-se cada vez mais intenso e, em virtude do processo de industrialização, as variedades de melhor qualidade estão se exaurindo (CAMPOS, 2007, AMORIM, 2003, OLIVEIRA, 2004).

Segundo Bertolino et. al (2010), recentemente foram descobertos novos depósitos de bentonitas nas regiões de Cubati e Pedra Lavrada, PB, criando uma grande expectativa de ampliação da produção mineral na região. Estudos para o desenvolvimento de aplicações industriais estão sendo realizados e aprofundados. Desta forma, espera-se que através dos resultados de caracterização física e mineralógica desses materiais, seja possível beneficiar e comercializar as bentonitas desses novos depósitos.

3.2 Bentonitas de Pedra Lavrada – PB

O município de Pedra Lavrada (Figura 5), a seguir, situa-se na região centro-norte do Estado da Paraíba, Mesorregião Borborema e Microrregião Seridó Oriental Paraibano, limitando-se com os municípios de Nova Palmeira, Sossego, Cubati, Seridó e com o Estado do Rio Grande do Norte, abrangendo uma área de 391,3km². A sede do município tem uma altitude média de 516m e apresenta coordenadas 06°45'28" de latitude sul e 36°28'15" de longitude oeste, distando da capital cerca de 231 km, sendo seu acesso, a partir de João Pessoa, efetuado através das rodovias pavimentadas BR-230 e PB-177. O município foi criado pela Lei número 1.944 de 13 de Janeiro de 1959 e instalado em 25 de Janeiro de 1959. Possui área de 389,6 km² e tem população de 6.617 habitantes dos quais 2.446 (36,9%) residem na zona urbana e 4.171 (63,0%) na zona rural. A densidade demográfica é de 17hab/km² (CPRM, 2005c).

No estudo feito por LUZ *et.al.* (2010), foram estudadas duas amostras dessas bentonitas, denominadas de Clara e Cinza. As mesmas apresentaram composição mineralógica semelhantes, com predominância de montmorilonita, caulinita e quartzo, secundariamente ocorrem muscovita e illita.

Estudos mais detalhados dessas argilas e das minas da região de Pedra Lavrada vêm sendo realizados pelo grupo de pesquisadores do CETEM, bem como da Universidade Federal de Campina Grande.

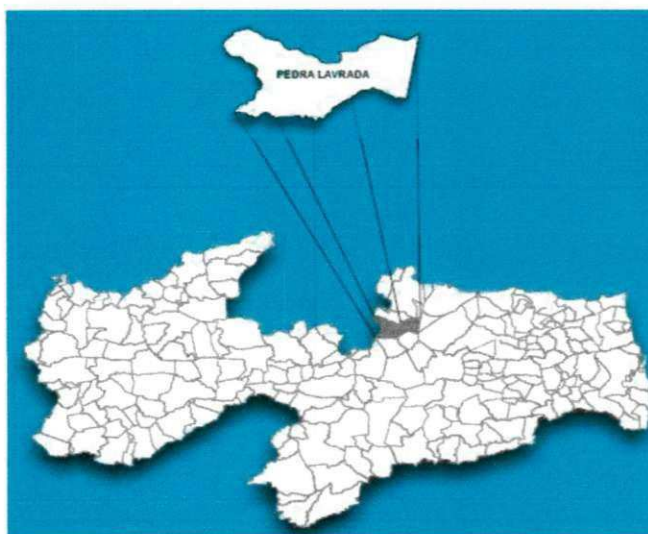


Figura 5: Localização da cidade de Pedra Lavrada - PB no mapa da Paraíba (Fonte: SILVA, 2011).

3.3 Argilas bentoníticas: Considerações gerais.

Argilas têm sido usadas pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas e, mais recentemente, em diversas aplicações tecnológicas. As argilas são usadas como adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e em aterros sanitários. São usadas para ajustar as propriedades reológicas de fluidos de perfuração de petróleo e de tintas, como carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos e fármacos e como suporte para catalisadores. O interesse em seu uso vem ganhando força devido à busca por materiais que não agridem o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas mundiais e ao seu baixo preço. A possibilidade de modificação química das argilas permite o desenvolvimento do seu uso para diversos tipos de aplicações tecnológicas, agregando valor a esse abundante recurso natural (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009; KARAGÜZEL et. al., 2010).

A definição do termo 'argila esmectítica' é, por vários autores, realizada de forma variada, porém, a essência do termo é aceita por todos eles. As argilas esmectíticas são geralmente constituídas por partículas cristalinas muito pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais, podendo ser compostas por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de vários argilominerais, esse termo é usado para designar especificamente os filossilicatos que são hidrofílicos e conferem a propriedade de plasticidade às argilas. Os argilominerais são compostos por silicatos lamelares hidratados de alumínio, magnésio e ferro (filossilicatos), contendo ainda, na maioria das vezes, certo teor de elementos alcalinos e alcalino terrosos. Além dos argilominerais, as argilas possuem normalmente, outros materiais e minerais tais como "matéria orgânica", sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem ter também minerais não cristalinos ou amorfos. O total de componentes que não são argilominerais nas argilas dificilmente é inferior a 10% em massa. Tais componentes apresentam cores variadas, tais como: branco, cinza, amarelo, marrom, verde e azul (SOUZA SANTOS, 1975; TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009; ZHANG et. al., 2010; PORTO e ARANHA, 2010; FERMINO, 2011; TONNESEN et. al., 2012).

Tecnologicamente as argilas esmectíticas são geralmente denominadas bentonitas. As bentonitas são argilas extremamente versáteis e apresentam uma extensa gama de usos industriais. Geologicamente, podem ser consideradas como qualquer argila constituída por argilominerais do grupo da esmectita que apresentem propriedades similares as bentonitas

clássicas é uma rocha constituída essencialmente por um ou alguns argilominerais esmectíticos, tendo a montmorilonita como argilomineral predominante, formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, ácida de preferência. No entanto, tecnologicamente há um consenso que se argilas esmectíticas apresentarem propriedades análogas às das bentonitas tradicionais e/ou se já forem utilizadas comercialmente para essa finalidade, podem ser denominadas bentonitas, independentemente de sua origem geológica (SOUZA SANTOS, 1992; GRIM, 1968; SILVA e FERREIRA, 2008a; MENEZES et. al., 2009; KAMEDA, SHIMAMORI e YOSHIOKA, 2012).

A bentonita, geralmente, possui a estrutura interestratificada entre membros da família das esmectitas e outros filossilicatos. A estrutura dos filossilicatos (Figura 6) é composta pelas seguintes unidades estruturais: uma folha de tetraedros de sílica, ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base, e uma folha de octaedros de alumina ligados pelas faces laterais. As folhas de octaedros e tetraedros podem ser dispostas em camadas de argila em várias maneiras diferentes; se um mineral argiloso é constituído a partir de uma folha octaédrica e uma folha tetraédrica, é referido como uma argila 1:1, porém, se a mesma é constituída combinando duas folhas tetraédricas e uma folha central octaédrica, então é referida como uma argila 2:1. A estrutura das argilas em estudo é composta pelas seguintes unidades estruturais: uma folha de tetraedros de sílica, ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base, e uma folha de octaedros de alumina ligados pelas faces laterais. Além disso, existe forte potencial repulsivo na superfície das lamelas, resultante do desbalanceamento elétrico. Esta carga negativa é compensada por cátions que existem na região entre as camadas da argila, chamada de região interlamelar, e superfícies sendo esses cátions trocáveis e podendo trocar de lugar com outros cátions sob condições apropriadas. Esses fatores contribuem para o aumento da distância entre as camadas, quando em presença de água, provocando o inchamento da argila, detalhamento maior sobre a estrutura da argila esmectítica pode ser encontrada nas referências (TEIXEIRA NETO e TEIXEIRA NETO, 2009; ALMEIDA e SILVA, 2010; PORTO e ARANHA, 2010; ANDERSON et. al., 2010; LOPES et. al., 2011; TONNESEN et. al., 2012).

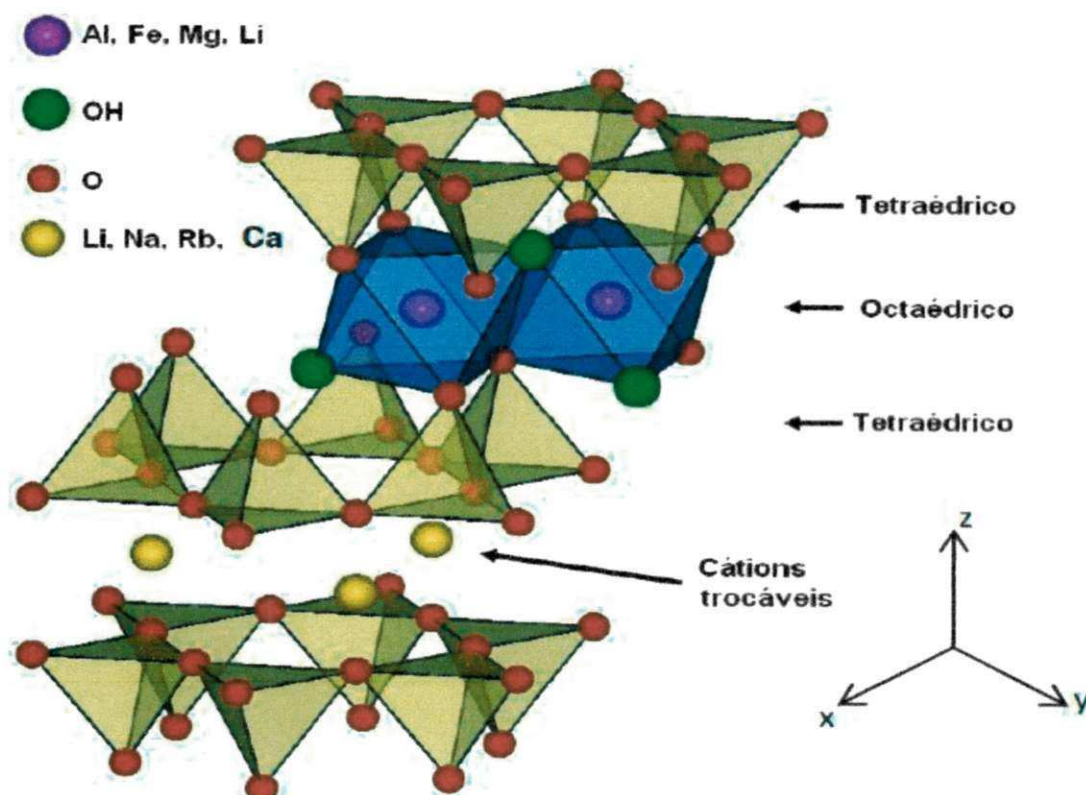


Figura 6: Estrutura dos filossilicatos 2:1. (Fonte: LINS, 2010)

Podem ocorrer substituições isomórficas em um percentual moderado (até 15%) do alumínio por silício nas posições tetraédricas e a população das posições octaédricas pode ser alumínio, ferro, magnésio e outros, isoladamente ou em combinação. Todas as posições octaédricas podem ser ocupadas de formas trioctaédricas (saponita, sauconita, hectorita) ou somente dois terços delas podem estar preenchidas de formas dioctaédricas (montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoita). A quantidade de posições catiônicas é grande, por isso as camadas encontram-se desequilibradas eletricamente com uma deficiência de cargas positivas de aproximadamente de 0,66 cátion monovalente por célula unitária. Esta deficiência é equilibrada fundamentalmente por cátions hidratados entre as camadas estruturais. Os cátions neutros não são fixados irreversivelmente e podem ser substituídos por outros cátions. As camadas sucessivas ligadas fracamente entre si e camadas de água ou de moléculas polares, de espessuras variáveis, podem adentrar entre elas, separando-as completamente, quando as distâncias interplanares ficam superiores a 40 Å (SOUZA SANTOS, 1975; TEIXEIRA NETO e TEIXEIRA NETO, 2009; ZHANG *et. al.*, 2010; FERMINO, 2011).

A versatilidade das bentonitas resulta de aspectos relativos à sua formação geológica

que conduzem a um material que se enquadra perfeitamente no conceito "taylor made", permitindo grandes modificações planejadas em sua microestrutura, o que permite obter propriedades específicas e faz com que esses materiais sejam as argilas com maior quantidade de usos industriais. Em parte estas propriedades resultam de uma microestrutura extremamente peculiar, com áreas específicas teóricas da ordem de $800\text{m}^2/\text{g}$, constituída por lamelas extremamente finas com cerca de 10\AA , e da habilidade de sua microestrutura interagir com variada gama de produtos orgânicos e inorgânicos (SILVA e FERREIRA, 2008a; SILVA et. al, 2012).

Essas argilas, da qual a montmorilonita faz parte, exibem uma alta capacidade de troca de cátions. Isto é, os cátions dentro das lamelas cristalinas e, principalmente, os cátions interlamelares podem ser trocados por outros cátions presentes em uma solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina das argilas. A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante das argilas, pois pela troca de cátions pode-se modificá-las quimicamente influenciando diretamente sobre suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas. Os cátions trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos. Adicionalmente, a hidratação dos cátions interlamelares causa o acúmulo de moléculas de água no espaço interlamelar das argilas e seu conseqüente inchamento ou expansão, aumentando as distâncias interlamelares (TEIXEIRA NETO e TEIXEIRA NETO, 2009).

A maior parte das aplicações industriais e acadêmicas de argilas é feita usando-se bentonitas sódicas. As bentonitas brasileiras, cálcicas e magnesianas, podem passar por um processo de *ativação* usando carbonato de sódio (barrilha) para a troca dos cátions interlamelares de Ca^{2+} e Mg^{2+} por Na^+ . Esse processo de troca iônica foi desenvolvido e patenteado na Alemanha, em 1933, pela empresa Erbsloh & Co e é atualmente utilizado pelos países que não dispõem de bentonita sódica natural. O íon Na^+ hidrata-se mais que o Ca^{2+} pois a distância interlamelar nas bentonitas é maior quando as lamelas têm suas cargas compensadas pelo íon sódio, de menor valência, permitindo a penetração de uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas. Isso explica porque a capacidade de expansão da bentonita sódica é muito maior do que a do tipo cálcica (TEIXEIRA NETO e TEIXEIRA NETO, 2009; TONNESEN et. al., 2012).

O grupo de bentonita é largamente utilizado na preparação de argilas organofílicas, devido às pequenas dimensões de cristal, alta área superficial e da capacidade de troca de cátions (BERTAGNOLLI e SILVA, 2012). As argilas bentoníticas representam o segundo insumo mineral mais usado na formulação de fluidos de perfuração de petróleo devido,

principalmente, às suas excelentes propriedades reológicas (SILVA e FERREIRA, 2008a; LOPES et. al., 2011).

Segundo estudo realizado por Tonnesen *et. al.*, (2012), além de aplicações em diversas áreas, uma área específica vem se destacando na utilização de argilas bentoníticas, a aplicação em fluidos de perfuração de poços de petróleo base água, pois essas argilas apresentam propriedades reológicas ideais relacionadas à viscosidade e tixotropia, que permitirá o controle da viscosidade do fluido, enquanto que as propriedades tixotrópicas permitem que a suspensão assumam uma estrutura gelatinosa quando em repouso, como descrito na introdução deste trabalho. Com o mesmo raciocínio, dois estudos realizados por JAMES *et. al.*, (2008) e PORTO e ARANHA (2010), respectivamente, mostraram que devido essas argilas apresentarem um alto grau de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100Å, alta área superficial (até 800 m²/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170meq/100g e tixotropia, característica presente preferencialmente nas bentonitas do tipo sódica, as mesmas se adequam como viscosificante mineral em fluidos base água.

As diversas modificações químicas de argilas são responsáveis por permitir sua utilização em grandes campos tecnológicos e na obtenção de novos produtos de valor agregado. Teixeira Neto e Teixeira Neto, 2009 realizou um estudo detalhado para expor onde ainda há espaço para pesquisa e investimento visando a melhoria de materiais à base de argilas.

Dentro desta ótica as bentonitas reagem com os tensoativos iônicos, anfóteros e não iônicos através de uma série de mecanismos que serão descritos a seguir, formando um grupo especial de materiais denominados de argilas organofílicas (SILVA et. al., 2012; KARAGÜZEL et. al., 2010).

3.4 Argilas organicamente modificadas – Argilas Organofílicas

Argilas organofílicas são materiais de engenharia que são sintetizadas através da troca de cátions inorgânicos por cátions orgânicos em suas superfícies internas e externas, através dessa troca um material com diferentes propriedades físicas e químicas é produzido (OYANEDEL-CRAVER e SMITH, 2006; KARAGÜZEL et. al., 2010). As argilas organofílicas são matérias-primas de elevado valor agregado para uma infinidade de aplicações industriais. A maior parte das argilas organofílicas usadas no Brasil são importadas. Elas podem ser aplicadas nas indústrias de tintas, graxas e resinas de poliéster, também usadas

como adsorventes de compostos orgânicos, nanocompósitos poliméricos, fluidos tixotrópicos contendo líquidos não aquosos para perfuração de poços de petróleo (COELHO e SOUZA SANTOS, 2007; LOPES *et. al.*, 2011; ZHU *et. al.*, 2011).

Os estudos e pesquisas envolvendo a interação entre os minerais e os compostos orgânicos foram conduzidos a partir do século XX e vem aumentando. O processo no qual se introduz moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais da argila é chamado de organofilização, o que torna as argilas organofílicas. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d(001) da argila, e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica e com isso proporciona diversas possibilidades de aplicações para as argilas. Diversas rotas podem ser empregadas na modificação de argilas. Essas técnicas incluem: troca de íons por íons de sais quaternários de amônio, adsorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, graftização de compostos orgânicos, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intra-partícula, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação de argilas minerais esmectíticas e tratamentos físicos como liofilização, ultra som e plasma (PAIVA, MORALEZ e DIAZ, 2008; SILVA e FERREIRA, 2008b; KARAGÜZEL *et. al.*, 2010; FERREIRA *et. al.*, 2013).

Souza Santos (1992) afirma que a preferência quanto ao uso de esmectitas nessas sínteses deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions desses argilominerais: isso faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas. Por outro lado, a expansão que ocorre da distância interplanar basal permite seu estudo preciso por difração de raios X e por espectroscopia no infravermelho (PEREIRA, 2008; BLACHIER *et. al.*, 2009).

A argila bentonítica possui uma carga negativa na superfície que é, naturalmente, balanceada pelos cátions inorgânicos trocáveis, tais como Na^+ e Ca^{+2} , geralmente hidratados na presença de água. A hidratação dos cátions trocáveis e a natureza polar dos grupos silanois (Si-O) conferem uma natureza hidrofílica à sua superfície, o que torna essas argilas naturais ineficazes para compostos orgânicos. Como os íons metais são substituídos por cátions surfactantes, a natureza da superfície é drasticamente modificada. Enquanto as argilas naturais são geralmente hidrofílicas, as argilas modificadas com os surfactantes (organofílicas) são hidrofóbicas ou organofílicas. As argilas organofílicas são facilmente solvatadas e expandidas por vários solventes orgânicos, o que torna as argilas organofílicas atrativas para adsorventes seletivos, agentes gelatinosos de sistemas orgânicos, etc (SILVA, PONZETTO e ROSA, 2007; LEE e TIWARI, 2012). Na Figura 7, a seguir, é ilustrado o

comportamento diferenciado quanto à dispersibilidade entre esmectitas sódicas e argilas organofílicas.



Figura 7: Hidrofilicidade e Hidrofobicidade da argila esmectítica sódica e da Organofílica. Fonte: (BOTELHO 2006; GROßMANN, 2004)

Esse tratamento é tradicionalmente realizado com tensoativos iônicos, através da intercalação das moléculas orgânicas entre as camadas estruturais da argila, porém, a substituição destes pelos tensoativos não iônicos está ocorrendo devido a sua maior estabilidade térmica e maior resistência a degradabilidade; o mecanismo utilizado pelos tensoativos não iônicos é a adsorção das moléculas orgânicas sob a superfície da argila, esses mecanismos serão descritos mais a frente (ULTRACKI, 2004; SILVA e FERREIRA, 2008b).

A modificação superficial de argilas é uma área que tem recebido bastante atenção porque permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações. Oyanedel-Craver e Smith (2006), estudaram os efeitos da carga catiônica e pH na sorção de metais pesados em uma bentonita cálcica e duas organofílicas, onde observou que as argilas organofílicas estudados apresentaram grande capacidade de sorção de metais pesados, demonstrando grande utilidade, dentre elas, no tratamento de efluentes contendo contaminantes orgânicos e metais pesados.

Gonzaga et. al. (2007) estudou diferentes métodos de preparação de argilas organofílicas com aplicação na indústria do petróleo e concluiu que as argilas utilizadas podem ter uso na remoção de óleos e graxas em águas poluídas da indústria do petróleo,

além da vantagem da aplicação do método direto em relação ao convencional, uma vez que considerando o tempo de preparação que pode ser reduzido a apenas um dia.

Para uma boa base teórica, Paiva, Morales e Díaz (2008) publicaram um trabalho com o objetivo de uma visão geral das propriedades, síntese e aplicações, e para descrever as pesquisas realizadas até o presente momento; uma quantidade significativa de investigações foram feitas nesta área, incluindo diferentes técnicas de síntese, com várias modificações químicas, como compostos quaternários sais de alquilamônio e também biomoléculas como enzimas que proporcionam aplicabilidade numa variedade de campos; a revisão é especialmente focada em bentonita e nanocompósitos de polímeros, uma área importante da nanotecnologia.

Silva et. al. (2009) estudou o efeito da organofilização de uma bentonita sódica com diferentes relações de água para uso em nanocompósitos e concluiu que a razão de argila / água empregada durante a organofilização afeta a estrutura das organofilicas produzidas; o uso de uma menor razão argila / água (1g bentonita/100 mL de água) durante o processo de organofilização com o sal quaternário de amônio cetrimide resultou em estruturas mais desordenados; em maior teor de água, a suspensão diluída provavelmente tem partículas quase esfoliada em camadas isoladas.

He et. al. (2010), estudou a preparação de organofilicas com esmectitas de diferentes capacidades de troca de cátions e tensoativos com diferentes cargas e comprimentos de cadeias, onde através dos ensaios de DRX e TG pode-se observar que o espaçamento basal das organofilicas aumentou com a carga e comprimento da cadeia do tensoativo, dependendo fortemente da CTC da esmectita, resultado importante para a preparação de organofilicas de baixo custo para aplicações industriais.

Silva et. al. (2011) avaliou a preparação de argilas organofilicas com o sal quaternário de amônio em diferentes concentrações visando sua utilização como adsorvente no processo de separação óleo/água, concluindo que as argilas organofilicas apresentam capacidade de adsorção nos solventes orgânicos testados, evidenciando as características organofilicas.

Karimi e Salem (2011) estudou uma bentonita ativada com carbonato de sódio em diferentes concentrações, investigando os efeitos da concentração de carbonato de sódio, a distribuição de tamanho de partícula, o tempo de ativação e a temperatura sobre a área superficial específica, concluindo que estes são fatores que interferem na energia de ativação.

