



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

WÊNNYA JOYCE CARNEIRO RODRIGUES RAMALHO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DE ARGILAS NATURAIS E ORGANOFÍLICAS NAS
PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE EMULSÕES BASE ÓLEO PARA
APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO**

JOÃO PESSOA/ PB

Fevereiro/2021

WÊNNYA JOYCE CARNEIRO RODRIGUES RAMALHO

**AVALIAÇÃO DE ARGILAS NATURAIS E ORGANOFÍLICAS NAS
PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE EMULSÕES BASE ÓLEO PARA
APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento as exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof^o Dr. Heber Sivini Ferreira

JOÃO PESSOA/ PB

Fevereiro/2021

**AVALIAÇÃO DE ARGILAS NATURAIS E ORGANOFÍLICAS NAS
PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE EMULSÕES BASE ÓLEO PARA
APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO**

de autoria de

WÊNNYA JOYCE CARNEIRO RODRIGUES RAMALHO

submetida à apreciação da banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPCEM, da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título de mestre

Avaliada e aprovada em 24 de fevereiro de 2021 pela banca examinadora composta por:

PROF. DR. HEBER SIVINI FERREIRA
UFPB/PPCEM, Presidente, Orientador

PROF. DR. RAMON ALVES TORQUATO
UFPB/PPCEM, Examinador Interno

PROF. DR. GELMIRE DE ARAÚJO NEVES
UFCG/UAEMa, Examinador Externo ao Programa

PROF. DR. JÚLIO CEZAR DE OLIVEIRA FREITAS
PPGQ/UFRN, Examinador Externo ao Programa

R165a Ramalho, Wênnya Joyce Carneiro Rodrigues.

Avaliação de argilas naturais e organofílicas nas propriedades reológicas de emulsões base óleo para aplicação em fluidos de perfuração / Wênnya Joyce Carneiro Rodrigues Ramalho. - João Pessoa, 2021.
167 f.

Orientação: Heber Ferreira.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/Tenologia.

1. Engenharia de materiais. 2. Bentonitas. 3. Fluidos de perfuração. 4. Propriedades reológicas. I. Ferreira, Heber. II. Título.

UFPB/BC

CDU 620.1(043)

Primeiramente a Deus por tudo que me tens concedido. A minha família por todo apoio e força para que eu conseguisse conquistar esse título.

AGRADECIMENTOS

Primordialmente a Deus, por toda força e coragem ao longo do percurso para que eu pudesse dar mais esse passo tão importante na minha vida.

Aos pais maravilhosos que Deus me concedeu, José Filho e Lúcia, sem o apoio de vocês nada disso estaria acontecendo. Esse sonho está se concretizando graças ao amor e dedicação que sempre recebi.

Aos meus irmãos, Ranielyson e Wesley e sobrinhos, Maria Clara e Rodrigo Henrique, vocês sempre foram minha fortaleza.

Ao meu namorado, Matheus Bezerra, pelos inúmeros incentivos, por me mostrar que tudo isso seria possível, por todo amor, carinho e cumplicidade. Nós vencemos juntos!

A minha prima Mayéwe Elyênia, por total apoio e incentivo para que eu desse esse passo tão significativo e importante.

Ao meu orientador, Dr. Héber Sivini, por sempre ter acreditado em mim, por me fazer enxergar que eu seria capaz de mais essa conquista. Pelos magníficos ensinamentos, incentivo e disponibilidade. Ao Sr. todo o meu agradecimento.

Aos professores examinadores desta pesquisa, por aceitar a contribuir e enriquecer ainda mais esse estudo.

A Matheus Ferreira e Amanda Brito, por toda ajuda, ensinamentos, companheirismo e amizade. Vocês foram essenciais. A vocês minha eterna gratidão.

A técnica Larissa Fernandes, minha Laris. Por tudo e por tanto que me ajudou e contribuiu para realização dessa pesquisa. Como eu sempre disse: "...sua chegada no LAPAMA foi um presente para todos nós, e em especial, para mim...".

Aos meus amigos, Gabriel Duarte, Ananda Albuquerque, Olívia Macêdo, Rochanna Alves, Henrique Cardoso e vários outros companheiros e irmãos de amizade, vocês foram fundamentais ao longo dessa caminhada.

A todos que constituem a família LAPAMA. Foram momentos de efetivos aprendizados e ocasiões gratificantes.

*“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades,
lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram
conquistadas do que parecia impossível.”*

(Charles Chaplin)

RESUMO

Devido ao seu alto poder de adsorção, as argilas bentonitas vem sendo cada vez mais objeto de estudos científicos. Com isso, as bentonitas são amplamente aplicadas nas mais variadas áreas, indo desde a indústria metalúrgica à