Bertagnolli e Silva (2012) estudaram a preparação e caracterização de argila bentonita brasileira através da utilização do sal de amônio quaternário de modo aplicada como solvente para os combustíveis derivados do petróleo, observando que as porcentagens de remoção encontradas indicam o potencial das organofílicas na remediação de áreas contaminadas por combustíveis derivados do petróleo.

Ferreira (2009) e Ferreira et. al. (2013), concluiu em seu estudo, que diversos fatores podem ou não produzir uma argila organofílica de qualidade, que atendam ou não os níveis normatizados para fluidos de perfuração base orgânica, dentre estes se destacam: o tipo da argila, o tipo do tensoativo de forma a ser compatível com o meio dispersor e o tratamento com defloculante sódico. Tradicionalmente as recomendações da literatura relativas ao processo de organofilização se resumem à necessidade de transformação das esmectitas, usualmente policatiônicas, para forma sódica através da adição de carbonato de sódio. Esta transformação se constitui em uma operação que demanda tempo e custo por ser mais uma etapa no processo produtivo. Mesmo diante deste fato, existem poucas pesquisas que envolvam os fenômenos envolvidos na complexa troca de cátions detalhadamente (SAWHNEY, 1972; EBERL 1980; LAIRD E SHANG 1997), principalmente estudos recentes. Surgiram, então, indicações da pouca utilidade desta transformação (FERREIRA, 2009; SOUSA, 2011; FERREIRA et. al., 2013). Ferreira, 2009 em sua tese estudou a otimização do processo de organofilização de bentonitas visando seu uso em fluidos de perfuração não aquosos, onde um de seus objetivos era verificar a influência do carbonato de sódio no processo de organofilização, os resultados mostraram que esse defloculante apresentou influência negativa no processo de organofilização, provavelmente devido ao aumento da viscosidade da dispersão, o que dificultou a difusividade do tensoativo durante o processo de troca, indicando que o tensoativo iônico, foi capaz de efetuar troca com qualquer cátion presente, e não apenas com o sódio como descrito na literatura. Esta nova sistemática de organofilização foi patenteada (PI 0901329-6 A2), a fim de se obter economia no processo produtivo das argilas organofílicas.

3.5 Tensoativos não iônicos

Os tensoativos têm papel importante na adsorção de compostos orgânicos, a partir das interações da parte hidrofílica com a superfície do silicato (Figura 8). Isto permite que o argilomineral torne-se hidrofóbico, redirecionando para adsorção de outras substâncias

orgânicas com maior eficiência (AVELINO, 2009; JOVIĆ-JOVIČIĆ *et. al.*, 2010; BERTAGNOLLI e SILVA, 2012).

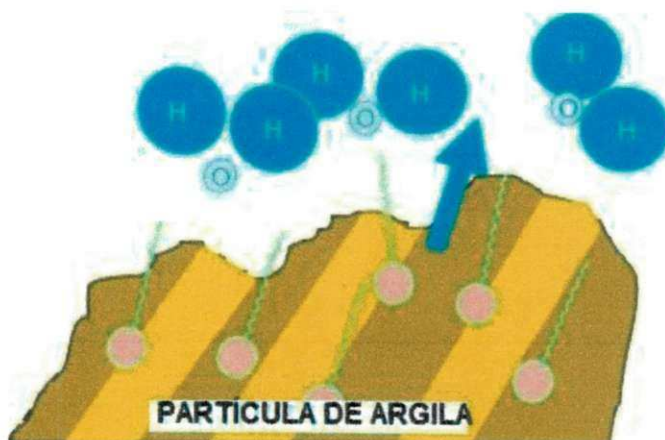


Figura 8: Tensoativos não iônicos atuando na superfície de uma partícula de argila.
(Fonte: <http://www.conaidbrasil.com/blog/>)

Os tensoativos são substâncias fortemente adsorvidas em uma superfície ou interface, devido a suas estruturas moleculares, atuando como agentes modificadores da tensão superficial. Esta substância é geralmente constituída por moléculas grandes contendo uma parte apolar que é referida como parte “hidrofóbica” ou “lipofílica” (cauda), e uma parte polar (ou iônica) referida como “hidrofílica” ou “lipofóbica” (cabeça) que se solubiliza em água (Figura 9). (AMORIM, 1995; MANIASSO, 2001; SHEN, 2001; SILVA e FERREIRA, 2008b; JOVIĆ-JOVIČIĆ *et. al.*, 2010).

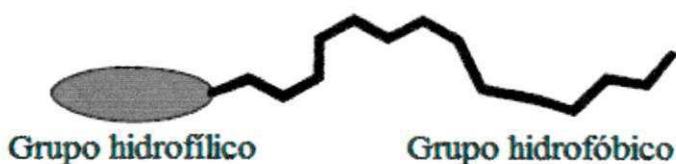


Figura 9: Representação da estrutura de uma molécula de tensoativo.
(Fonte: MELO, 2013)

Os tensoativos podem ser divididos em tensoativos iônicos, não iônicos e anfóteros (Figura 10). Os tensoativos anfóteros não serão explorados nesse estudo, porém, vale salientar que seu comportamento é definido pelo pH do meio, porém, suas propriedades são pouco afetadas pelo pH, colocando essa classe de tensoativo em uma posição de destaque para indústria (ULTRACKI, 2004; GUÉGAN, 2010; TEHRANI-BAGHA e HOLMBERG, 2013).

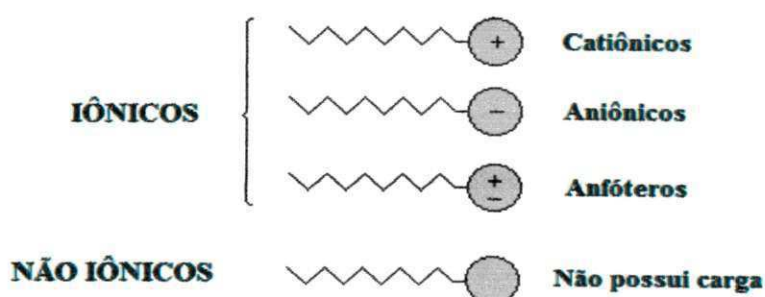


Figura 10: Representação esquemática dos tipos de tensoativos.
(FONTE: MELO, 2013)

Segundo estudo recente, os tensoativos não iônicos não possuem carga em suas moléculas, devido à ausência de íons ou grupos funcionais de quimiosorção, mas apresentam uma parte lipofílica e outra hidrofílica que se solubiliza em água, ligando-se a esta através de pontes de hidrogênio. Possuem algumas características particulares, visto que são compatíveis quimicamente com a maioria dos outros tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pelo pH, o que coloca essa classe de tensoativo em uma posição de destaque para indústria, não possuem cargas em suas moléculas (MELO, 2013; BORISOVER et, al., 2001; TEHRANI-BAGHA e HOLMBERG, 2013).

Na molécula desses tensoativos não existe a parte iônica mais polar que a outra, propiciando a afinidade com água (não são dissociados em solução aquosa). Em geral são produzidos através da condensação de óxidos de etileno com alcoóis, fenóis, ácidos e aminas. Suas propriedades variam de acordo com a natureza do produto básico e com a quantidade de óxidos de etileno condensados. Comercialmente, os mais usados são os alquiletoxilados e os alquil fenólicos etoxilados. São produtos cuja parte hidrófila é composta por cadeias alcooxiladas (CASAPULA, 2004; BORISOVER et, al., 2001).

Os tensoativos não iônicos mais comuns são aqueles baseados no óxido de etileno, dito como surfactantes etoxilados. Por outro lado, diversas classes podem ser distintas: o álcool etoxilado, o alquil-fenol etoxilado, os ácidos graxos etoxilados, o éster etoxilado, a amina etoxilada e os copolímeros de óxidos como óxido propileno-etileno referidos às vezes como surfactantes poliméricos. Outra classe importante dos surfactantes não iônicos é o glicol, ésteres do glicerol e o poliglicerol, e ésteres de açúcar. Os óxidos de amina e os surfactantes sulfinil representam surfactantes não iônicos cujo grupo principal é pequeno. As principais características desta classe são a elevada resistência a eletrólitos, à dureza de água (íons de cálcio e magnésio) e o bom desempenho em ampla faixa de pH, quer em

meio ácido ou alcalino. Esta é a classe de tensoativos mais numerosa em termos de variedades de moléculas (SILVA, PONZETTO e ROSA, 2007; AVELINO, 2009).

O mecanismo de adição dos tensoativos não iônicos nas argilas é diferente do método apresentado para tensoativos iônicos. Devido à ausência de grupos funcionais iônicos nos tensoativos não iônicos, pontes de hidrogênio podem ser consideradas as principais forças motrizes para adsorção destes tensoativos. Em alguns casos, argilas organofílicas obtidas por tensoativos não iônicos são mais estáveis quimicamente do que as obtidas utilizando tensoativos catiônicos (ULTRACKI, 2004; SILVA e FERREIRA, 2008b).

Os mecanismos de intercalação entre esses dois tipos de tensoativos apresentam princípios teóricos totalmente diferentes; nos tensoativos iônicos, predomina a troca de cátions. No caso dos tensoativos não iônicos tem-se que o principal mecanismo de intercalação é governado por fenômenos de adsorção na superfície da argila, principalmente na camada tetraédrica do argilomineral pertencente ao grupo das esmectitas (SHEN 2000, 2001 e 2005).

Santos, 2010 realizou um estudo completo sobre o complexo fenômeno da adsorção, similar a adsorção que ocorre com os tensoativos não iônicos na argila organofílica, segundo autor, adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se sobre uma superfície ou interface. O processo ocorre em uma interfase entre duas fases, formada por um dos sistemas: líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido, ou líquido-sólido. No sistema líquido-sólido, a adsorção é um processo de transferência de uma ou mais espécies da fase líquida para a superfície da fase sólida. A substância adsorvida é denominada adsorvato e o material suporte, que adsorve, é denominado adsorvente ou substrato. Nesse processo as espécies presentes na fase líquida são atraídas para a área interfacial devido à existência de interações com a superfície do adsorvente. Classificam-se os fenômenos adsorptivos, quanto às interações existentes, em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre uma efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e envolvimento de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). Por este motivo, este tipo de adsorção é favorecido por um aumento de temperatura e também por um aumento de pressão. A catálise heterogênea geralmente envolve adsorção química dos reagentes. A adsorção física, que constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação, é um fenômeno quase sempre reversível

e onde se observa, normalmente, a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, conhecidas como forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias são relativamente baixas e o equilíbrio é rapidamente atingido.

Os tensoativos podem ser usados na indústria de petróleo na recuperação terciária de petróleo e em outros processos, como, por exemplo, na preparação de fluidos de perfuração e na separação de emulsões água-óleo. Processos que envolvem a desestabilização de emulsões são muito importantes, já que a formação ocorre durante a consequente produção de petróleo devido à presença de óleo, água e sistemas de gás (MELO, 2013; BHATNAGAR e KHANDELWAL, 2012)

Bartelt-Hunt, Burns e Smith (2003) estudou a adsorção de solutos orgânicos não iônicos em duas argilas organofílicas em função do conteúdo de carbono total, onde em uma das organofílicas foi linear, enquanto que na outra a adsorção aumentou a medida que o teor de carbono orgânico na argila aumentava. Larocca et. al. (2009), estudou o incremento de propriedades termomecânicas de polipropileno através da incorporação de argilas organofílicas modificadas com tensoativos não iônicos e observou em seus resultados que a incorporação da argila modificada com o tensoativo não iônico a matriz de polipropileno aumentou significativamente a temperatura de distorção térmica do sistema, diminuiu a deformação no ponto de escoamento do nanocompósito, aumentou o módulo elástico sob tração, e aumentou a resistência ao impacto Izod.

Nourmoradi et. al. (2012) realizou um estudo cinético e termodinâmico com a remoção do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno a partir de solução aquosa montmorilonitas modificadas com tensoativo não iônico e observou que por causa da elevada área de superfície, baixo custo, não-toxicidade e capacidade de adsorção na argila, este adsorvente pode ser considerado um removedor eficaz.

Sousa, et. al., 2011, estudou o efeito da composição de misturas de argilas bentoníticas organofilizadas com tensoativos não iônicos na reologia de fluidos de perfuração base orgânica, onde os resultados apresentaram comportamento pseudoplástico, possibilitando obter fluidos que apresentaram resultados reológicos que atendem a maioria das recomendações da normatização.

3.6 Fluidos de perfuração

A perfuração de poços é realizada desde tempos remotos com a finalidade de encontrar água. A busca intensiva por petróleo começou no Século 19 com a industrialização e, conseqüente, aumento da demanda mundial por derivados de petróleo. Inicialmente, os poços eram perfurados por métodos à percussão, em baixa profundidade e com o uso de água ou suspensões formadas com argilas locais, como fluidos de perfuração. Com o desenvolvimento tecnológico, os poços passaram a ser abertos por equipamentos rotativos, em profundidades extremamente elevadas e utilizando fluidos cada vez mais complexos. Os fluidos de perfuração foram ganhando importância à medida que os poços se tornavam mais profundos. Considera-se que, tanto do ponto de vista técnico como do econômico, o sucesso da perfuração de um poço depende fortemente da composição do fluido e dos cuidados para a manutenção de suas propriedades durante a perfuração. A composição desses fluidos inclui alguns minerais industriais cujo tipo e quantidade usada depende das características do poço. Dessa forma, os insumos minerais têm uma importância significativa na indústria do petróleo, onde além de entrarem na formulação do fluido de perfuração e completação de poços de petróleo e gás, são também utilizados na recuperação secundária e na etapa de refino do petróleo. (BALTAR e LUZ, 2003).

O processo de perfuração de poços de petróleo é uma atividade que se destina não só à extração do óleo ou do gás natural (poços produtores), como também na construção de um poço injetor, que tem como finalidade a injeção de algum tipo de fluido que auxilie na recuperação dos hidrocarbonetos, sendo realizadas tanto em ambientes *onshore* (em terra) quanto em ambientes *offshore* (no mar), podendo-se classificar os mesmos como verticais ou horizontais. Com a necessidade de se prospectar hidrocarbonetos em ambientes cada vez mais desafiadores, torna-se imprescindível à obtenção de fluidos de perfuração que atendam as demandas técnicas, ambientais e econômicas que, além de desempenhar seus papéis fundamentais na perfuração de um poço, ou seja, como resfriar e lubrificar a broca de perfuração, reduzir o atrito entre a coluna de perfuração e as paredes do poço, manter a estabilidade do poço, transportar os detritos de perfuração, permitir sua separação na superfície, formar um filme de baixa permeabilidade (reboco) nas paredes do poço e controlar as pressões exercidas pelas formações (controle do filtrado), estabilizando-as; devendo também atuar de forma significativa na inibição de argilas/folhelhos e no controle de

viscosidade, sendo também ambientalmente corretos e de baixo custo (ALMEIDA e SILVA, 2010; BERTAGNOLLI e SILVA, 2012; STRACHAN e KINGSTON, 2012).

O sucesso da perfuração depende do bom desempenho dos fluidos, que por sua vez é determinado de acordo com as funções exercidas por ele. Os fluidos utilizados em cada etapa de perfuração são determinados de acordo com as necessidades do poço. A composição do fluido é selecionada de modo a obter as propriedades ideais, como viscosidades, consistência de gel, controle de filtrado, reboco, inibição de argilas hidratáveis e coeficiente de lubrificidade (NASCIMENTO, AMORIM e SANTANA, 2010; STRACHAN e KINGSTON, 2012).

Os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até gases. A classificação de um fluido de perfuração é feita em função de sua composição. Embora ocorram divergências, o principal critério se baseia no constituinte principal da fase contínua ou dispersante. Neste critério, os fluidos são classificados em fluidos à base de água, fluidos à base de óleo e fluidos à base de ar ou de gás. A natureza das fases dispersante e dispersa, bem como os componentes básicos e as suas quantidades definem não apenas o tipo de fluido, mas também as suas características e propriedades. Frequentemente líquidos, os fluidos de perfuração são destinados a auxiliar o processo de perfuração de poços de petróleo. Do ponto de vista químico, podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes (THOMAS, 2001; SILVA, 2003; NASCIMENTO, AMORIM e SATANA, 2010; STRACHAN e KINGSTON, 2012).

Nos fluidos base água, é considerado principalmente a natureza da água e os aditivos químicos empregados no preparo do fluido. A proporção entre os componentes básicos e as interações entre eles provoca sensíveis modificações nas propriedades físicas e químicas do fluido. Consequentemente, a composição é o principal fator a considerar no controle das suas propriedades. A principal função da água é prover o meio de dispersão para os materiais coloidais. Principalmente argilas e polímeros, controlam a viscosidade, limite de escoamento, forças géis e filtrado em valores adequados para conferir ao fluido uma boa taxa de remoção dos sólidos perfurados e capacidade de estabilização das paredes do poço. Os fatores a serem considerados na seleção da água de preparo são: disponibilidade, custo de transporte e de tratamento, tipos de formações geológicas a serem perfuradas, produtos químicos que comporão o fluido e equipamentos e técnicas a serem usadas na avaliação das formações (SILVA, 2003).

Mais uma possibilidade é o uso de vapor ou gás natural com adição de espumantes. Perfuração a ar ou gás é um termo genérico aplicado quando o ar ou o gás, como todo ou parte, é usado como fluido circulante na perfuração rotativa. A perfuração com ar puro utiliza apenas ar comprimido ou nitrogênio como fluido, tendo aplicação limitada a formações que não produzam elevadas quantidades de água, nem contenham hidrocarbonetos. Esta técnica pode ser aplicada em formações duras, estáveis ou fissuradas, onde o objetivo é aumentar a taxa de penetração (SILVA, 2003; ALMEIDA e SILVA, 2010).

Os fluidos de perfuração são à base de óleo quando a fase contínua ou dispersante é constituída por uma fase óleo, geralmente composta de hidrocarbonetos líquidos. Pequenas gotículas de água ou de solução aquosa constituem a fase descontínua desses fluidos. Alguns sólidos coloidais, de natureza inorgânica e/ou orgânica, podem compor a fase dispersa. Os fluidos podem ser emulsões água/óleo propriamente dita (teor de água < 10%) ou emulsão inversa (teor de água de 10% a 45%). Os fluidos a base de óleo (OBM – *Oil Based Muds*) ou de base orgânica sintética (SBM – *Synthetic Based Muds*) são em geral formados por *n*-parafinas ou ésteres de ácidos graxos de óleos vegetais. Já os fluidos a base de água (WBM – *Water Based Muds*) possuem como fase contínua e principal componente a água, além de aditivos como argilas e/ou polímeros em suas formulações (SILVA, 2003; ALMEIDA e SILVA, 2010; FUHUA *et. al.*, 2012). Esses fluidos são indispensáveis durante as operações de perfuração e seu uso remonta da antiguidade, quando eram utilizados como material para auxiliar as ferramentas de corte na perfuração de poços com outras finalidades (BURKE e VEIL, 1995; AMORIM, 2007; CAMPOS, 2007).

Devido ao alto custo inicial e grau de poluição, os fluidos à base de óleo são empregados com menor frequência do que os fluidos à base de água, porém, como a cada dia são maiores as exigências referentes a perfurações cada vez mais profundas, torna-se essencial sua aplicação na indústria, diante disso, existem vantagens e desvantagens dos fluidos base óleo quando comparados aos fluidos base água, as vantagens são: lubricidade, a estabilidade de folhelhos reativos e o controle do volume de filtrado, poços HPHT (alta pressão e alta temperatura); formações de folhelhos argilosos e plásticos; formações salinas de halita, silvita, carnalita, etc.; formações de arenitos produtores danificáveis por fluidos à base de água; poços direcionais ou delgados ou de longo afastamento; formações com baixa pressão de poros ou de fratura. Por outro, os fluidos base óleo também apresentam desvantagens, sendo elas: dificuldade na detecção de gás no poço devido sua solubilidade na fase contínua; menores taxas de penetração; maiores graus de poluição; menor número de perfis que podem ser executados; dificuldade no combate à perda de circulação; maior

custo inicial (DAVISON *et. al.*, 2001; BLAND *et. al.*, 2002; SILVA, 2003; ALMEIDA e SILVA, 2010; STRACHAN e KINGSTON, 2012).

A crescente necessidade de se obter fluidos que atendam às demandas técnicas e que reduzam os danos que podem vir a ser causados ao meio ambiente e os custos envolvidos no descarte de cascalhos contaminados com fluidos orgânicos tem levado à procura de aditivos que confirmem aos fluidos de base água as mesmas qualidades dos fluidos de base orgânica. Dessa forma os fluidos de base água devem não somente desempenhar adequadamente as funções dos fluidos de base óleo (lubricidade, manutenção da estabilidade de folhelhos, entre outras), mas também serem biodegradáveis e apresentarem baixa bioacumulação (DARLEY e GRAY, 1988; BERGAYA, THENG e LAGALY; ALMEIDA e SILVA, 2010; STRACHAN e KINGSTON, 2012).

Segundo Silva, 2003, as propriedades de controle dos fluidos podem ser físicas ou químicas. As propriedades físicas são mais genéricas e são medidas em qualquer tipo de fluido, enquanto que as químicas são mais específicas e são determinadas para distinguir certos tipos de fluidos. As propriedades físicas mais importantes e frequentemente medidas nas sondas são a densidade, os parâmetros reológicos, as forças géis (inicial e final), os parâmetros de filtração e o teor de sólidos. Outras propriedades físicas de menor uso são a resistividade elétrica, o índice de lubricidade e a estabilidade elétrica. As propriedades químicas determinadas com maior frequência nos laboratórios das sondas são o pH, os teores de cloreto e de bentonita e a alcalinidade. Outras propriedades químicas são o excesso de cal (determinada nos fluidos tratados por cal hidratada), o teor de cálcio e de magnésio, a concentração de H₂S e a concentração de potássio (testada nos fluidos inibidos por gesso). Nesse mesmo estudo, observou que a composição dos fluidos influencia diretamente na reologia, permitindo sabermos sua estabilidade, tanto na preparação do fluido como durante a perfuração de um poço, estas leituras reológicas devem apresentar propriedades ótimas, devendo ser determinadas continuamente devido a contaminações que poderão apresentar durante a perfuração, sendo assim, a argila organofílica agirá com doadora de viscosidade, responsável pela sustentação dos sólidos; a composição água + sal é a solução com concentração de sal, que compõe o sistema de emulsão em uma determinada reação. A salinidade em uma emulsão inversa (fluido a base óleo) é parâmetro indicador de sua estabilidade e da sua atividade. A atividade é usada para definir o potencial químico da água, quer seja no fluido ou na rocha. Algum movimento de água acontecerá se existir uma diferença entre os potenciais químicos da rocha e do fluido. Quando os potenciais químicos estão balanceados, o movimento da água é reduzido a zero. O CaCl₂ e

o NaCl são normalmente usados para ajustar a atividade dos sistemas à base de óleo. A reologia do sistema é avaliada através dos resultados de viscosidade aparente e plástica, a viscosidade aparente indica a viscosidade do fluido. Obtemos essa viscosidade pela leitura 600, dividido por dois ($L600/2$), sendo expresso em cP. O controle dessas propriedades é de vital importância nas operações de perfuração, o descontrole destas, pode ocasionar problemas sérios como: prisão da coluna, perda de circulação, alargamento do poço, redução da taxa de penetração, dentre outros. A viscosidade plástica é uma medida indicativa da resistência interna de um fluido à sua própria movimentação. Pode ser usada como uma indicação da concentração e interação dos sólidos no fluido. Quanto mais alto for o teor de sólidos, mais alta será a viscosidade plástica. Para uma concentração quaisquer de sólidos, a viscosidade plástica aumentará assim que o tamanho das partículas diminuir. A razão principal para explicar este fenômeno, é o aumento da área superficial dos sólidos como consequência da diminuição do tamanho deles. A viscosidade plástica no fluido foi obtida pela leitura no viscosímetro a 600 RPM, subtraindo a leitura no viscosímetro a 300 RPM ($L600 - L300$), sendo expresso em cP (ZHONG, QIO e CAO, 2012).

Em estudo realizado por Sousa *et. al.*, (2011) com composições de argilas organofílicas obtidas com tensoativo não iônico para fluidos de perfuração base orgânica, observou-se que as argilas organofílicas são introduzidas nos fluidos de perfuração atuando como controladores da reologia do sistema e quando dispersa no meio oleofílico promovem a capacidade de gelificação do fluido de perfuração, em virtude da característica tixotrópica da argila, sendo utilizadas em concentrações de 2,0 a 15lb/bbl (0,0057 a 0,0427g/mL), dependendo da densidade do fluido formulado. O autor menciona que os fluidos de perfuração consistem em uma fase líquida contínua, tratada quimicamente de forma a adequar suas propriedades às operações de perfuração. Suas propriedades principais são massa específica (na prática de fluidos de perfuração, há certa imprecisão na nomenclatura, como por exemplo: os termos densidade, massa específica e peso específico, que serão utilizados indistintamente neste texto com o significado de massa específica), viscosidade, homogeneidade, reatividade, filtrado e salinidade. Os fluidos de perfuração em relação ao meio dispersante líquido podem ser de dois tipos: fluidos base de água e fluidos base orgânica. Os fluidos base orgânica são formados por uma emulsão na qual a fase contínua é um líquido não aquoso e água saturada com NaCl, tendo como fase sólida argilas organofílicas. Porém, Ferreira (2009), em sua tese, concluiu que os resultados de reologia (VA) dos fluidos estudados, indicaram que existe influência do método de preparação das dispersões argilosas, mesmo quando os métodos de caracterização não são capazes de

detectar tais diferenças, que existe também influência do tipo de tensoativo, do tipo de argila, e que não existe influência da presença do defloculante sódico, diferentemente do que é disseminado pela literatura que afirma dentre o grande número de composições de argilas organofílicas (argila mais componente orgânico) pesquisadas, as de maior importância industrial são as organofílicas obtidas a partir de argilas bentoníticas sódicas (com alto grau de inchamento em água) e sais quaternários de amônio.

Nascimento, Amorim e Santana (2010) estudaram o desenvolvimento de fluidos aquosos, com baixo teor de sólidos e propriedades reológicas, de filtração e lubricidade adequadas à perfuração de poços de petróleo *onshore*, onde o estudo reológico, de filtração e lubricidade mostrou que os fluidos apresentam comportamento pseudoplástico e que os aditivos selecionados desempenham com êxito suas funções de modificadores reológicos, redutores de filtrado e agente lubrificante. Karagüzel et. al. (2010), estudou a ativação de bentonitas através do Na_2CO_3 e também do aditivo mais controverso, o MgO e suas misturas para utilização em fluidos de perfuração e observou que as misturas influenciaram nas viscosidades, inchamentos e volumes de filtrado, podendo assim serem aplicadas tanto em fluidos de perfuração como modificador de viscosidade na indústria de tintas.

Estudos de todo o mundo que envolve argilas bentoníticas, argilas organofílicas, fluidos de perfuração base aquosa ou orgânica são relevantes, porém, é importante ressaltar os estudos mais recentes realizados pelo grupo de fluidos de perfuração da Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, que mostram a possibilidade de desenvolvimento de argilas organofílicas nacionais adequadas para uso em fluidos de perfuração.

Os resultados obtidos por Sousa et. al. (2011) mostram a significância do estudo de Composições de argilas organofílicas obtidas com tensoativo não-iônico para fluidos de perfuração base orgânica, uma vez que os fluidos obtidos mesmo com composições de argilas contendo argilas de "má qualidade" possibilitam obter fluidos que apresentaram resultados reológicos que atendem a maioria das recomendações da normatização, onde os fluidos desenvolvidos apresentam comportamento reológico melhor que o observado utilizando a argila padrão organofílica, o que indica que as composições desenvolvidas apresentam potencial tecnológico para aplicação em perfuração de poços de petróleo.

Silva et. al., (2012) após estudar o desenvolvimento de argilas organofílicas com tensoativos não-iônicos visando uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo base óleo, concluiu-se que os tensoativos estudados mostram eficácia no processo de incorporação nas argilas, evidenciando que amostras de argilas organofílicas podem atender as especificações da Petrobrás para uso em perfuração de poços de petróleo base óleo.

Costa *et. al.* (2012) estudou a obtenção de argilas organofílicas purificadas através de tensoativos iônicos e não iônicos visando uso em fluidos de perfuração base óleo, concluindo que como o processo de hidrociclonagem realiza a retirada dos materiais acessórios, amostras obtidas com uma configuração ótima do hidrociclone podem conduzir a resultados adequados frente a normatização da Petrobras.

Ferreira *et. al.* (2013) realizou um relevante estudo para observar se há influência das variáveis de processo na obtenção de argilas organofílicas e concluiu que tanto as variáveis de processo envolvidas na dispersão das argilas quanto na organofilização, do ponto de vista de caracterização, não têm grande influência na incorporação do tensoativo às argilas bentoníticas, sendo influentes o tipo de argila e tensoativo e a presença de sódio como agente defloculante, o que é muito importante do ponto de vista industrial pela melhor operacionalidade das condições de processamento.

Pode-se concluir então que os estudos citados e outros menos recentes comprovam não apenas o fato do estado da Paraíba ser destaque na produção de bentonita bruta no país (80,21%), como apresenta a possibilidade de desenvolvimento de argilas organofílicas nacionais adequadas para uso em fluidos de perfuração, sendo uma interessante alternativa tecnológica para a região com argilas de qualidade industrial, motivos relevantes para o interesse em novas descobertas de depósitos de argilas bentoníticas no estado.

4.2 Métodos

Para uma melhor compreensão, o presente estudo foi dividido em três partes conforme o fluxograma da Figura 11, a seguir, onde:

- Na Parte I um estudo foi realizado para verificar se as argilas em estudo apresentam características promissoras para uso em fluidos de perfuração base água, a partir do ensaio de viscosificante para fluidos base água na exploração e produção de petróleo, norma EP-1EP-00011-A da Petrobrás, 2011.

- As argilas foram organofilizadas e caracterizadas por DRX e TG.

- Na Parte II foi realizado um estudo da compatibilidade das argilas organofílicas com diferentes meios orgânicos baseados na norma (ASTMD 5890-11).

- Na parte III um estudo foi realizado das propriedades reológicas das argilas organofílicas para uso em fluidos de perfuração base óleo através da norma EP-1EP-00023-A da Petrobrás, 2011, sendo determinada a viscosidade aparente (VA) dessas argilas. Os meios orgânicos dispersantes utilizados foram o óleo diesel e o querosene.

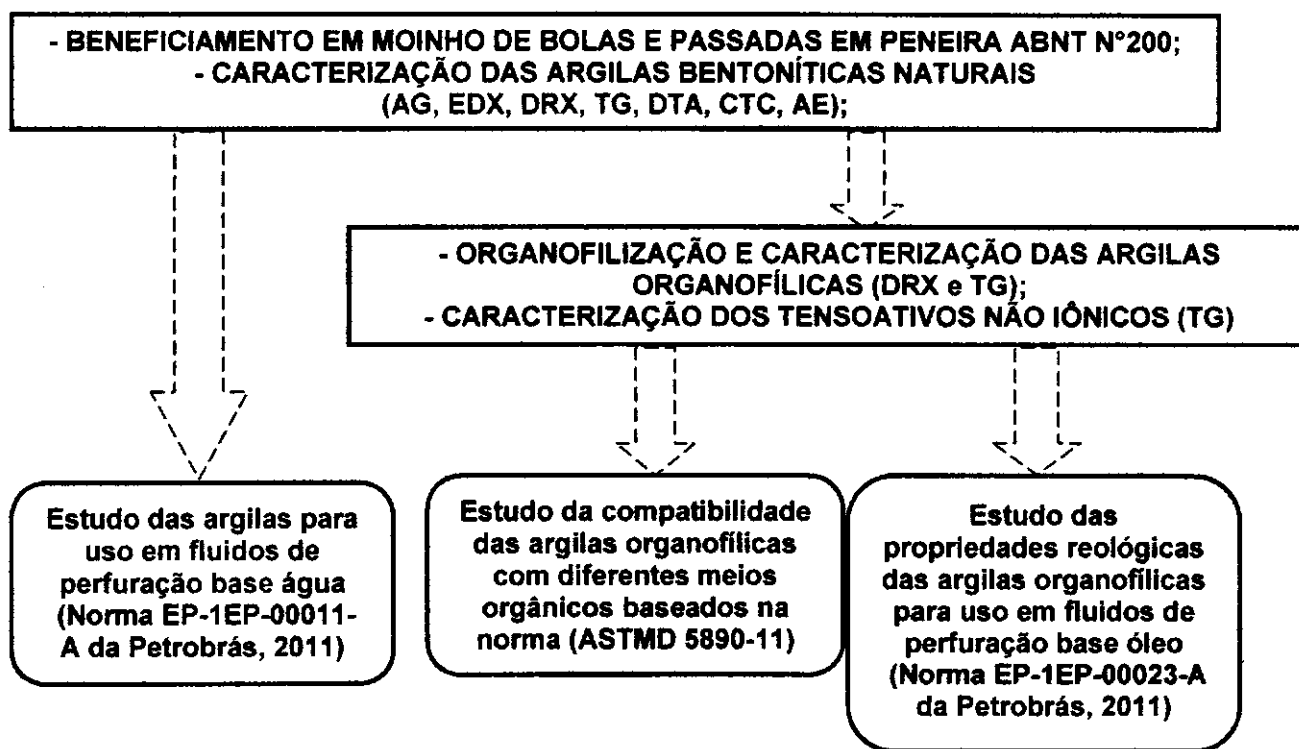


Figura 11: Fluxograma da metodologia utilizada nesse estudo.

4.2.1 Beneficiamento e caracterização das argilas bentoníticas

As amostras de argilas bentoníticas naturais foram secas em temperatura ambiente por um período de aproximadamente quatro dias. Em seguida foram beneficiadas em um moinho de bolas, com revestimento interno de material cerâmico de elevada dureza, para cominuição. Após a cominuição, o material foi passado em peneira ABNT N° 200 (0,074mm) utilizando um peneirador elétrico modelo I-3007, marca Pavitest. Alíquotas foram retiradas para as diferentes etapas de caracterização física, química e mineralógica.

A caracterização das amostras das argilas estudadas nesta pesquisa foi efetuada por meio das seguintes técnicas: análise granulométrica por difração de laser (AG), análise química por fluorescência de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA), capacidade de troca de cátions (CTC) e área específica (AE). Os tensoativos não iônicos foram caracterizados através da análise termogravimétrica (TG).

A caracterização das argilas organofílicas obtidas, para a formulação dos fluidos base óleo, foi efetuada por meio da técnica de difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG). Os ensaios descritos a seguir foram realizados nos Laboratórios de Reciclagem e de Caracterização dos Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, PB.

4.2.1.1 Análise granulométrica por difração de laser (AG)

A análise granulométrica por difração de laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptico através de difração de laser. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas. Para realização desta caracterização, as argilas bentoníticas naturais foram passada em peneira ABNT n°200 (0,074mm), e dispersas em 250mL de água destilada em um agitador Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000rpm por 10min, em seguida estas dispersões foram colocadas em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingirem a concentração ideal que é de 150 unidades de difração/área de incidência.

4.2.1.2 Análise química por fluorescência de raios X (EDX)

As amostras de argilas naturais foram passadas em peneira ABNT N° 200 (0,074mm) e submetidas à análise química por fluorescência de raios X. O espectrômetro de fluorescência de raios X determina semi quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra, através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes emitidos em equipamento EDX 720 da Shimadzu.

4.2.1.3 Difração de raios X (DRX)

As argilas bentoníticas naturais e as argilas organofílicas obtidas foram passadas em peneira ABNT n°200 (0,074mm) e acondicionadas em porta amostra de Al para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi a K α do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de 2°/min e passo de 0,02°; na faixa de 2° a 60°.

4.2.1.4 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA e TG)

As análises termogravimétricas (TG) e termodiferenciais (DTA) 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 Indústria e Comércio, com razão de aquecimento 12,5°C/min. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000°C e o padrão utilizado na DTA foi o óxido de alumínio (Al₂O₃) calcinado, em atmosfera de ar.

Após organofilização foram determinados os teores de tensoativos que foram incorporados nas argilas com base na TG.

4.2.1.5 Capacidade de troca de cátions (CTC) e Área específica (AE)

As CTC e AE das amostras foram determinadas através do método de adsorção de azul de metileno, descrito em FERREIRA et. al., (1972). Os resultados de CTC foram apresentados em meq/100g de argila seca e os de AE em m²/g.

4.2.2 PARTE I: Ensaio de viscosificante para fluidos base água na exploração e produção de petróleo (EP-1EP-00011-A, Petrobrás, 2011)

Após os ensaios de caracterização, as argilas bentoníticas policatiônicas foram transformadas em sódicas, utilizando-se soluções concentradas de carbonato de sódio (Na_2CO_3) nos seguintes teores: 75, 100, 125, 150 e 175 meq/100g de argila seca para as amostras. Em seguida foi determinado o grau de finura e teor de umidade. As propriedades reológicas determinadas foram: viscosidade aparente (VA) e viscosidade plástica (VP) utilizando viscosímetro Fann modelo 35A. Volume de filtrado foi realizado em filtro prensa da marca Fann, pH em phmetro eletrônico da marca Hanna e papel de filtro tipo Whatman nº 50. Todos os ensaios foram realizados de acordo a norma EP-1EP-00011-A da Petrobrás, 2011.

4.2.3 Processo de Organofilização

Em 3,615L de água deionizada foram adicionados 150g da argila a ser organofilizada, em seguida a dispersão foi agitada por 20min e então adicionado o tensoativo não iônico onde foi ajustado o pH até 7,0, com uma solução de HCl a 2N; após o ajuste do pH, a agitação foi mantida por mais 20min; realizando-se a filtração e em seguida sendo levado a estufa a 60°C, onde permaneceu entre 24h e 96h; por fim a argila organofilizada foi beneficiada em o moinho de bolas e peneirada em peneira ABNT nº 200 (0,074mm).

Quando do uso de tensoativos iônicos a quantidade de tensoativo adicionado à argila durante o processo de organofilização deve ser igual à capacidade de troca de cátions apresentada pela argila bentonítica e para uma capacidade de troca de cátions da ordem de 100meq/100g de argila seca a quantidade de tensoativo é da ordem de 25% da massa de argila a ser organofilizada. No caso de tensoativos não iônicos, quando o tensoativo é adsorvido na superfície do argilomineral os fenômenos de troca de cátions não estão envolvidos. Neste estudo, a proporção de tensoativo utilizada foi de 16,6% e 23,0% da massa de argila seca, de forma a se ter quantidades similares às adotadas para os tensoativos iônicos.

A concentração de tensoativo utilizado na organofilização foi de 16,6% e de 23,0%, sendo traduzidas em massa por 30g e 45g, respectivamente. Quando mencionada a mistura dos tensoativos a 16,6% (30g), entende-se que de cada um utilizou-se 15g (15g do TA20 +

15g do TA50), da mesma forma que na concentração de 23,0% (45g) utilizou-se 22,5g de cada tensoativo (22,5g do TA20 + 22,5g do TA50).

4.2.4 PARTE II: Inchamento das argilas organofílicas em diferentes bases orgânicas

O teste de inchamento é utilizado para verificar a afinidade do sal com as moléculas orgânicas dos solventes, além disso, tem como finalidade avaliar a organofilização da argila, ou seja, o quanto ela se dispersa e incha em compostos orgânicos. Atualmente este teste é baseado no Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners (ASTMD 5890-11). As classificações consideradas para o inchamento foram: Valores iguais ou inferiores a 2mL/g foram considerados como “não inchamento”; valores maiores que 2 e menores ou iguais a 5mL/g como “inchamento baixo”; valores maiores que 5 e menores ou iguais a 8mL/g como “inchamento médio” e valores acima de 8mL/g como “inchamento alto” (FERREIRA, 2009). Este método mostra a compatibilidade do meio estudado com as argilas organofílicas obtidas.

4.2.5 PARTE III: Estudo das argilas organofílicas para fluidos de perfuração à base de óleo (EP-1EP-00023-A, Petrobras, 2011)

4.2.5.1 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 foi adicionado 336mL do meio líquido orgânico que é a base do fluido e sob agitação contínua adicionou-se 84mL de uma solução saturada de NaCl (0,395g/mL) mantendo-se agitação por 5min. Esta solução de NaCl visa simular a contaminação da água do mar, que ocorre em situações reais de perfuração em plataformas marítimas. Esta emulsão é chamada de lama base. Em seguida, foi adicionada a argila organofílica nos teores de 2,4g; 6,0g; 9,6g e 13,2g, a agitação foi mantida por 15min. Depois de preparado, o fluido foi depositado em um “roller over” (estufa rotativa) aquecida a 66°C, permanecendo no seu interior por 16h para ocorrer o envelhecimento.

4.2.5.2 Determinação das Viscosidades aparentes

Após 16h de envelhecimento o fluido foi retirado e agitado por mais 5min no agitador Hamilton Beach N5000 a 17000rpm. Em seguida, a dispersão foi colocada em um viscosímetro FANN 35A por 2min e então foi medida a deflexão do ponteiro, a 600rpm, e após 15s medida a deflexão do ponteiro, a 300rpm, e calculada a viscosidade aparente (VA), (L600 – L300), sendo expresso em cP. O valor de VA foi comparado com o valor normatizado pela Petrobras (Norma EP-1EP-00023-A, 2011). A partir dessa comparação foi analisada a adequação ou não das dispersões aos limites impostos pela norma.

4.2.6 Normatização dos fluidos base água e base óleo

Os fluidos base água e base óleo foram seguidas as normatizações estabelecidas pela Petrobrás de Ensaio de viscosificante para fluidos base água na exploração e produção de petróleo (Norma EP-1EP-00011-A da Petrobrás, 2011) e Requisitos mínimos de viscosidade aparente para fluidos de perfuração base óleo (EP-1EP-00023-A, 2011), respectivamente apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Norma EP-1EP-00011-A, Petrobrás, 2011 e Norma EP-1EP-00023-A, Petrobrás, 2011

CARACTERÍSTICAS	ARGILA ATIVADA	
	MÍNIMO	MÁXIMO
VISCOSIDADE APARENTE cP	15,0	
VISCOSIDADE APARENTE cP	4,0	
RETIDO NA PENEIRA ABNT 75µm, % em peso		4,0
UMIDADE %		14,0
Ph		10,0
FILTRADO API, mL		18,0
FLUIDOS BASE ÓLEO (Norma EP-1EP-00023-A, 2011)		
MASSA DO PRODUTO (g/420mL de lama-base)	Viscosidade Aparente (cP) mínima	
2,4	6,0	
6,0	8,0	
9,6	11,0	
13,2	16,0	

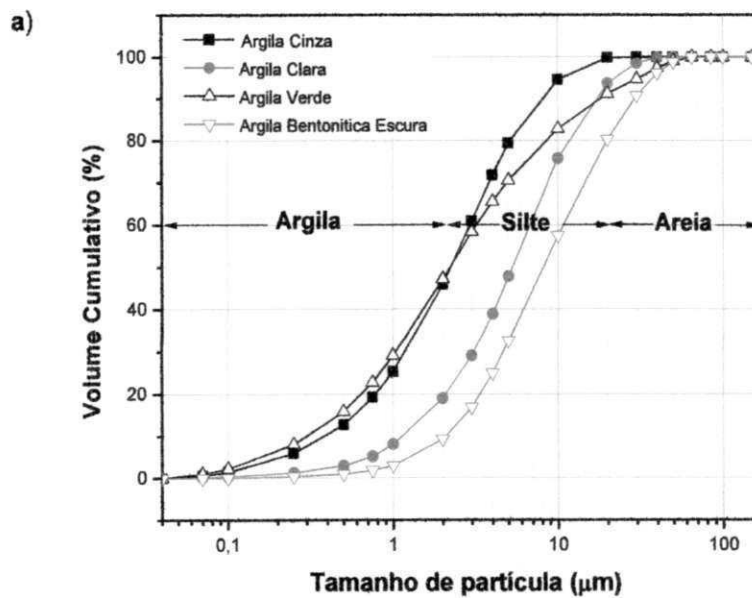
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios de caracterização das argilas bentoníticas naturais e organofilizadas utilizando os tensoativos não iônicos, como também o estudo das propriedades reológicas para fluidos base água e base óleo a partir das dispersões obtidas.

5.1 Caracterização das argilas naturais Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura

5.1.1 Análise granulométrica por difração de laser (AG)

A Figura 12 (a) e (b) e as Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados das análises granulométricas das argilas: Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura, respectivamente.



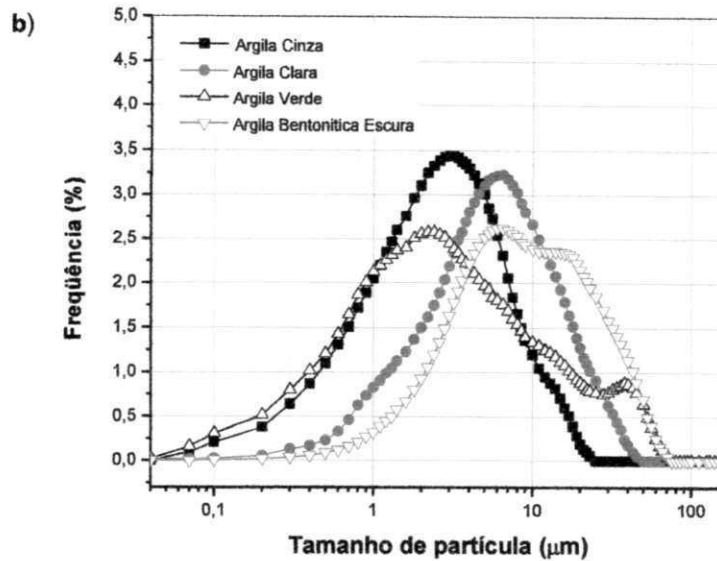


Figura 12: Composição granulométrica das argilas: volume acumulado (a), histograma (b).

Tabela 2: Frações da composição granulométrica das argilas estudadas.

Argilas	Argila (%) ($x < 2\mu\text{m}$)	Silte (%) ($2\mu\text{m} < x < 20\mu\text{m}$)	Areia (%) ($x > 20\mu\text{m}$)
Cinza	45,88	53,97	0,15
Clara	19,03	74,68	6,29
Verde	47,23	43,99	8,78
Bentonítica Escura	9,26	71,03	19,71

Tabela 3: Distribuição de tamanhos de partículas das argilas estudadas.

Argilas	Diâmetro Médio (µm)	Diâmetro 10% (µm)	Diâmetro 50% (µm)
Cinza	3,29	0,40	2,24
Clara	7,35	1,16	5,26
Verde	6,27	0,31	2,21
Bentonítica Escura	12,25	2,10	8,03

Analisando a Figura 12 e observando as Tabelas 2 e 3, verifica-se que as argilas apresentaram uma curva de distribuição de partículas monomodal (Argilas Cinza e Clara) e bimodal (Argilas Verde e Bentonítica Escura), onde é possível observar uma concentração de partículas entre 2 e 9 µm, sendo obtido um diâmetro médio de partículas menor de 3,29 µm para a Argila Cinza e maior de 12,25 µm para a Bentonítica Escura. Também foi possível observar um elevado percentual de volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2,0 µm equivalente a 47,23% para a Argila Verde (correspondente à fração argila) e de apenas 9,26% para a Argila Bentonítica Escura. Para o volume acumulado de silte (diâmetro

de partículas superior a 2µm e menor do que 20µm) as argilas Clara e Bentonítica escura foram superiores a 71,0% e os menores para as argilas Verde (43,99%) e Cinza (53,97%).

Comparando os resultados de distribuição de tamanho de partículas das argilas bentoníticas Chocolate de Boa Vista, PB (FERREIRA, 2009), com a argila Clara de Pedra Lavrada, verifica-se que os resultados apresentados são similares, evidenciando assim que, provavelmente esta amostra terá características físicas semelhantes às esmectíticas de Boa Vista, PB.

Teores elevados de silte nas argilas estudadas podem ser explicados devido ao fato das argilas terem sido pulverizadas para a AG, podendo dentro do teor de silte haver também materiais acessórios reduzidos a granulometrias menores ou ainda aglomerados de argila que foram quantificadas juntamente com os teores de silte, mascarando os resultados. Nesse caso, a quantificação da granulometria das argilas poderia ser feita através da hidratação, posteriormente passando por peneiras de diferentes aberturas para que o ensaio fosse realizado com a dispersão que atravessasse a peneira ABNT nº200 (0,074mm), sendo certificado com isso a existência de boa quantidade de argila.

5.1.2 Composição química por fluorescência de raios X (EDX)

A Tabela 4 apresenta as composições químicas das amostras estudadas neste trabalho.

Tabela 4 - Composições químicas das amostras estudadas.

Óxidos	Argila Cinza	Argila Clara	Argila Verde	Argila Bentonítica Escura
SiO ₂	47,8	53,2	48,8	49,8
Al ₂ O ₃	30,4	29,1	27,6	30,6
Fe ₂ O ₃	6,7	3,1	7,7	4,3
MgO	1,8	2,2	2,1	2,2
CaO	0,1	0,4	0,0	0,4
K ₂ O	0,5	0,4	1,9	0,4
TiO ₂	1,2	1,0	0,9	1,0
Outros	0,5	0,3	0,6	0,1
PF*	10,95	10,21	10,47	11,16

*PF – Perda ao fogo

Analisando os resultados da Tabela 4, verificou-se que as argilas apresentaram elevados teores de SiO₂ (> 47%) e Al₂O₃ (> 27%), pode ser observada essa presença significativa em todas as argilas por estes serem os principais componentes dos minerais de

argilas em estudo, além do fato de se tratar de argilas com elevados teores de caulinita, observado nos resultados de DRX. A presença do Fe, Mg e outros pode ser decorrente de substituições isomórficas que ocorrem (BERTAGNOLLI e SILVA, 2012). Para o teor de Fe_2O_3 observou-se que as Argilas Cinza e Verde apresentaram teores de 6,7 e 7,7% em relação às demais, com teores inferiores a 5,0%. Os teores de ferro em torno de 7,0% são típicos das argilas do Município de Boa Vista – PB (FERREIRA, 2009; BERTAGNOLLI e SILVA, 2012). Kahr e Madsen (1995), afirmam que a remoção dos óxidos de Fe promove diminuição na CTC de argilominerais. Estes teores são provenientes do reticulado dos argilominerais do grupo da esmectita, que contém cerca de 4,0 a 6,0% de Fe_2O_3 (SOUZA SANTOS, 1992). Os valores de K_2O e o TiO_2 apresentaram-se relativamente baixos, inferiores a 2%. Comparando os valores determinados, verificou-se que as argilas possuem composição química típica das argilas bentoníticas (FERREIRA, 2009; SOUZA SANTOS, 1992).

5.1.3 Difração de raios X (DRX)

A Figura 13 apresenta os resultados de DRX das argilas estudadas.

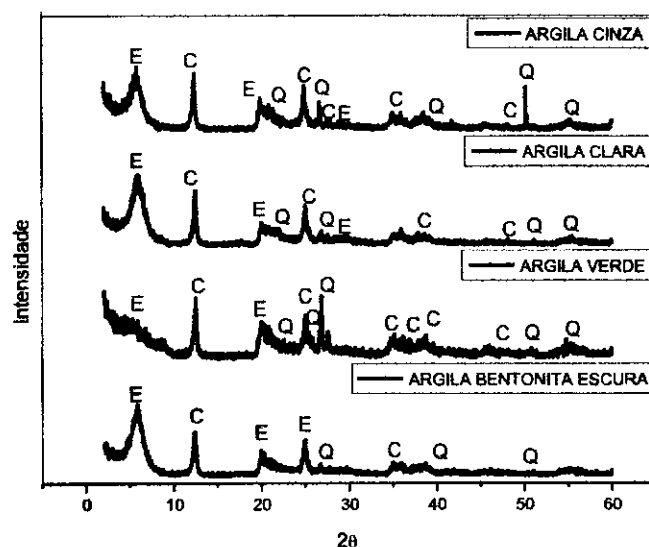


Figura 13 - Difração de raios X das argilas estudadas.

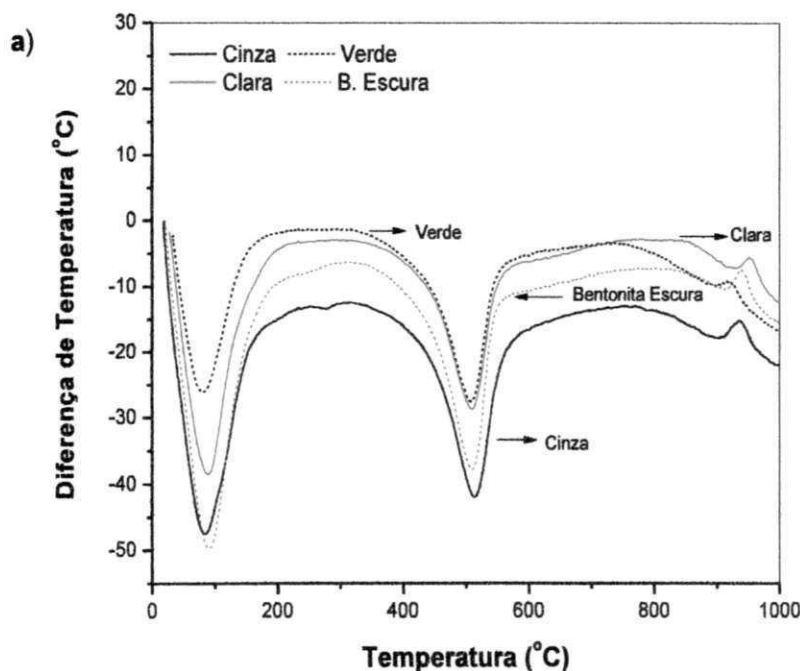
Analisando a Figura 13 observa-se que as amostras apresentam as seguintes fases mineralógicas: esmectita, caracterizado por 15,201Å, 4,48Å e 3,050Å; caulinita, caracterizada pelas distâncias interplanares de 7,15Å, 3,566Å, 3,365Å, 2,553Å, 2,331Å e

1,892Å e quartzo, caracterizado por 4,26Å, 3,34Å, 2,166Å, 1,817Å e 1,672Å (SOUZA SANTOS, 1992). De forma aproximada pode-se afirmar que o argilomineral caulinita apresenta-se em elevada quantidade. No caso da amostra de Argila Bentonítica Escura o teor de caulinita é um pouco menor o que poderá favorecer o seu comportamento reológico.

As argilas bentoníticas do Município de Cubati, PB (MENEZES *et. al.*, 2009; BATISTA *et. al.*, 2009) apresentam as fases mineralógicas: esmectita, caulinita e quartzo, sendo similares as argilas do município de Pedra Lavrada. De maneira geral verificou-se que as Argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura apresentaram difratogramas típicos das argilas bentoníticas com teores elevados de caulinita (SOUZA SANTOS, 1992; FERREIRA, 2009).

5.1.4 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA e TG)

A Figura 14 apresenta as curvas termogravimétricas e termodiferenciais das argilas estudadas neste trabalho.



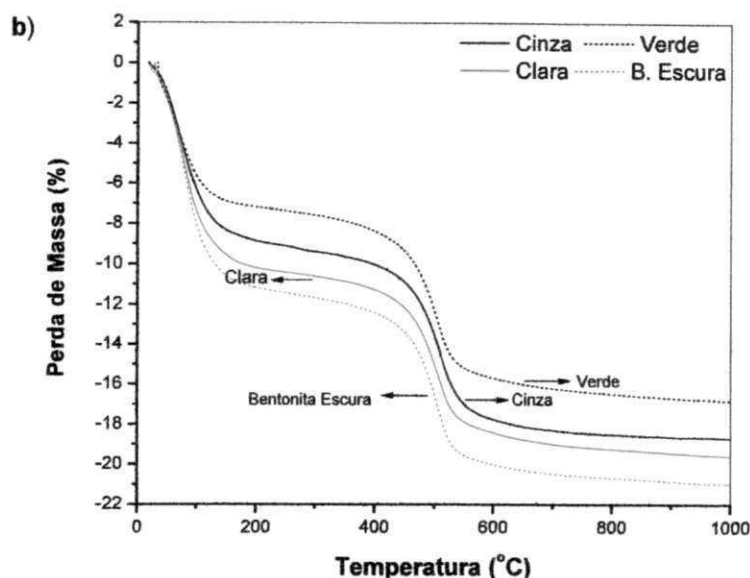


Figura 14: Termogramas das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura, a) DTA, b) TG.

As argilas naturais foram secas a temperatura de aproximadamente 60°C e em seguida levadas para realização do ensaio de DTA e TG. Analisando a curva de DTA das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura (Figura 14a), foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico em torno de 100°C, caracterizando a presença de água livre e adsorvida; pico exotérmico entre 100°C e 510°C, correspondente à combustão de matéria orgânica; pico endotérmico em torno de 510°C caracterizando a presença de hidroxilas da folha octaédrica, pico endotérmico com máximo em 900°C característica da destruição do retículo cristalino e pico exotérmico com máximo em 940°C característica da nucleação de mulita (pelo elevado teor de caulinita como foi verificado nos difratogramas de raios X) com liberação de quartzo β a partir da estrutura amorfa criada anteriormente.

Analisando as curvas de TG das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura (Figura 14b), observamos que a perda total de massa foi de 17,11%, 18,66%, 16,83% e 20,96%, correspondente às perdas de água, de matéria orgânica e de hidroxila.

Comparando os resultados dos termogramas com os valores encontrados por Menezes *et. al.* (2009) e Batista *et. al.* (2009), para as argilas de Cubati – PB, observa-se que são similares, evidenciando um comportamento típico das argilas bentoníticas.

5.1.5 Capacidade de troca de cátions (CTC) e Área específica (AE).

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados de capacidade de troca de cátions e área específica das argilas em estudo, determinadas através do método de azul de metileno.

Tabela 5: Capacidade de troca de cátions (CTC) e área específica (AE) das amostras estudadas.

Argilas	Capacidade de troca de cátions (meq/100g)	Área específica (m ² /g)
Argila Cinza	56	437,04
Argila Clara	60	468,26
Argila Verde	64	499,47
Argila Bentonítica Escura	64	499,47

Analisando conjuntamente os valores de CTC contidos da Tabela 5, verifica-se que as argilas apresentaram valores de CTC similares, com exceção da amostra cinza, porém dentro dos valores típicos de argilas não sódicas (SOUZA SANTOS, 1992; AMORIM, 2003; CAMPOS, 2007). Segundo Souza Santos, 1992, a faixa dos argilominerais do grupo das esmectitas é 80 a 150meq/100g, esse valor varia de acordo com sua localização, composição, dentre outros, sendo assim, provavelmente as argilas de Pedra Lavrada apresentam valores inferiores devido ao elevado teor de caulinita presente. Segundo Dixon, 1989, a caulinita, em termos quantitativos, é o principal componente da fração argila da maioria dos solos tropicais e subtropicais, correlacionando-se positivamente com sua CTC. Os valores de CTC das argilas de Pedra Lavrada, PB (56 a 64 meq/100g) são semelhantes aos da argila Chocolate do Município de Boa Vista, PB (FERREIRA, 2009; FERREIRA et. al, 2013).

Analisando conjuntamente os valores de AE contidos na Tabela 5, observa-se uma variação entre 437m²/g (argila Cinza) a 499m²/g (argila Verde e Bentonítica Escura). Ferreira (2009) estudou as argilas esmectíticas do Município de Boa Vista, PB, e comparando seus resultados observa-se semelhança nos valores de AE, principalmente da argila Chocolate de Boa Vista, PB, com a argila Cinza de Pedra Lavrada, PB, cujos valores são de 437m²/g. Podemos observar que todos os valores apresentaram-se dentro dos valores típicos de argilas montmoriloníticas (SOUZA SANTOS, 1992; AMORIM, 2003; CAMPOS, 2007). Os valores de AE confirmam os valores obtidos no ensaio de CTC, onde a maior CTC representa uma maior AE.

5.2 PARTE I: Ensaio de viscosificante para fluidos base água na exploração e produção de petróleo (EP-1EP-00011-A da Petrobrás, 2011)

A Tabela 6 a seguir, apresenta propriedades reológicas de viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP), pH, volume de filtrado, grau de finura e umidade das argilas em estudo.

Tabela 6: Resultados de viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP), volume de filtrado, grau de finura e umidade das argilas estudadas.

AMOSTRAS	Na ₂ CO ₃ meq/100g	VA (cP)	VP (cP)	pH	Filtrado (mL)	Resíduo (n°200)	Umidade %
Argila Cinza	75	7,0	3,0	10,4	39,2	0	4,7
	100	6,0	2,0	10,4	45,6	0	4,7
	125	6,0	3,0	10,6	48,7	0	4,7
	150	6,0	4,0	10,5	51,5	0	4,7
Argila Clara	75	5,5	2,0	10,2	32,3	0	4,0
	100	3,0	2,0	10,4	31,2	0	4,0
	125	6,0	2,0	10,4	32,6	0	4,0
	150	6,0	2,0	10,4	35,7	0	4,0
Argila Verde	75	1,5	1,0	10,6	39,5	0	6,7
	100	0,5	0,0	10,6	52,3	0	6,7
	125	1,0	1,0	10,6	51,2	0	6,7
	150	1,5	1,0	10,5	58,6	0	6,7
Argila Bentonítica Escura	75	23,0	2,0	9,80	35,7	0	7,3
	100	22,0	1,0	10,2	38,3	0	7,3
	125	17,0	2,0	10,2	38,6	0	7,3
	150	19,5	2,0	10,5	41,5	0	7,3

Analisando os valores da Tabela 6, verifica-se inicialmente que as argilas em estudo não atingiram os valores especificados na norma da Petrobrás (EP-1EP-00011-A, 2011) no que se refere ao conjunto de resultados. Porém o melhor resultado encontrado foi para a Bentonítica Escura, cujos valores de viscosidade aparente (VA) enquadrados na norma acima foram de 23cP, 22cP e 19,5cP nos teores de 75, 100 e 150meq/100g de argilas seca; verifica-se então que os valores de VA foram superiores ao mínimo especificado que é de 15,0cP. O mesmo não pode ser afirmado para os valores de viscosidade plástica, que segundo a mesma norma é de no mínimo 4,0cP e os valores encontrados foram inferiores. Para o valor de pH, os valores encontram-se em torno da norma em estudo, que é no máximo 10,0. Os resultados de volume de filtrado foram muito superiores a 18,0mL que é especificado pela norma da Petrobrás. O teor de resíduo em peneira ABNT N° 200(0,074mm) foram inferiores as especificações que não deve ser maior que 4,0%. Os

teores de umidade das argilas se encontraram de acordo com as especificações que não devem ultrapassar 14,0%, porém a umidade foi muito baixa e influencia nos resultados de viscosidade e volume de filtrado; a umidade ideal é entre 11 e 13%. Em uma análise conjunta dos resultados acima apresentados verifica-se que as argilas em estudo podem ter suas propriedades reológicas melhoradas significativamente se forem estudadas com a adição de aditivos. Segundo estudo feito por Amorim (2003), resultados animadores comprovaram que, com a adição de aditivos industriais existem prováveis respostas sobre o estado floculado-gel das dispersões de argilas, como: elevação da viscosidade aparente, plástica, redução do volume do filtrado, estabilização do pH e umidade podem ser conseguidas a modo de se alcançar os requisitos estabelecidos pela norma.

Tonnesen et. al., 2012, ao estudar argilas provenientes também da região de Pedra Lavrada, PB, alcançou resultados semelhantes, afirmando que esse fato pode ser atribuído a presença de quartzo nas argilas, porém a elevada quantidade de caulinita nas argilas também é um fator que influencia nas propriedades reológicas dos fluidos base água; segundo o autor, cabe ressaltar que os resultados obtidos nesse estudo não podem ser generalizados para todo o depósito em estudo, para isso seria necessário um mapeamento geológico da região para que pudesse analisar as variações que ocorrem nas camadas ao longo do perfil geológico, fator observado também por Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009, onde afirma que em um depósito de argila, a natureza da mistura de minerais e a composição dos minerais argilosos individuais podem variar radicalmente em uma extensão de poucos centímetros, conseqüentemente, qualquer depósito pode conter muitos tipos de argila sutilmente diferentes. Resultados de análises químicas e mineralógicas de amostras de argilas realizadas em laboratórios diferentes podem não ser sempre comparáveis porque elas podem não conter misturas idênticas de argilominerais. Tal confusão dificulta a determinação das características desse importante grupo de materiais.

5.3 Caracterização das argilas organofílicas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura e dos tensoativos não iônicos TA20 e TA50.

5.3.1 Difração de raios X (DRX)

Na Figura 15, estão apresentados os difratogramas de raios X da argila Cinza natural e com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,0% em (b).

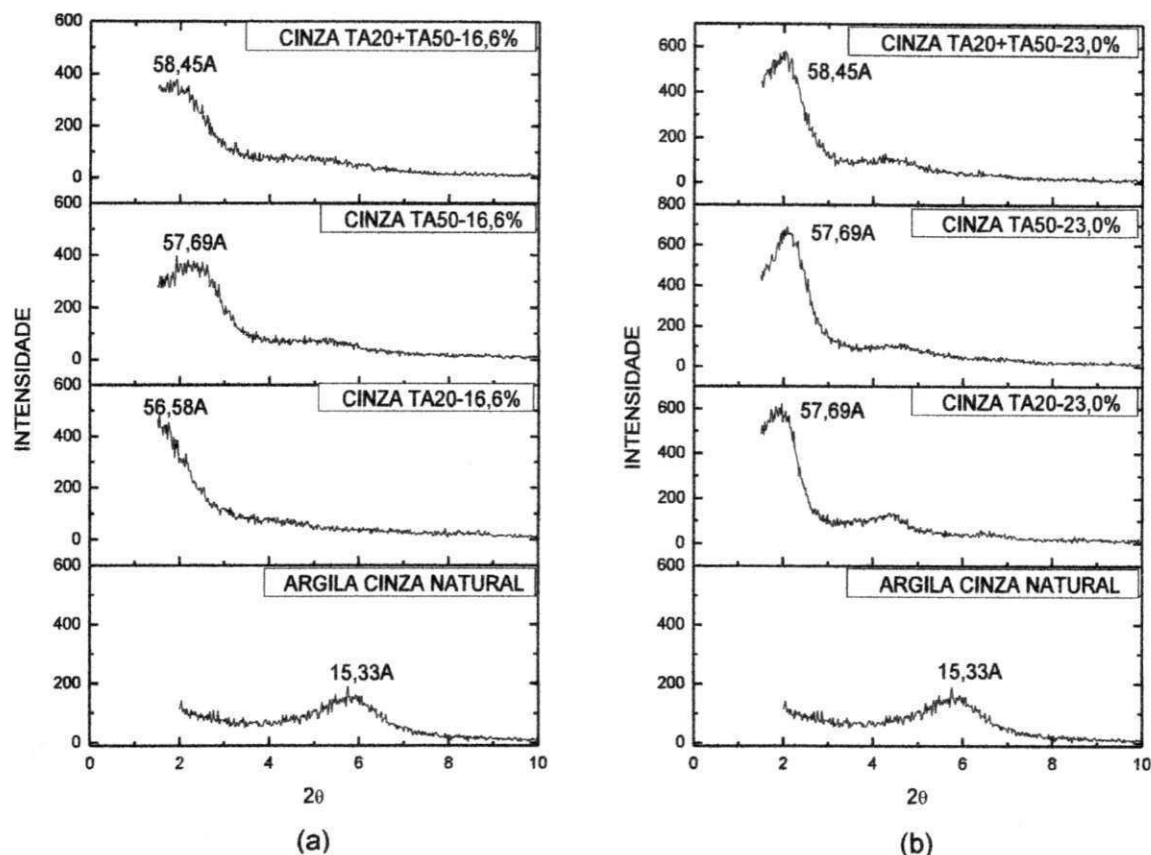


Figura 15: Difração de raios X da argila Cinza natural e com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,0% em (b).

Analisando os difratogramas da Figura 15 (a) e (b), observou-se que a distância interplanar basal da argila Cinza natural foi de 15,33Å. Para a argila incorporada com os tensoativos utilizados e suas misturas, os valores das distâncias interplanares basais aumentaram, sendo o valor máximo de (58,45Å) para a argila com os tensoativos TA20+TA50 tanto a 16,6% em (a) como a 23,0% em (b); mostrando-se em todos os casos, eficácia no processo de intercalação dos tensoativos mencionados na argila, aumentando de forma notável a distância interplanar basal.

Na Figura 16, estão apresentados os difratogramas de raios X da argila Clara natural e com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,0% em (b).

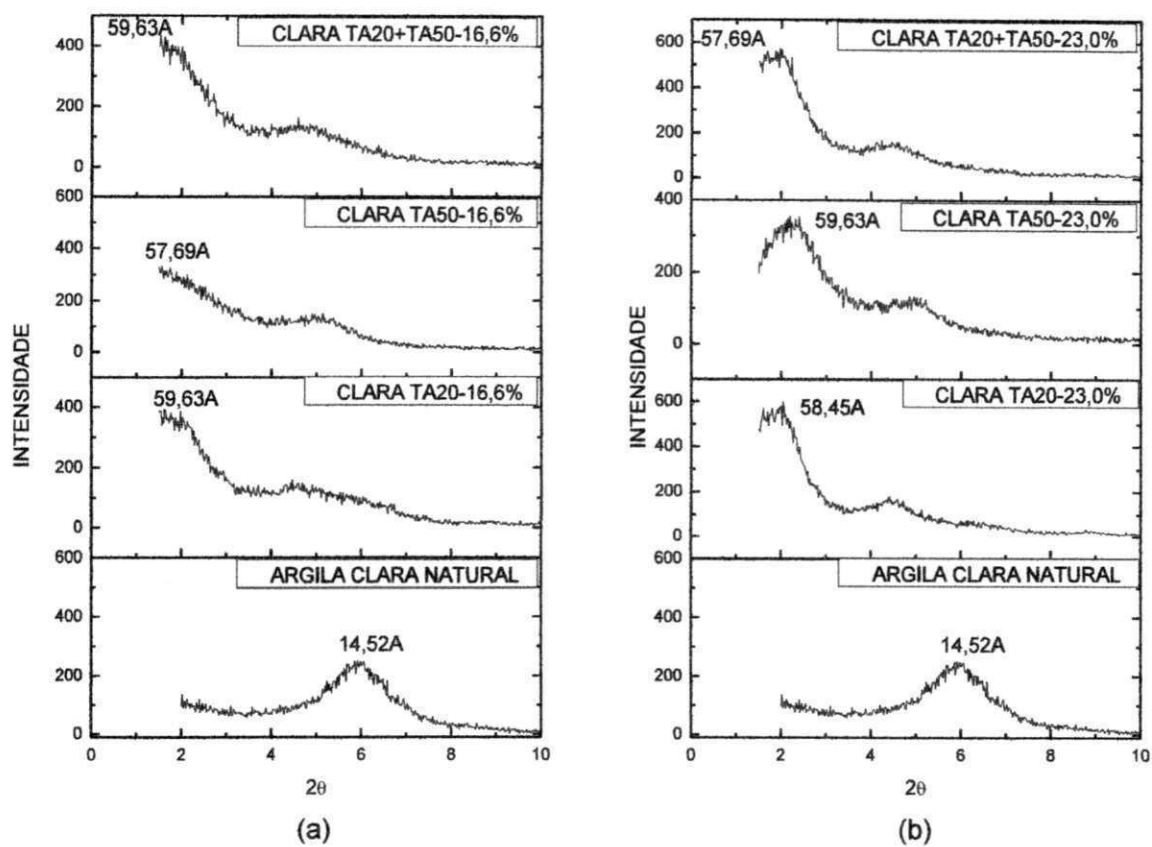


Figura 16: Difração de raios X da argila Clara natural e com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,0% em (b).

Analisando os difratogramas da Figura 16 (a) e (b), observou-se que a distância interplanar basal da argila Clara natural foi de (14,52Å). Para a argila incorporada com os tensoativos utilizados e suas misturas, os valores das distâncias interplanares basais aumentaram, sendo o valor máximo de (59,63Å) para a argila com os tensoativos TA20 e TA20+TA50 a 16,6% em (a), como também para a argila com o tensoativo TA50 a 23,0% em (b); mostrando-se em todos os casos, eficácia no processo de intercalação dos tensoativos mencionados na argila, aumentando de forma notável à distância interplanar basal.

Na Figura 17, estão apresentados os difratogramas de raios X da argila Verde natural e com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,0% em (b).

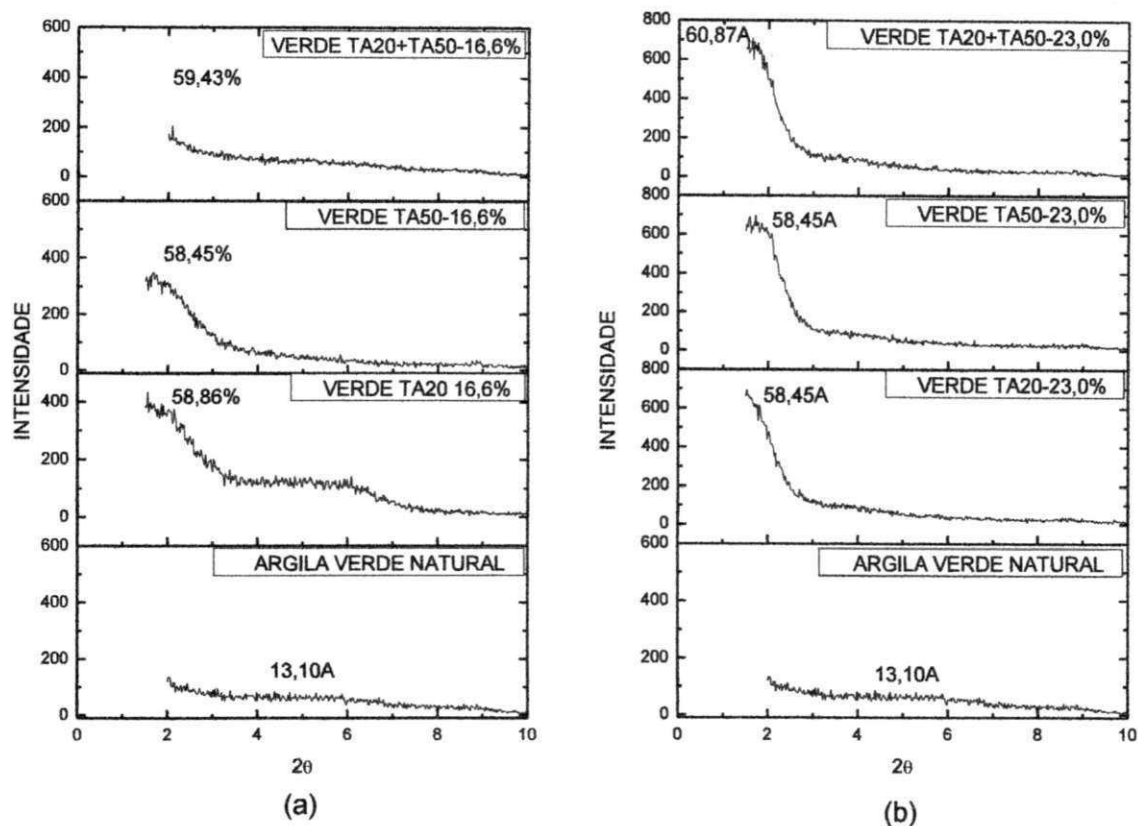


Figura 17: Difração de raios X da argila Verde natural e com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,0% em (b).

Analisando os difratogramas da Figura 17 (a) e (b), observou-se que a distância interplanar basal da argila Verde natural foi de (13,10Å). Para a argila incorporada com os tensoativos utilizados e suas misturas, os valores das distâncias interplanares basais aumentaram, sendo o valor máximo de (59,43Å) para a argila com os tensoativos TA20+TA50 a 16,6% em (a), e de (60,87Å) para a argila com os tensoativos TA20+TA50 a 23,0% em (b); mostrando-se em todos os casos, eficácia no processo de intercalação dos tensoativos mencionados na argila, aumentando de forma notável à distância interplanar basal.

Na Figura 18, estão apresentados os difratogramas de raios X da argila Bentonítica Escura natural e com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,0% em (b).

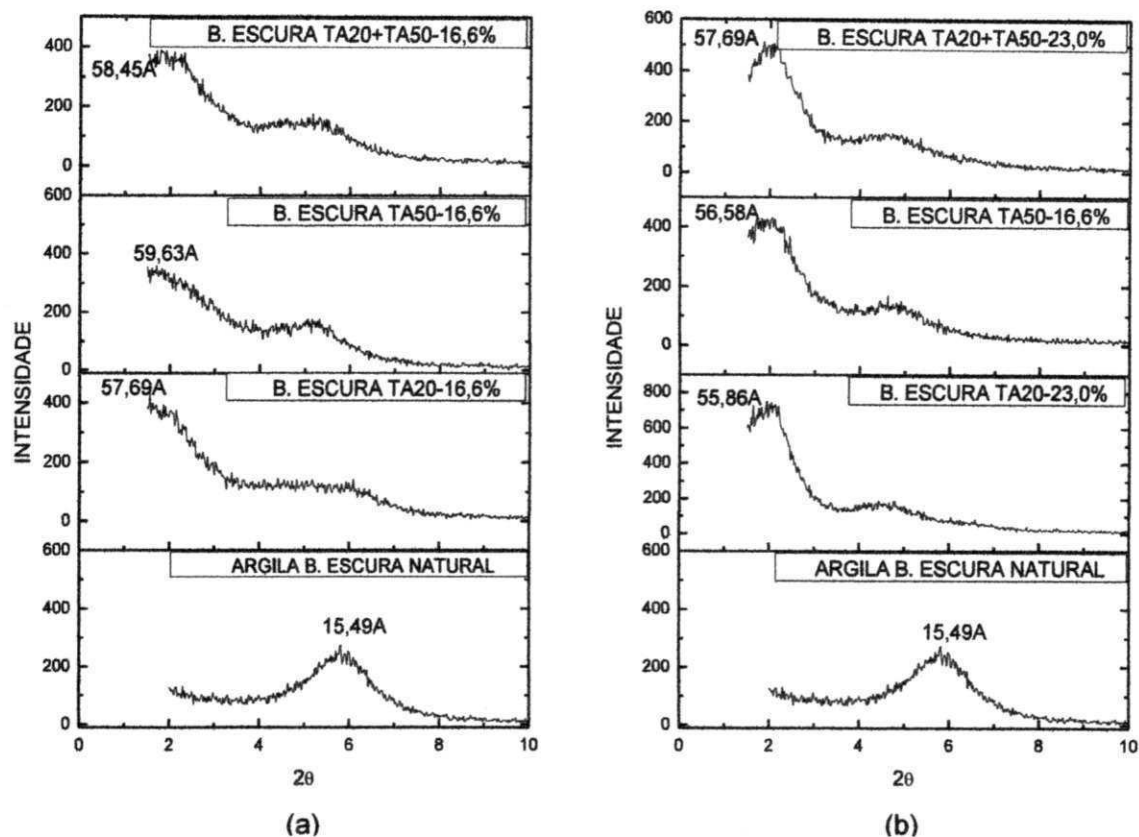


Figura 18: Difração de raios X da argila Bentonítica Escura natural e com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,0% em (b).

Analisando os difratogramas da Figura 19 (a) e (b), observou-se que a distância interplanar basal da argila Bentonítica Escura natural foi de (15,49Å). Para a argila incorporada com os tensoativos utilizados e suas misturas, os valores das distâncias interplanares basais aumentaram, sendo o valor máximo de (59,63Å) para a argila com o tensoativo TA50 a 16,6% em (a), e de (57,69Å) para a argila com o tensoativo TA20+TA50 a 23,0% em (b); mostrando-se em todos os casos, eficácia no processo de intercalação dos tensoativos mencionados na argila, aumentando de forma notável à distância interplanar basal.

Fazendo-se então uma análise conjunta dos resultados de DRX das Figuras 15 a 18, observa-se que as argilas naturais apresentam um pico de espalhamento da reflexão basal no ângulo 2θ em torno de 6° , equivalente a uma distância d_{001} entre as placas de argila igual a 14,71Å, correspondente a 1,47nm, segundo Zaghouane-boudiaf e Boutahala (2011)

este valor indica que algumas moléculas de água foram adsorvidos no espaço entre camadas. As incorporações de 16,6% e 23,0% em massa de tensoativo promoveram o deslocamento deste pico para ângulos menores, em torno de 2°, equivalentes a uma distância d_{001} entre as placas de argila que varia entre 50-60Å, indicando um considerável aumento da distância de separação entre as placas inorgânicas e demonstrando eficácia na ocorrência de intercalação nas galerias da argila, comportamento semelhante é encontrado em Sousa e *et. al.*, 2011 e Silva *et. al.*, 2012. Esse considerável aumento na distância interplanar basal pode ser explicado com base na fórmula química dos tensoativos não iônicos, principalmente o TA20 que por possuir fórmula química menor, tende a apresentar melhores resultados na incorporação com a argila, uma vez que uma menor cadeia melhora a difusividade do tensoativo na argila; também não possuem cargas em suas moléculas, ligando-se a esta através de pontes de hidrogênio que podem ser consideradas a principal força motriz para a adsorção dos tensoativos não iônicos, tendo suas propriedades pouco afetadas pelo pH do meio, comportamentos mencionados também nos estudos de Ultracki, 2004 e Shen, 2001.

Um segundo pequeno pico que é evidenciado em algumas amostras, indica que algumas camadas são mais facilmente intercaladas com o tensoativo e que outras, por outro lado, são mais difíceis de serem intercaladas gerando, assim, espaçamentos basais diferentes (ZHOU *et al.*, 2007); essa parte de argila não incorporada pelo tensoativo provavelmente está relacionada a possíveis aglomerados de argila presentes nos altos teores de silte observado na AG, porém essa afirmação ainda será estudada e confirmada. O aparecimento de vários espaçamentos basais durante a intercalação do tensoativo não iônicos parece estar associado à distribuição heterogênea de cargas na camada, então, a heterogeneidade de cargas nas camadas aparenta conduzir à formação de vários espaçamentos basais. Também é conhecido que os surfactantes (tensoativos) adsorvidos nas camadas de silicatos são diretamente influenciados pela distribuição heterogênea de cargas nessas camadas, desta forma, o aparecimento de vários espaçamentos basais durante a intercalação do tensoativo não iônicos parece estar associado à distribuição heterogênea de cargas na camada (LEE, 2002, LAGALY, 1984 e DÉKANY, 1988). Sousa (2010) cita que as argilas ao serem secas abaixo de 6% de umidade, a sua estrutura fica cristalina, perdendo a capacidade de se hidratar novamente, de interagir com o meio dispersante e, portanto de serem intercaladas pelo tensoativo, formando um segundo pico com espaçamento basal baixo.

5.3.2 Caracterização dos tensoativos não iônicos por análise termogravimétrica (TG)

As Figuras 19(a) e 19(b) apresentam as curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas dos tensoativos não iônicos TA20 e TA50.

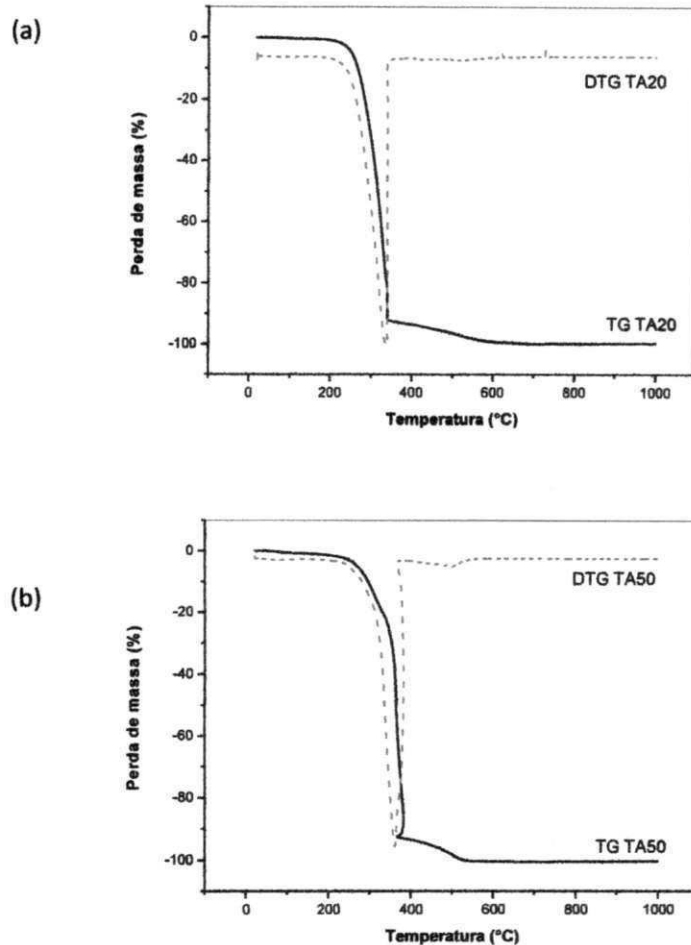


Figura 19: Curvas TG e Dr TG dos tensoativos não iônicos TA20 (a) e TA50 (b).

Analisando as Figuras 19(a) e 19(b), correspondentes à perda de massa dos tensoativos através das curvas de TG, observa-se que entre 30°C e 180°C ocorre a perda de solvente, provavelmente álcool etoxilado, entre 200°C e 400°C ocorre a decomposição da estrutura orgânica, com perda total de massa de 100%.

Os resultados de TG indicam as prováveis temperaturas de volatilização de líquidos e de decomposição dos sais em estudo, onde a ruptura dos componentes orgânicos dos tensoativos começa em torno de 180°C e sua degradação significativa ocorre acima dessa faixa de temperatura. Como consequência, permite conhecer as possíveis adequações dos

sais às temperaturas de uso dos fluidos de perfuração (CERVANTES-UC et. al., 2007; SOUSA, 2010).

5.3.3 Análises Termogravimétricas (TG)

Nas Figuras de 20 a 23, estão apresentados os resultados de TG das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura, respectivamente, natural e com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% e a 23,0% em (b). Na Tabela 8, estão apresentados os valores da perda de massa (%) e % tensoativo incorporado das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura naturais e organofílicas com TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% e a 23,0% baseados na TG.

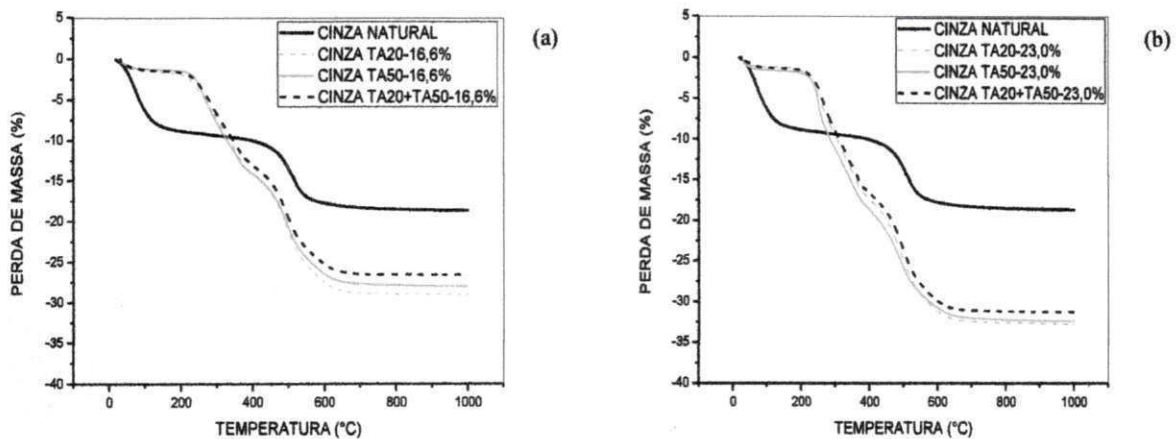


Figura 20: Termogramas da argila Cinza natural e organofilizada com TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,3% (b).

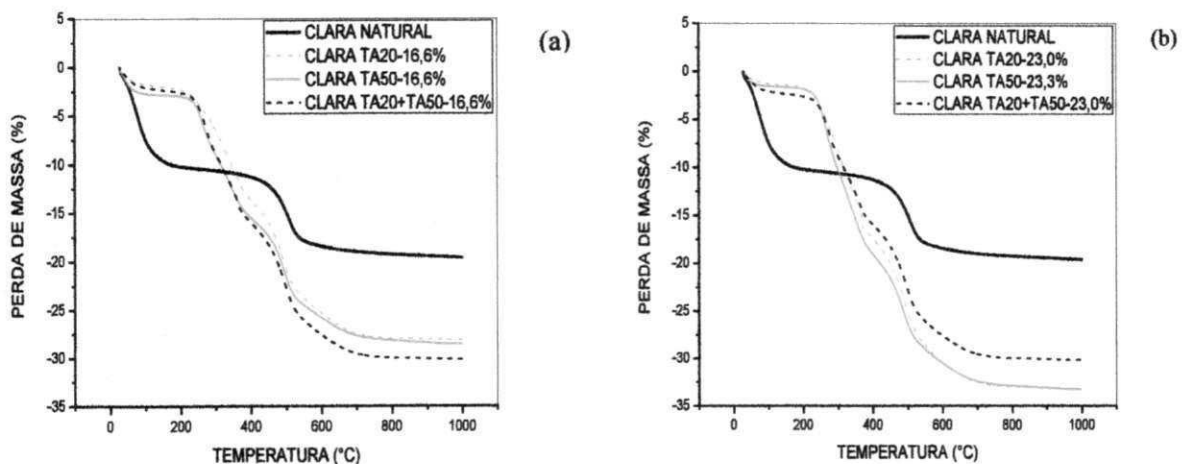
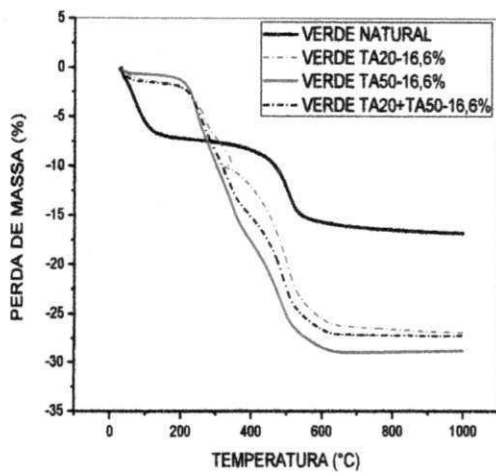
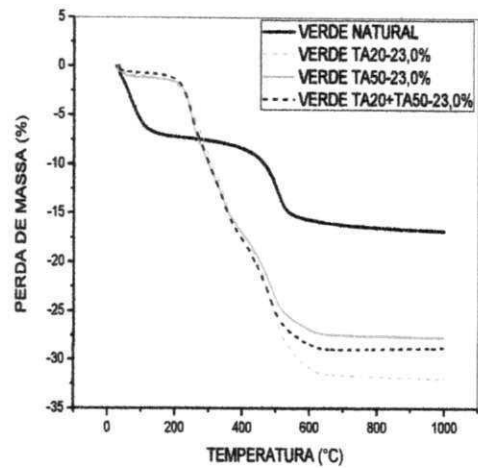


Figura 21: Termogramas da argila Clara natural e organofilizada com TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,3% (b).

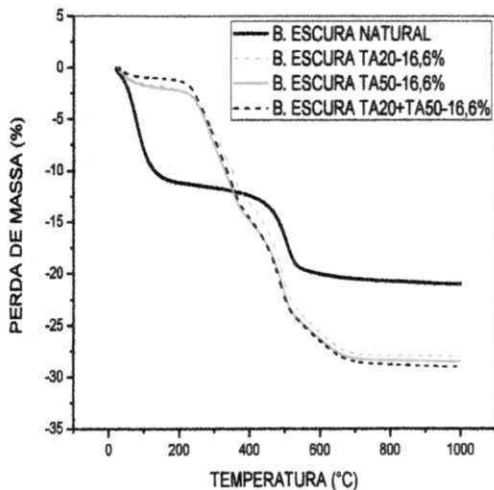


(a)

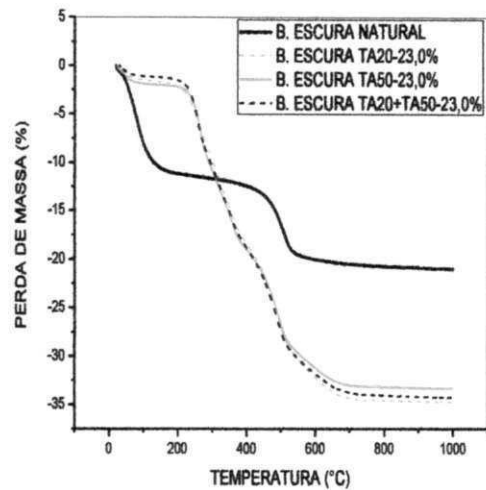


(b)

Figura 22: Termogramas da argila Verde natural e organofilizada com TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,3% (b).



(a)



(b)

Figura 23: Termogramas da argila Bentonítica Escura natural e organofilizada com TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% em (a) e a 23,3% (b).

Tabela 7: % tensoativo incorporado das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura naturais e organofílicas.

Argila	Tensoativo	Teor (%)	% Tensoativo incorporado	Erro %
CINZA	Nenhum	0	-	-
	TA20	16,6	18,60	12,06
	TA20	23,0	23,35	1,55
	TA50	16,6	17,81	7,33
	TA50	23,0	22,70	-1,26
	TA20+TA50	16,6	16,30	-1,81
	TA20+TA50	23,0	21,78	-5,27

CLARA	Nenhum	0	-	-
	TA20	16,6	17,97	8,31
	TA20	23,0	24,26	5,51
	TA50	16,6	17,85	7,57
	TA50	23,0	24,23	5,38
	TA20+TA50	16,6	19,86	19,66
VERDE	TA20+TA50	23,0	24,29	5,57
	Nenhum	0	-	-
	TA20	16,6	16,85	1,53
	TA20	23,0	22,8	-0,69
	TA50	16,6	17,88	3,63
	TA50	23,0	18,58	-19,19
BENTONÍTICA ESCURA	TA20+TA50	16,6	17,17	3,44
	TA20+TA50	23,0	20,00	-13,05
	Nenhum	0	-	-
	TA20	16,6	17,22	3,77
	TA20	23,0	24,83	7,99
	TA50	16,6	17,61	6,10
	TA50	23,0	23,26	1,17
	TA20+TA50	16,6	18,86	13,62
	TA20+TA50	23,0	24,72	7,49

As Figuras de 20 a 23 apresentam os resultados de TG das argilas Cinza, Clara, Verde e B. Escura, respectivamente, e suas perdas de massas em função da temperatura no intervalo de 25-1000°C, tanto para as argilas naturais como as organicamente modificadas com TA20, TA50 e TA20+TA50 a 16,6% (a) e 23,0% (b); onde como mencionado anteriormente, observamos que a perda total de massa foi de 17,11%, 18,66%, 16,83% e 20,96%, respectivamente, correspondente às perdas de água, de matéria orgânica e de hidroxila.

Observa-se então que as argilas naturais apresentam uma etapa de decomposição correspondente à perda de água residual em torno de 8-10%, entre 25-200°C, por outro lado, as perdas de água das bentonitas modificadas organicamente, correspondem a aproximadamente 2%, ocorrendo na faixa 25-130°C. Estes resultados mostram que a perda de água para as argilas naturais é superior às apresentadas pelas bentonitas modificadas organicamente, indicando que o caráter hidrofílico das argilas organofílicas foi sensivelmente reduzido, observado também no estudo feito por Leite, Raposo e Silva, 2008. As argilas naturais contêm uma grande quantidade de água no espaço entre as camadas, devido à forte hidratação dos cátions intercalados dentro das camadas da argila. Essa quantidade de água é reduzida quando organofílicas, refletindo em uma hidratação mais fraca dos cátions orgânicos, sendo sucessivamente reduzida com a introdução do tensoativo (ZAGHOANE-BOUDIAF e BOUTAHALA, 2011).

Nas argilas organofílicas, observa-se que a decomposição ocorre em uma etapa, que, de acordo com Marras *et. al.*, 2007, indica que o tensoativo é adsorvido principalmente dentro dos espaços intercamadas. Tal como esperado, em comparação com a argila natural, as organofílicas exibiram uma temperatura inferior a desidroxilação, isto é, conversão de grupos silanóis em siloxanos com liberação de água que é comum em xerogéis de sílica, o que é atribuído à relativa menor quantidade de material inorgânico na argila organofílica (FRANKEN *et. al.*, 2002; SILVA *et. al.*, 2009).

Desta forma, verifica-se que as curvas de TG indicam as prováveis temperaturas de volatilização de líquidos e de decomposição dos sais em estudo, o que é importante conhecer para possíveis adequações dos sais às temperaturas de uso dos fluidos de perfuração (CERVANTES-UC *et. al.*, 2007).

Os gráficos em estudo poderiam indicar o aumento da estabilidade térmica de argilas organofílicas quando comparadas com argilas naturais se antes de se realizar a TG ambas tivessem sido secas adequadamente, de forma que após isso apenas seria considerado a estabilidade térmica das argilas modificadas organicamente, uma vez que a perda de massa é proporcional a água compreendida nas amostras (ZAGHOUANE-BOUDIAF e BOUTAHALA, 2011).

A tabela 7 apresenta as porcentagens de tensoativo incorporado das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura naturais e organofílicas, bem como as porcentagens de erros calculados sobre o processo, cujos resultados foram determinados através da TG de cada argila natural e organofílica. A tabela mostra que a quantidade de tensoativo colocada no processo de organofilização esta realmente presente nos teores indicados, com valores bem próximos aos incorporados nas argilas. Verifica-se ainda uma variação de tensoativo incorporado nas concentrações de 16,6% como a 23,0%, no entanto, uma maior porcentagem de tensoativo é incorporado com a introdução de 23,0% de tensoativo; uma pequena variação é também observado em Ferreira *et. al.*, 2013, confirmando eficiência do processo de organofilização, verificado também nos resultados de DRX. A porcentagem de erro presente na tabela indica a quantificação dos prováveis erros no processo de organofilização de diferentes naturezas.

Sousa (2010), em sua tese, concluiu que os tensoativos não iônicos no percentual de 30% (correspondente aos 23,0% no presente estudo) conduziram aos melhores resultados de inchamento e viscosidade aparente, pois nessa concentração se tem o maior percentual de tensoativo incorporado, viabilizando os demais processos. Ferreira (2009), em sua tese, observou que praticamente não há alteração da perda de massa quando da alteração do

tipo de argila e das condições de processamento, o desvio se apresentou sempre baixo, indicando que não houve influência de nenhuma variável de processo de teor de tensoativo incorporado, que permanece constante em todas as condições; verificando assim, a não influência de nenhuma variável de processamento no teor incorporado de tensoativo.

5.4 PARTE II: Inchamento das argilas organofílicas em diferentes bases orgânicas

Nas Figuras 24 a 27 estão apresentados os resultados do inchamento das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura, respectivamente, organofilizadas com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50, a 16,6% e a 23,0%, usando o diesel, o querosene, o varsol, o óleo de soja, o álcool etílico hidratado carburante e o álcool anidro comercial, como meios líquidos orgânicos dispersantes.

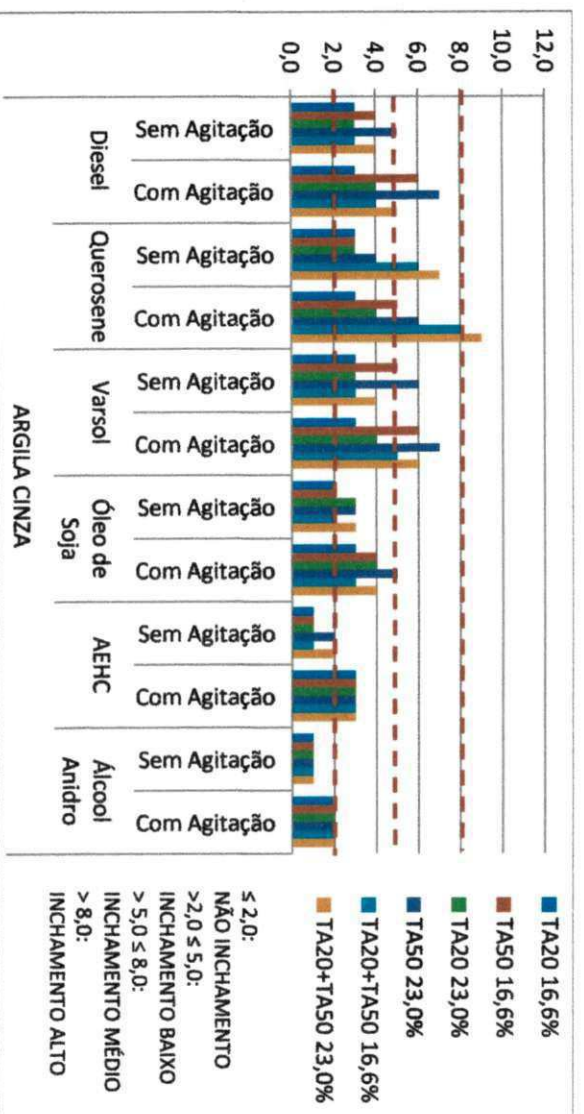


Figura 24: Inchamento da argila Cinza organofílica.

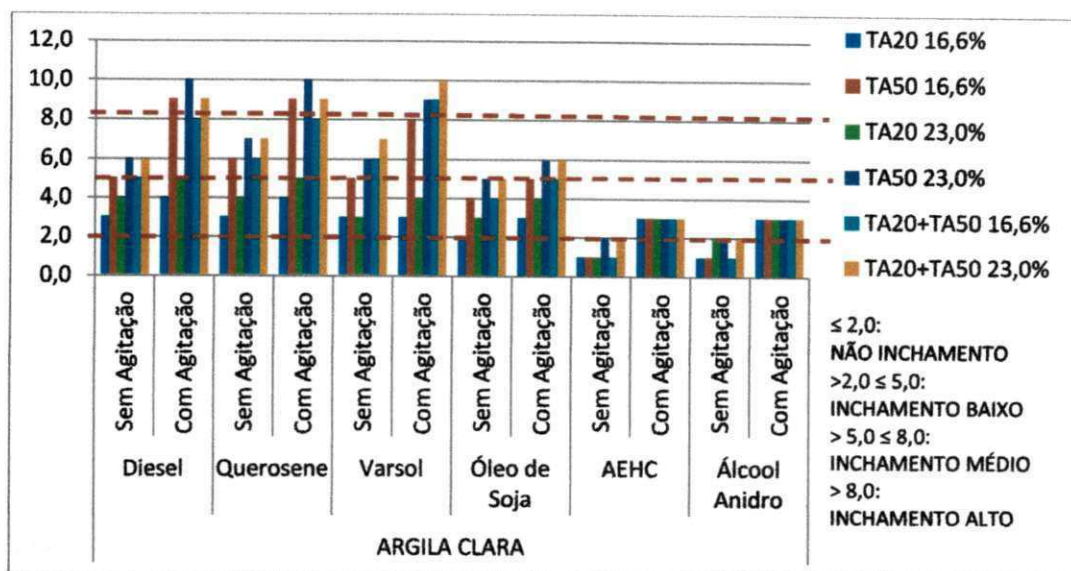


Figura 25: Inchamento da argila Clara organofílica.

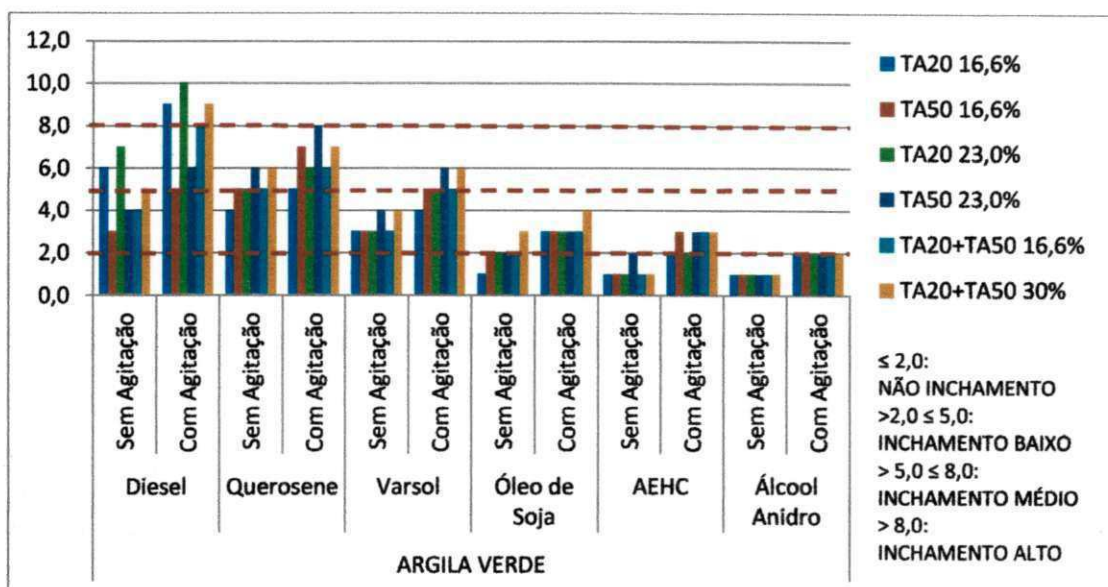


Figura 26: Inchamento da argila Verde organofílica.

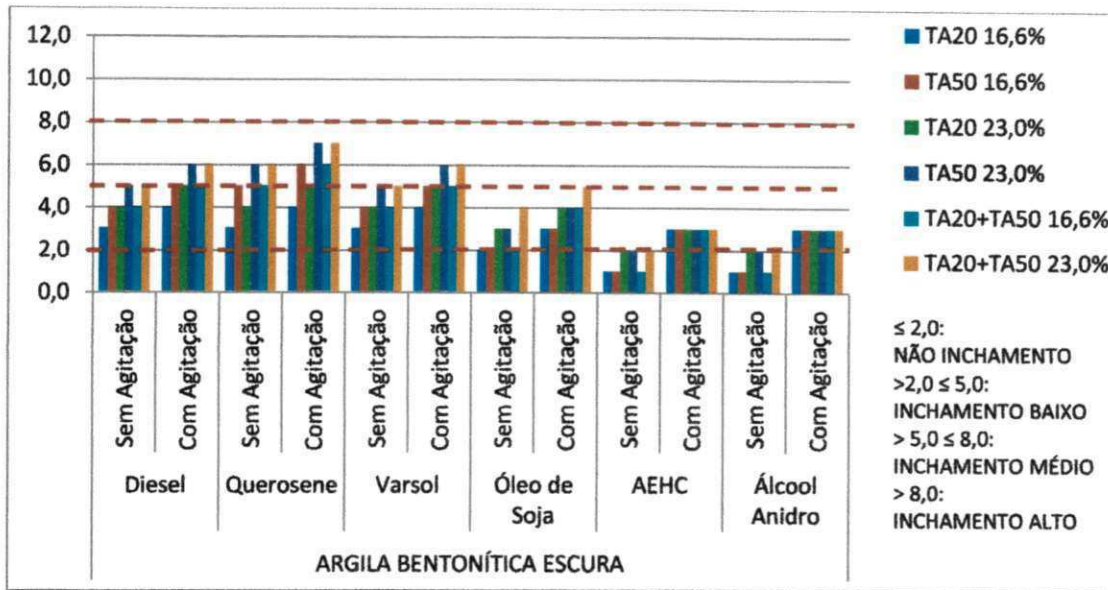


Figura 27: Inchamento da argila Bentonítica Escura organofílica.

Analisando os resultados das Figuras 24 a 27 para Inchamento das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura organofilizada usando o diesel, o querosene, o varsol, o óleo de soja, o álcool etílico hidratado carburante e o álcool anidro comercial, respectivamente, como meios líquidos orgânicos dispersantes, foi possível concluir que a ordem decrescente de compatibilidade entre as argilas organofílicas e os meios orgânicos segue com o diesel, o querosene, o Varsol, o óleo de soja, o álcool etílico hidratado carburante e o álcool anidro comercial, respectivamente, sendo o diesel o meio orgânico de maior afinidade química entre eles e o álcool anidro comercial o de menor.

Com relação à agitação, em todos os resultados, as amostras após serem agitadas apresentaram valores de inchamento superiores aos de sem agitação, isto indica que a agitação é um fator importante para no processo, sendo mais eficientes, esses resultados são esperados, pois com a agitação existe um maior contato do material com o solvente fato também observado em Pereira, Rodrigues e Valenzuela Diaz, 2007; Silva *et. al.*, 2011 e Bertagnolli e Silva, 2012.

Observando as figuras conjuntamente observa-se que para os meios orgânicos óleo de soja, álcool etílico hidratado carburante e álcool anidro comercial quase não há, ou há pouca, afinidade química entre os mesmos e as argilas organofílicas. Provavelmente, os alcoóis apresentaram inchamento baixo nas argilas organofílicas devido o fato dos tensoativos não iônicos também terem por base OH. Entretanto, os meios orgânicos diesel e querosene apresentaram os melhores resultados de inchamento, onde não foram observados valores iguais ou inferiores a 2mL/g indicando “não inchamento”; a maior parte

das argilas organofílicas em estudo apresentaram valores entre 6 e 8mL/g indicando um "inchamento médio"; no entanto, as amostras CINZA-TA20+TA50 a 23,0%; CLARA-TA50 a 16,6% e a 23,0%; CLARA-TA20+TA50 a 16,6% e a 23,0%; VERDE-TA20 a 16,6% e a 23,0%; VERDE-TA20+TA50 a 23,0% foram as que apresentaram a maior afinidade química, com valores acima de 8mL/g que indicam "inchamento alto", concluindo-se então que foram os conjuntos de argilas, tensoativos e concentrações que permitiram uma melhor dispersão e inchamento em compostos orgânicos, fornecendo uma maior/melhor adsorção na argila, apresentando uma maior compatibilidade e afinidade com os meios dispersantes orgânicos. Resultados de estudos semelhantes são encontrados em (SILVA *et. al.*, 2011; RODRIGUES *et. al.*, 2010a; RODRIGUES *et. al.*, 2010b).

Segundo Ferreira *et. al.* (2008) o diesel apresenta boa afinidade dependendo do tensoativo utilizado e as argilas organofílicas só apresentam valores de inchamento semelhantes aos de argilas purificadas (processo que permite a redução das quantidades de caulinita e quartzo da bentonita) quando se utiliza quantidades significativamente elevadas de tensoativos no seu tratamento.

Em trabalhos que envolvem argilas organofílicas através de bentonitas brasileiras para absorver hidrocarbonetos de combustíveis derivados do petróleo (BERTAGNOLLI e SILVA; PEREIRA *et. al.*, 2005) consideram que a interação meios orgânicos/argila organofílica depende das propriedades do meio orgânico, além das características intrínsecas da argila. Ao trabalhar com argilas da Paraíba, Pereira *et. al.* (2005) obteve valores intermediários de expansão na gasolina, alcançando melhoria dos níveis de expansão para alguns tensoativos usados na preparação de suas argilas.

Os meios orgânicos escolhidos para o estudo reológico dos fluidos base orgânica foram o diesel e o querosene, por terem apresentado os melhores resultados.

5.5 PARTE III: Estudo das argilas organofílicas para fluidos de perfuração à base de óleo (EP-1EP-00023-A, Petrobras, 2011)

Nas Figuras 28 a 31 estão apresentados os resultados de viscosidade aparente (VA), segundo normatização da Petrobrás (EP-1EP-00023-A, 2011), das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura, respectivamente, organofilizadas com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50, a 16,6% e a 23,0%, usando o diesel e o querosene como meio líquido orgânico dispersante.

A partir dos testes de Inchamento foram escolhidos os meios orgânicos dispersantes diesel e querosene. Tal escolha se deu em função desses meios apresentarem melhores afinidades químicas com as argilas organofílicas em estudo.

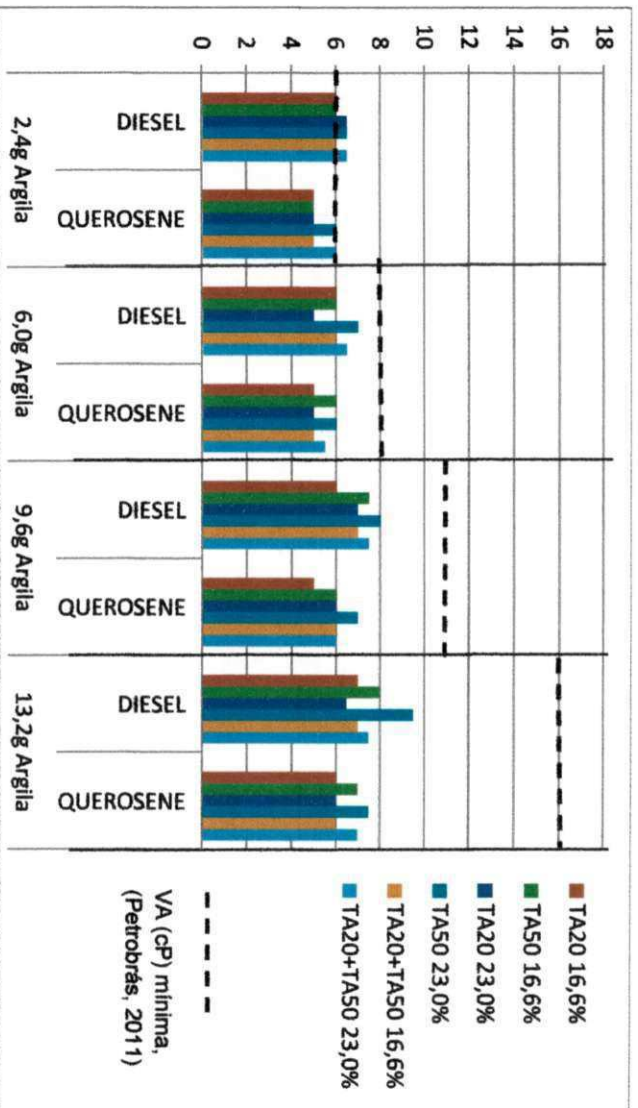


Figura 28: Viscosidade aparente (VA) da argila Cinza

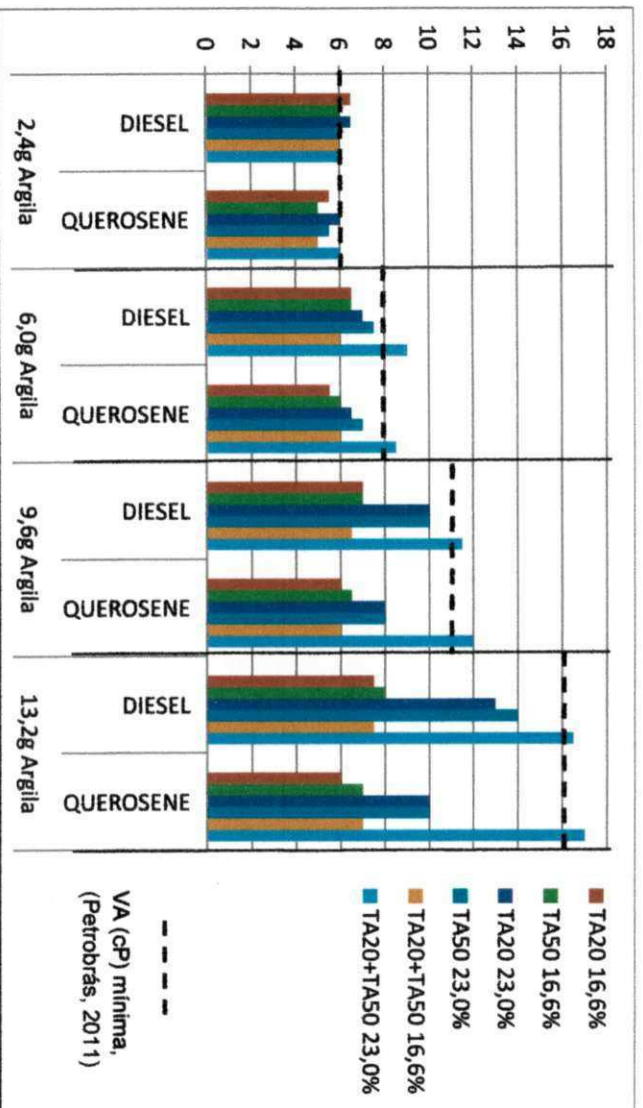


Figura 29: Viscosidade aparente (VA) da argila Clara

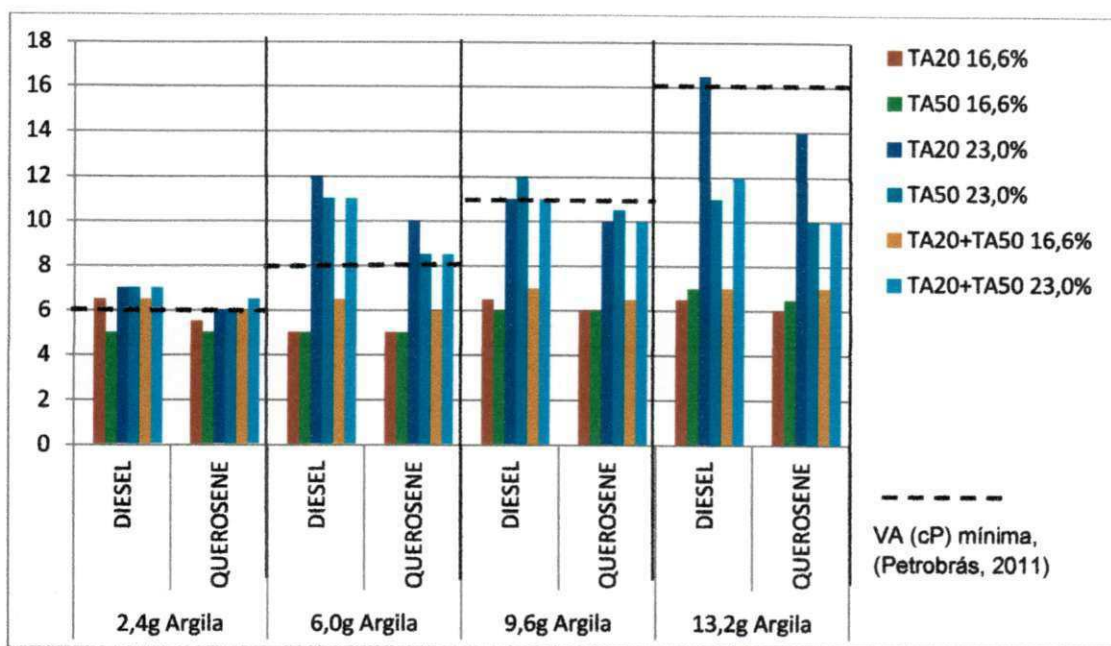


Figura 30: Viscosidade aparente (VA) da argila Verde

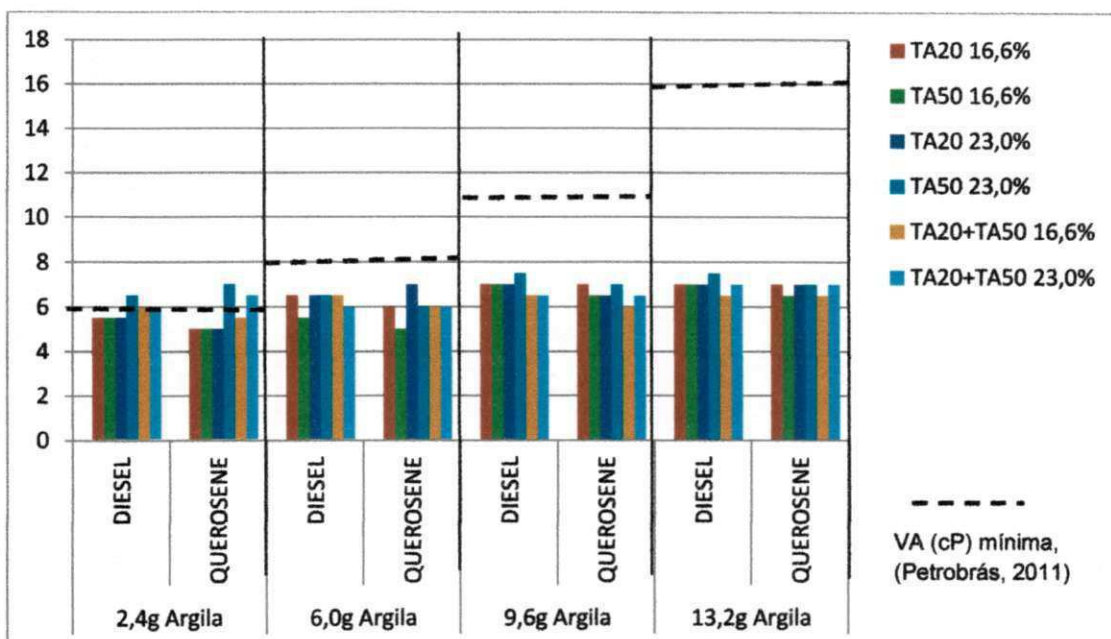


Figura 31: Viscosidade aparente (VA) da argila Bentonítica Escura

Analisando os resultados das Figuras 28 a 31, é possível concluir que os melhores resultados foram encontrados para a argila Clara incorporada com os tensoativos TA20+TA50 a 23,0% nos meios orgânicos diesel e querosene e para a argila Verde incorporada com o tensoativo TA20 a 23,0% no meio orgânico diesel. De acordo com

Ferreira *et. al.* (2013), como este padrão de viscosidades é típico dos fluidos de perfuração, são utilizadas as normas da Petrobrás (Norma EP-1EP-00023-A, 2011) (Tabela 1).

As demais amostras provavelmente não alcançaram os resultados esperados devido ao fato dos fluidos de perfuração se apresentar sensíveis à presença de elementos contaminantes, sendo a viscosidades aparente a propriedade mais afetada, podendo o processo de purificação das argilas ser uma alternativa viável, pois elimina as frações não argilosas, que geralmente são sais e minerais insolúveis e as partículas argilosas não dispersas, de forma a concentrar apenas a fração argilosa que possui propriedades reológicas mais estáveis e controláveis, de acordo com Ferreira *et. al.*, 2008.

Comparando os resultados de inchamento com os de reologia, observa-se uma relação entre as mesmas, uma vez que houve influencia também em suas propriedades reológicas. As amostras CLARA-TA20+TA50-23,0% e VERDE-TA20-23,0% apresentaram tanto um inchamento alto (mostrando que há afinidade química entre as argilas organofílicas e os meios dispersantes orgânicos diesel e querosene) como propriedades reológicas conforme especificação da Petrobrás, apresentando assim potencial de uso como matérias-primas utilizadas como aditivos para fluidos de perfuração base orgânica.

Ferreira (2009), em sua tese e em trabalho posterior (FERREIRA *et. al.*, 2013), concluiu que os resultados encontrados de reologia indicam que existe influência do método de preparação das dispersões argilosas, mesmo quando os métodos de caracterização não são capazes de detectar tais diferenças, que existe também influência do tipo de tensoativo, do tipo de argila, e que não existe influência da presença do defloculante. Sousa, *et. al.* (2011), estudou o efeito da composição de misturas de argilas bentoníticas organofilizadas com tensoativos não iônicos na reologia de fluidos de perfuração base orgânica, onde os resultados apresentaram comportamento pseudoplástico; composições de argilas contendo argilas de "má qualidade" possibilitaram obter fluidos que apresentaram resultados reológicos que atendem a maioria das recomendações da normatização.

6. CONCLUSÕES

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

- Os ensaios de caracterização das argilas naturais evidenciaram que as argilas em estudo apresentam na sua composição mineralógica os argilominerais do grupo da esmectita, podendo ser denominada de bentonita.
- PARTE I: A partir do Ensaio de viscosificante para fluidos base água na exploração e produção de petróleo (Norma EP-1EP-00011-A, Petrobrás, 2011), os resultados mostraram que as argilas não apresentam características promissoras para fluidos base água, podendo ter suas propriedades reológicas melhoradas com a adição de aditivos industriais, segundo estudos na área.
- Através das análises de difração de raios X (DRX), foi possível observar eficaz incorporação dos tensoativos não iônicos nas argilas no processo de organofilização, aumentando de forma notável a distancia interplanar basal.
- A partir das análises termogravimétricas (TG) foi possível quantificar os teores de tensoativos não iônicos livres e incorporados nas argilas, onde as argilas modificadas com os tensoativos não iônicos na concentração de 23,0% conduziram aos maiores teores de tensoativo incorporado, embora na concentração de 16,6% essas argilas apresentaram também valores próximos e significativos.
- PARTE II: Os inchamentos através dos meios orgânicos diesel e querosene apresentaram resultados que evidenciam sua compatibilidade química com as argilas organofilicas, onde a mistura dos tensoativos TA20+TA50 e a concentração de 23,0% apresentaram maior quantidade de amostras com inchamento alto, fornecendo uma maior/melhor adsorção na argila e conseqüentemente uma maior compatibilidade com os meios dispersantes orgânicos, podendo ser amplamente utilizadas em diversos setores da indústria química.
- PARTE III: A partir dos ensaios reológicos das argilas organofilicas para fluidos de perfuração base óleo (norma EP-1EP-00023-A, Petrobrás, 2011), os melhores resultados foram encontrados para a argila Clara incorporada com os tensoativos TA20+TA50 a 23,0% nos meios orgânicos diesel e querosene e para a argila Verde incorporada com o tensoativo TA20 a 23,0% no meio orgânico diesel; essas amostras também apresentaram inchamento alto.

Diante destas conclusões, verifica-se que a partir de novos depósitos de argilas bentoníticas do estado da Paraíba, foi possível desenvolver argilas organofílicas através de tensoativos não iônicos com potencial de uso como viscosificante mineral em fluidos de perfuração base orgânica que satisfazem as especificações vigentes para perfuração de poços de petróleo.

7. SUGESTÕES

Visando contribuir para pesquisas futuras, a continuidade deste trabalho pode ser alcançada com as seguintes sugestões:

- Estudar e comparar argilas de diferentes regiões do estado da Paraíba.
- Estudar mistura de argilas de Pedra Lavrada, PB e Boa Vista, PB.
- Estudar tensoativos iônicos e não iônicos visando um comparativo que comprove a melhor estabilidade térmica dos não iônicos.
- Estudar quantidades diferentes de tensoativos.
- Estudar a análise granulométrica através do método de hidratação das argilas brutas (Método das peneiras) e comparar ao método direto, observando influência nas demais caracterizações.
- Estudar a introdução de aditivos industriais que melhore as propriedades dos fluidos de perfuração.
- Estudar fluidos de perfuração a base de Ester.

8. REFERÊNCIAS

ABDOU, M. I.; AL-SABAGH, A. M.; DARDIR, M. M. **Evaluation of egyptian bentonite and nano-bentonite as drilling mud.** Egyptian Journal of Petroleum 22 (2013) 53–59.

ALMEIDA, R. D. F.; SILVA, W. G. A. L. **Estudo das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas de nanocompósito de hmspp (polipropileno com alta resistência do fundido) com uma bentonita brasileira.** Projeto de Graduação apresentada ao Curso de Engenharia de Petróleo da Escola Politécnica. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2010.

AMORIM, E. **Adsorção de tensoativos em resina trocadora de cátions,** Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. 1995.

AMORIM, L. V., GOMES, C. M., LIRA, H. L., FRANÇA, K. B., FERREIRA, H. C. **Bentonites from Boa Vista, Brazil: Physical, Mineralogical and Rheological Properties.** Materials Research 7 (2004) 583-593.

AMORIM, L. V. **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo,** Tese de Doutorado apresentada no Curso de Engenharia de Processos/CCT/UFCG. 2003.

AMORIM, L. V.; FARIAS, K. V.; SILVA, A. R. O.; PEREIRA, M. S.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. **Desenvolvimento de formulações de fluidos base água para perfurações de poços de petróleo – estudo preliminar.** 4º DPETRO, Campinas, SP. 2007.

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

ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M. **Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters.** Applied Clay Science 35 (2007) 276–281.

AVELINO, M. C. **Vermiculita organofuncionalizada com moléculas surfactantes como adsorventes para herbicidas em soluções aquosas.** Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba. 2009.

BARTELT-HUNT, S. L.; BURNS, S. E.; SMITH, J. A. **Nonionic organic solute sorption onto two organobentonites as a function of organic-carbon content.** Journal of Colloid and Interface Science 266 (2003) 251–258.

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

BENTONIT UNIÃO NORDESTE S/A, **Material explicativo fornecido pela empresa,** 2005.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G., eds. **Handbook of Clays Science,** 1st ed., Elsevier Science: Amsterdam, 2006.

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 342, Londres, Inglaterra (2003).

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

BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B.; TIMÓTEO, D. M. O.; TONNESEN, D. A.; Peçanha, E. R. **Caracterização mineralógica e estudos de beneficiamento da bentonita de Pedra Lavrada – PB**. ANAIS DO II SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE. Campina Grande - PB, 2010, Paraíba, Brasil.

BHATNAGAR, A.; KHANDELWAL, M. **An intelligent approach to evaluate drilling performance**. *Neural Comput & Applic* (2012) 21:763–770.

BLACHIER, C.; MICHOT, L.; BIHANNIC, I.; BARRES, O.; JACQUET, A.; MOSQUET, M.; **Adsorption of polyamine on clay minerals**. *Journal of Colloid and Interface Science* 336, 599–606 (2009).

BLAND, R.G.; WAUGHMAN, R.R.; TOMKINS, P.G.; HALLIDAY, W.S. **Water-Based Alternatives to Oil-Based Muds: Do They Actually Exist?** IADC/SPE Drilling Conference, Dallas, TX, 2002.

BORISOVER, M.; GRABER, E. R.; BERCOVICH, R.; GERSTL, Z. **Suitability of dye-clay complexes for removal of non-ionic organic compounds from aqueous solutions**. *Chemosphere* 44 (2001) 1033-1040.

BOTELHO, K. T. **Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos Antichamas de poliestireno**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. 2006.

BURKE, C., VEIL, J., **Synthetic-based drilling fluids have many environmental pluses**, *Oil & Gas Journal*. 93(48), p. 59-64, (1995).

CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. **Drilling fluids: State of the art**. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 14 (1996) 221-230.

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

CASAPULA, I. **Emulsões e Tensoativos**. Centro federal de educação tecnológica do Paraná, 2004.

CERVANTES-UC, M.; CAIUCH-RODRÍGUEZ, J. V.; VÁZQUEZ-TORRES, H.; GARFIASMESÍAS, L. F.; PAUL, D. R. **Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR**. *Thermochimica Acta* 457 (2007) 92-102.

COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P.; **Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão**. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 5, 1282-1294, 2007.

COSTA, J. M. R.; SILVA, I. A.; FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **Obtenção de argilas organofilicas purificadas através de tensoativos iônicos e não iônicos visando uso em fluidos de perfuração base óleo.** Cerâmica 58 (2012) 419-435.

CPRM, Serviço Geológico do Brasil. **Diagnóstico do município de Pedra Lavrada 2005** (c).

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

DAVISON, J.M.; JONES, M.; SHUCHART, C.E.; GERARD, C. **Oil-Based Muds for Reservoir Drilling Their Performance and Cleanup Characteristics**, SPE Drilling & Completion, 2001.

DÉKÁNY I.; SZÁNTÁ F.; NAG L.G. y, J., **Colloid polym. Sci.** 266 (1988) 82.

DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Kaolin and serpentine group minerals. Minerals in soil environments.** Madison, Soil Science Society of America, 1989. 467-525 2.ed.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, **Bentonita**, Sumário Mineral Brasileiro, 2008.

DNPM, Anuário Mineral Brasileiro de 2012, in www.dnpm.gov.br, acesso 20/04/2013.

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

EBERL, D. D. **Alkali cation selectivity and fixation by clay minerals.** Clays and Clay Minerals, V.28, p.161-172,1980.

FERMINO, D. M. **Estudo das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas de nanocompósito de hmspp (polipropileno com alta resistência do fundido) com uma bentonita brasileira.** Dissertação de Mestrado apresentada em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. Universidade de São Paulo. 2011.

FERREIRA, H. C.; CHEN, T.; ZANDONADI, A. R. & SOUZA SANTOS, P., **Correlações lineares entre áreas específicas de caulins determinadas por diversos métodos – aplicação a alguns caulins do nordeste brasileiro estados da Paraíba e Rio Grande do Norte**, Cerâmica 18 (71), 333 (1972).

FERREIRA, H. S. **Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos**, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Novembro de 2009.

FERREIRA, H. S.; CAMPOS, L. F. A.; MENEZES, R. R.; CARTAXO, J. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **Influência das variáveis de processo na obtenção de argilas organofilicas.** Cerâmica 59 (2013) 277-284.

FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, MARTINS, A. B.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DE PURIFICAÇÃO NO COMPORTAMENTO DE INCHAMENTO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS EM MEIOS NÃO AQUOSOS.** Cerâmica 54 (2008) 77-85.

FRANKEN, L.; SANTOS, L. S.; CARAMÃO, E. B.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. **Xerogel p-anisidinapropilsilica. Estudo da estabilidade térmica e da resistência à Lixiviação com solventes.** Química Nova 25 (2002) 563-566.

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

FULLER, M; SMITH, J. A.; BURNS, S. E. **Sorption of nonionic organic solutes from water to tetraalkylammonium bentonites: mechanistic considerations and application of the polanyi–manes potential theory.** Journal of Colloid and Interface Science 313 (2007) 405–413.

GONZAGA, A. C; SOUSA, B. V.; SANTANA, L. N. L; NEVES, G. A.; RODRIGUES, M. G. F. **Study of different methods in the preparation of Organoclays from the bentonite with application in the petroleum industry.** Brazilian Journal of Petroleum and Gas. v. 1, n. 1, p. 16-25, 2007.

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

GROISMAN, L.; RAV-ACHA, C.; GERSTL, Z.; MINGELGRIN, U. **Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays.** Applied Clay Science 24 (2004) 159– 166.

GROßMANN, J.; **New Generation of Nanocomposites for Thermoplastic Polymers** Süd-Chemie AG, Moosburg, Germany, 2004. Disponível em: <http://www.sudchemie.com>. Acesso em: Agosto de 2012.

GUÉGAN, R. **Intercalation of a Nonionic Surfactant (C10E3) Bilayer into a Na-Montmorillonite Clay.** Langmuir article. 2010. American Chemical Society. Disponível em: pubs.acs.org/Langmuir, Acesso em: novembro de 2012.

JAMES, O. O., M. ADEDIRAN MESUBI, F. A. ADEKOLA, E. O. ODEBUNMI, J. I. D. ADEKEYE. **Beneficiation and characterization of a bentonite from north-eastern Nigeria.** Journal of the North Carolina Academy of Science. 124 (4). 2008. pp. 154-158.

JOVIĆ-JOVIČIĆ, N.; MILUTINOVIĆ-NIKOLIĆ, A.; BANKOVIĆ, P.; MOJOVIĆ, Z.; ŽUNIĆ, M.; GRŽETIĆ, I.; JOVANOVIĆ, D. **Organo-inorganic bentonite for simultaneous adsorption of Acid Orange 10 and lead ions.** Applied Clay Science 47 (2010) 452–456.

KAHR, G.; MADSEN, F. T. **Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption.** Applied Clay Science 9 (1995) 327-336.

KAMEDA, T.; SHIMAMORI, S.; YOSHIOKA, T. **Specific uptake of aromatic compounds from aqueous solution by montmorillonit modified with tetraphenyl phosphonium.** Journal of Physics and Chemistry of Solids 73 (2012) 120–123

KARAGÜZEL, C; ÇETINEL, T; BOYLU, F; ÇINKU, K.; ÇELIK, M. S. **Activation of (Na, Ca)-bentonites with soda and MgO and their utilization as drilling mud.** Applied Clay Science 48 (2010) 398–404.

KARIMI, L.; SALEM, A. **Analysis of bentonite specific surface area by kinetic model during activation process in presence of sodium carbonate.** Microporous and Mesoporous Materials 141 (2011) 81–87.

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

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

LAGALY, G., **Interaction of alkylamines with different types of layered LAIRD, D. A.; SHANG, C. Relationship between cation exchange selectivity and crystalline swelling in expanding 2:1 phyllosilicates.** Clays and Clay Minerals.V.45,p.681-689,1997.

LAROCCA, N. M.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. F.; GALEMBECK, F.; COSSIELLO, R. F.; SILVA, A. L. C.; RUVOLU FILHO, A.; PESSAN, L. A. **Nanocompósitos de polipropileno com argila montmorilonita modificada com tensoativo não-iônico.** 10º CBPol. 2009.

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

LEE, S. Y.; KIM, S. J. **Expansion characteristics of organoclay as a precursor tonanocomposites.** Colloids and Surfaces. 211 (2002) 19–26.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. **Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas.** Cerâmica 54 (2008) 303-308.

LINS, P. G. **Obtenção e Caracterização de nanocompósitos de PS/Argila esmectítica.** Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2010.

LOPES, C. W.; PENHA, F. G.; BRAGA, R. M.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C; PETKOWICZ, D. I; **Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiónico brometo de hexadeciltrimetilamônio.** Quim. Nova, Vol. 34, No. 7, 1152-1156, (2011).

LUZ, A. B. SAMPAIO, J. A. ARAÚJO NETO, M. A. UBM. **Usinas de beneficiamento de Minérios do Brasil.** União Brasileira de Mineração. Sampaio, J. A; Luz, A. B. da ; Lins, F. A. F. (editores), CETEM-MCT, 371-376, 2010.

LUZ, A. B., BALTAR, C. A. M., **A função dos minerais industriais componentes da lama de perfuração de poços.** CETEM. Rio de Janeiro – 2003.

MAHTO, V.; SHARMA, V. P. **Rheological study of a water based oil well drilling Fluid.** Journal of Petroleum Science and Engineering. 45 (2004) 123 – 128.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. Quim. Nova, Vol. 24, No. 1, 87-93, 2001.

MARRAS, S. I.; TSIMPLIARAKI, A.; ZUBURTUKUDIS, I.; PANAYIOTOU, C. **Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: the role of amphiphilic organic cation concentration.** Journal Colloid Interface Science 315 (2007) 520.

MELO, T. N. T. F. **Utilização dos tensoativos na indústria de petróleo.** Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA. ANGICOS, RN. 2013.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P.M.; SANTANA, L.N.L.; NEVES, G.A.; KIMINAMI, R.H.G.A.; FERREIRA, H.C. **Argilas Bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização fisicaminalógica.** Cerâmica 55:163-169 (2009).

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

NOORMORADI, H.; NIKAEEN, M.; KHIADANI (HAJIAN), M. **Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study.** 2012. Doi:10.1016/j.cej.2012.03.029.

OYANEDEL-CRAVER, V. A., SMITH, J. A. **Effect of quaternary ammonium cation loading and pH on heavy metal sorption to Ca bentonite and two organobentonites.** Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 1102–1114.

PAIVA, L.B., MORALES, A.R., VALENZUELA DIAZ, F., **Organoclays: Properties, preparation and applications,** Applied Clay Science (2008a). In press.

PATENTE PI 0901329-6 A2, Processo de obtenção de filossilicatos organofílicos, filossilicatos organofílicos e usos, 2011.

PEREIRA, K. R. O. **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas.** Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2008.

PEREIRA, K. R. O.; HANNA, R. A.; VIANNA, M. M. G. R.; PINTO, C. A.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA DIAZ, F. R. **Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons.** Materials Research Vol 8, nº1, (2005) 77-80.

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA DIAZ, F. R. **Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2.2 (2007)01-08.

PETROBRÁS, **Argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo – Especificação e método de ensaio.** Código: EP-1EP-00023-A. (2011).

PETROBRAS, **Ensaio de viscosificante para fluidos base água na exploração e produção de petróleo**. Código: EP-1EP-00011-A, 2011.

PORTO, J. P. P.; ARANHA, I. B. **Caracterização Cristalográfica Preliminar de Bentonitas Brasileiras**. Anais da JIC, 2010.

RODRIGUES, S. C. G.; QUEIROZ, M. B.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. T.; RODRIGUES, M. G. F. **Comparative study of organophilic clays to be used in the gas & petrol industry**. Materials Science Forum. 660 (2010)1037-1042.

RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Performance of organophilic clay as adsorbent in the oil/water separation process**. Brazilian Journal of Petroleum and Gas. 4 (2010) 49-58.

SANTOS, A. **Argilas montmorilonitas naturais e Modificadas com surfactante aplicadas Na adsorção do azul de metileno e pnitrofenol em solução aquosa**. Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste. GUARAPUAVA-PR 2010.

SAWHNEY, B. L. **Selective sorption and fixation of cátions by clay minerals: A Review**. Clay and Clay Minerals, v.20,p. 95-100,1972.

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

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

SHEN, Y. **Sorptions of non-ionic surfactants to soil: the role of soil mineral composition**. Chemosphere, 41, 711-716, 2000.

SILVA, A. A. **Contribuição ao estudo das bentonitas do Município de Boa Vista estado da Paraíba**. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. 2011.

SILVA, A. L. C., PONZETTO, E.; ROSA, F., **Tensoativos: conceitos gerais e suas aplicações em tintas**. Oxiteno, 2007.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP), 26-35, vol. 3, nº 2, 2008a.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. **Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP), 1-11, vol. 3, nº 3, 2008b.

SILVA, C. T. **Desenvolvimento de fluidos de perfuração a base de óleos vegetais**. Monografia. Natal. 2003.

SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não- iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo.** Cerâmica 58 (2012) 317-327.

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

SILVA, S. M. L.; ARAÚJO, P. E. R.; FERREIRA, K. M.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H.; RAPOSO, C. M. O. **Effect of Clay/Water Ratio During Bentonite Clay Organophilization on the Characteristics of the Organobentonites and Its Polypropylene Nanocomposites.** Polymer Engineering And Science-2009.

SORA, I. N.; PELOSATO, R.; ZAMPORI, L.; BOTTA, D.; DOTELLI, G.; VITELLI, M. **Matrix optimization for hazardous organic waste sorption.** Applied Clay Science 28 (2005) 43–54.

SOUSA, F. K. A., **Estudo De Composições De Argilas Organofílicas Para Fluidos De Perfuração De Poços De Petróleo Em Águas Ultraprofundas,** Tese de Doutorado em engenharia de materiais, UFCG, Campina Grande, PB, 2010.

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

SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas,** Vol. 1 - fundamentos, Ed. da USP - Ed. Edgard Blücher Ltda, 1975.

SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas.** Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1992.

Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners - ASTM D 5890-11.

STRACHAN, M. F.; KINGSTON, P. F. **A comparative study on the effects of barite, ilmenite and bentonite on four suspension feeding bivalves.** Marine Pollution Bulletin 64 (2012) 2029–2038.

TEHRANI-BAGHA, A. R.; HOLMBERG, K. **Solubilization of Hydrophobic Dyes in Surfactant Solutions.** Materials 2013, 6, 580-608.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado.** Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 809-817, 2009.

THOMAS J.E., **Fundamentos de Engenharia de Petróleo,** Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.

TONNESEN, D. A.; BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B.; SILVA, F. T.; TIMÓTEO, D. M. O. **Caracterização mineralógica e beneficiamento das bentonitas da região de Cubati e Pedra Lavrada-PB.** HOLOS ISSN 1807-1600. Volume 1, 2012.

UTRACKI, L. A.; **Clay-Containing Polymeric Nanocomposite**, 1st ed., Rapra Technology Limited: Shawbury, 2004, vol. 1.

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

YUE, Q.; LI, Q.; GAO, B.; YUAN, A.; WANG, I. **Formation and characteristics of cationic polymer/bentonite complexes as adsorbents for dyes**. *Applied Clay Science* 35 (2007) 268–275.

ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; BOUTAHALA, M. **Preparation and characterization of organo-montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution**. *Advanced Powder Technology* 22 (2011) 735–740.

ZAMPORI, L.; STAMPINO, P. G.; CRISTIANI, C.; DOTELLI, G.; CAZZOLA, P. **Synthesis of organoclays using non-ionic surfactants: effect of time, temperature and concentration**. *Applied Clay Science* 48 (2010) 97–102.

ZAMPORI, L.; STAMPINO, P. G.; DOTELLI, G. **Adsorption of nitrobenzene and orthochlorophenol on dimethyl ditallowil montmorillonite: a microstructural and thermodynamic modelling**. *Applied Clay Science* 42 (2009) 605–610.

ZAMPORI, L.; STAMPINO, P. G.; DOTELLI, G.; BOTTA, D.; SORA, I. N.; SETTI, M. **Interlayer expansion of dimethyl ditallowylammonium montmorillonite as a function of 2-chloroaniline adsorption**. *Applied Clay Science* 41 (2008) 149–157.

ZHANG, D.; ZHOU, C. H.; LIN, C. X.; TONG, D. S.; YU, W. H. **Synthesis of clay minerals**. *Applied Clay Science* 50 (2010) 1–11.

ZHONG, H.; QIU, K.; HUANG, W.; CAO, J. **Poly (oxypropylene)-amidoamine modified bentonite as potential shale inhibitor in water-based drilling fluids**. *Applied Clay Science* 67–68 (2012) 36–43.

ZHOU Q.; FROST R. L.; HE, Y. Xi, J., *Colloid Interface Sci.* 307 (2007) 50.

ZHU, J.; QING, Y.; WANG, T.; ZHU, R.; WEI, J.; TAO, Q.; YUAN, P. **Preparation and characterization of zwitterionic surfactant-modified montmorillonites**. *Journal of Colloid and Interface Science* 360 (2011) 386–392.

ANEXOS

Tabelas com os resultados do inchamento das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura organofilizadas usando o diesel, o querosene, o varsol, o óleo de soja, o álcool etílico hidratado carburante e o álcool anidro comercial, como meios líquidos orgânicos dispersantes.

Inchamento das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura organofilizadas, usando o diesel como meio líquido orgânico dispersante.

Amostra	Inchamento (mL) em 24h sem agitação	Inchamento (mL) em 24h com agitação	Classificação do inchamento
CINZA-TA20-16,6%	3,0	3,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA20-23,0%	3,0	4,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA50-16,6%	4,0	6,0	Inchamento Médio
CINZA-TA50-23,0%	5,0	7,0	Inchamento Médio
CINZA-TA20+TA50-16,6%	3,0	4,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA20+TA50-23,0%	4,0	5,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA20-16,6%	3,0	4,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA20-23,0%	4,0	5,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA50-16,6%	5,0	9,0	Inchamento Alto
CLARA-TA50-23,0%	6,0	10,0	Inchamento Alto
CLARA-TA20+TA50-16,6%	5,0	8,0	Inchamento Médio
CLARA-TA20+TA50-23,0%	6,0	9,0	Inchamento Alto
VERDE-TA20-16,6%	6,0	9,0	Inchamento Alto
VERDE-TA20-23,0%	7,0	10,0	Inchamento Alto
VERDE-TA50-16,6%	3,0	5,0	Inchamento Médio
VERDE-TA50-23,0%	4,0	6,0	Inchamento Médio
VERDE-TA20+TA50-16,6%	4,0	8,0	Inchamento Médio
VERDE-TA20+TA50-23,0%	5,0	9,0	Inchamento Alto
B. ESCURA-TA20-16,6%	3,0	4,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA20-23,0%	4,0	5,0	Inchamento Médio
B. ESCURA-TA50-16,6%	4,0	5,0	Inchamento Médio
B. ESCURA-TA50-23,0%	5,0	6,0	Inchamento Médio
B. ESCURA-TA20+TA50-16,6%	4,0	5,0	Inchamento Médio
B. ESCURA-TA20+TA50-23,0%	5,0	6,0	Inchamento Médio

Inchamento das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura organofilizadas, usando o querosene como meio líquido orgânico dispersante.

Amostra	Inchamento (mL) em 24h sem agitação	Inchamento (mL) em 24h com agitação	Classificação do inchamento
CINZA-TA20-16,6%	3,0	3,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA20-23,0%	3,0	4,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA50-16,6%	3,0	5,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA50-23,0%	4,0	6,0	Inchamento Médio

CINZA-TA20+TA50-16,6%	6,0	8,0	Inchamento Médio
CINZA-TA20+TA50-23,0%	7,0	9,0	Inchamento Alto
CLARA-TA20-16,6%	3,0	4,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA20-23,0%	4,0	5,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA50-16,6%	6,0	9,0	Inchamento Alto
CLARA-TA50-23,0%	7,0	10,0	Inchamento Alto
CLARA-TA20+TA50-16,6%	6,0	8,0	Inchamento Médio
CLARA-TA20+TA50-23,0%	7,0	9,0	Inchamento Alto
VERDE-TA20-16,6%	4,0	5,0	Inchamento Baixo
VERDE-TA20-23,0%	5,0	6,0	Inchamento Médio
VERDE-TA50-16,6%	5,0	7,0	Inchamento Médio
VERDE-TA50-23,0%	6,0	8,0	Inchamento Médio
VERDE-TA20+TA50-16,6%	5,0	6,0	Inchamento Médio
VERDE-TA20+TA50-23,0%	6,0	7,0	Inchamento Médio
B. ESCURA-TA20-16,6%	3,0	4,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA20-23,0%	4,0	5,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA50-16,6%	5,0	6,0	Inchamento Médio
B. ESCURA-TA50-23,0%	6,0	7,0	Inchamento Médio
B. ESCURA-TA20+TA50-16,6%	5,0	6,0	Inchamento Médio
B. ESCURA-TA20+TA50-23,0%	6,0	7,0	Inchamento Médio

Inchamento das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura organofilizadas, usando o Varsol como meio líquido orgânico dispersante.

Amostra	Inchamento (mL) em 24h sem agitação	Inchamento (mL) em 24h com agitação	Classificação do Inchamento
CINZA-TA20-16,6%	3,0	3,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA20-23,0%	3,0	4,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA50-16,6%	5,0	6,0	Inchamento Médio
CINZA-TA50-23,0%	6,0	7,0	Inchamento Médio
CINZA-TA20+TA50-16,6%	3,0	5,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA20+TA50-23,0%	4,0	6,0	Inchamento Médio
CLARA-TA20-16,6%	3,0	3,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA20-23,0%	3,0	4,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA50-16,6%	5,0	8,0	Inchamento Médio
CLARA-TA50-23,0%	6,0	9,0	Inchamento Alto
CLARA-TA20+TA50-16,6%	6,0	9,0	Inchamento Alto
CLARA-TA20+TA50-23,0%	7,0	10,0	Inchamento Alto
VERDE-TA20-16,6%	3,0	4,0	Inchamento Baixo
VERDE-TA20-23,0%	3,0	5,0	Inchamento Baixo
VERDE-TA50-16,6%	3,0	5,0	Inchamento Baixo
VERDE-TA50-23,0%	4,0	6,0	Inchamento Médio
VERDE-TA20+TA50-16,6%	3,0	5,0	Inchamento Baixo
VERDE-TA20+TA50-23,0%	4,0	6,0	Inchamento Médio
B. ESCURA-TA20-16,6%	3,0	4,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA20-23,0%	4,0	5,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA50-16,6%	4,0	5,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA50-23,0%	5,0	6,0	Inchamento Médio
B. ESCURA-TA20+TA50-16,6%	4,0	5,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA20+TA50-23,0%	5,0	6,0	Inchamento Médio

Inchamento das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura organofilizadas, usando o óleo de soja como meio líquido orgânico dispersante.

Amostra	Inchamento (mL) em 24h sem agitação	Inchamento (mL) em 24h com agitação	Classificação do inchamento
CINZA-TA20-16,6%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA20-23,0%	3,0	4,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA50-16,6%	2,0	4,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA50-23,0%	3,0	5,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA20+TA50-16,6%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA20+TA50-23,0%	3,0	4,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA20-16,6%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA20-23,0%	3,0	4,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA50-16,6%	4,0	5,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA50-23,0%	5,0	6,0	Inchamento Médio
CLARA-TA20+TA50-16,6%	4,0	5,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA20+TA50-23,0%	5,0	6,0	Inchamento Médio
VERDE-TA20-16,6%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
VERDE-TA20-23,0%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
VERDE-TA50-16,6%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
VERDE-TA50-23,0%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
VERDE-TA20+TA50-16,6%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
VERDE-TA20+TA50-23,0%	3,0	4,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA20-16,6%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA20-23,0%	3,0	4,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA50-16,6%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA50-23,0%	3,0	4,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA20+TA50-16,6%	2,0	4,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA20+TA50-23,0%	4,0	5,0	Inchamento Baixo

Inchamento das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura organofilizadas, usando o álcool etílico hidratado carburante como meio líquido orgânico dispersante.

Amostra	Inchamento (mL) em 24h sem agitação	Inchamento (mL) em 24h com agitação	Classificação do inchamento
CINZA-TA20-16,6%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA20-23,0%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA50-16,6%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA50-23,0%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA20+TA50-16,6%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
CINZA-TA20+TA50-23,0%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA20-16,6%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA20-23,0%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA50-16,6%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA50-23,0%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA20+TA50-16,6%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA20+TA50-23,0%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
VERDE-TA20-16,6%	1,0	2,0	Não inchamento
VERDE-TA20-23,0%	1,0	2,0	Não inchamento
VERDE-TA50-16,6%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
VERDE-TA50-23,0%	2,0	3,0	Inchamento Baixo

VERDE-TA20+TA50-16,6%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
VERDE-TA20+TA50-23,0%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA20-16,6%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA20-23,0%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA50-16,6%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA50-23,0%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA20+TA50-16,6%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA20+TA50-23,0%	2,0	3,0	Inchamento Baixo

Inchamento das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura organofilizadas, usando o álcool anidro comercial como meio líquido orgânico dispersante.

Amostra	Inchamento (mL) em 24h sem agitação	Inchamento (mL) em 24h com agitação	Classificação do Inchamento
CINZA-TA20-16,6%	1,0	2,0	Não Inchamento
CINZA-TA20-23,0%	1,0	2,0	Não Inchamento
CINZA-TA50-16,6%	1,0	2,0	Não Inchamento
CINZA-TA50-23,0%	1,0	2,0	Não Inchamento
CINZA-TA20+TA50-16,6%	1,0	2,0	Não Inchamento
CINZA-TA20+TA50-23,0%	1,0	2,0	Não Inchamento
CLARA-TA20-16,6%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA20-23,0%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA50-16,6%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA50-23,0%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA20+TA50-16,6%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
CLARA-TA20+TA50-23,0%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
VERDE-TA20-16,6%	1,0	2,0	Não inchamento
VERDE-TA20-23,0%	1,0	2,0	Não Inchamento
VERDE-TA50-16,6%	1,0	2,0	Não inchamento
VERDE-TA50-23,0%	1,0	2,0	Não Inchamento
VERDE-TA20+TA50-16,6%	1,0	2,0	Não inchamento
VERDE-TA20+TA50-23,0%	1,0	2,0	Não Inchamento
B. ESCURA-TA20-16,6%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA20-23,0%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA50-16,6%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA50-23,0%	2,0	3,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA20+TA50-16,6%	1,0	3,0	Inchamento Baixo
B. ESCURA-TA20+TA50-23,0%	2,0	3,0	Inchamento Baixo

Tabela com os resultados de viscosidade aparente (VA) das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura organofilizadas com os tensoativos não iônicos TA20, TA50 e TA20+TA50, a 16,6% e a 23,0%, usando o diesel e o querosene como meio líquido orgânico dispersante, respectivamente.

Viscosidade aparente (VA) das argilas Cinza, Clara, Verde e Bentonítica Escura organofilizadas, usando o diesel e o querosene como meio líquido orgânico dispersante.

Amostra	Quantidade de argila	Diesel (VA) cP	Querosene (VA) cP
CINZA TA20-16,6%	2,4	6,0	5,0
	6,0	6,0	5,0
	9,6	6,0	5,0
	13,2	7,0	6,0
CINZA TA20-23,0%	2,4	6,5	5,0
	6,0	5,0	5,0
	9,6	7,0	6,0
	13,2	6,5	6,0
CINZA TA50-16,6%	2,4	6,0	5,0
	6,0	6,0	6,0
	9,6	7,5	6,0
	13,2	8,0	7,0
CINZA TA50-23,0%	2,4	6,5	6,0
	6,0	7,0	6,0
	9,6	8,0	7,0
	13,2	9,5	7,5
CINZA TA20+TA50-16,6%	2,4	6,0	5,0
	6,0	6,0	5,0
	9,6	7,0	6,0
	13,2	7,0	6,0
CINZA TA20+TA50-23,0%	2,4	6,5	6,0
	6,0	6,5	5,5
	9,6	7,5	6,0
	13,2	7,5	7,0
CLARA TA20-16,6%	2,4	6,5	5,5
	6,0	6,5	5,5
	9,6	7,0	6,0
	13,2	7,5	6,0
CLARA TA20-23,0%	2,4	6,5	6,0
	6,0	7,0	6,5
	9,6	10,0	8,0
	13,2	13,0	10,0
CLARA TA50-16,6%	2,4	6,0	5,0
	6,0	6,5	6,0
	9,6	7,0	6,5
	13,2	8,0	7,0
CLARA TA50-23,0%	2,4	6,0	5,5
	6,0	7,5	7,0
	9,6	10,0	8,0
	13,2	14,0	10,0
CLARA TA20+TA50-16,6%	2,4	6,0	5,0
	6,0	6,0	6,0
	9,6	6,5	6,0
	13,2	7,5	7,0
CLARA TA20+TA50-23,0%	2,4	6,0	6,0
	6,0	9,0	8,5
	9,6	11,5	12,0
	13,2	16,5	17,0

VERDE TA20-16,6%	2,4	6,5	5,5
	6,0	5,0	5,0
	9,6	6,5	6,0
	13,2	6,5	6,0
VERDE TA20-23,0%	2,4	7,0	6,0
	6,0	12,0	10,0
	9,6	11,0	10,0
	13,2	16,5	14,0
VERDE TA50-16,6%	2,4	5,0	5,0
	6,0	5,0	5,0
	9,6	6,0	6,0
	13,2	7,0	6,5
VERDE TA50-23,0%	2,4	7,0	6,0
	6,0	11,0	8,5
	9,6	12,0	10,5
	13,2	11,0	10,0
VERDE TA20+TA50-16,6%	2,4	6,5	6,0
	6,0	6,5	6,0
	9,6	7,0	6,5
	13,2	7,0	7,0
VERDE TA20+TA50-23,0%	2,4	7,0	6,5
	6,0	11,0	8,5
	9,6	11,0	10,0
	13,2	12,0	10,0
B. ESCURA TA20-16,6%	2,4	5,5	5,0
	6,0	6,5	6,0
	9,6	7,0	7,0
	13,2	7,0	7,0
B. ESCURA TA20-23,0%	2,4	5,5	5,0
	6,0	6,5	7,0
	9,6	7,0	6,5
	13,2	7,0	7,0
B. ESCURA TA50-16,6%	2,4	5,5	5,0
	6,0	5,5	5,0
	9,6	7,0	6,5
	13,2	7,0	6,5
B. ESCURA TA50-23,0%	2,4	6,5	7,0
	6,0	6,5	6,0
	9,6	7,5	7,0
	13,2	7,5	7,0
B. ESCURA TA20+TA50-16,6%	2,4	6,0	5,5
	6,0	6,5	6,0
	9,6	6,5	6,0
	13,2	6,5	6,5
B. ESCURA TA20+TA50-23,0%	2,4	6,0	6,5
	6,0	6,0	6,0
	9,6	6,5	6,5
	13,2	7,0	7,0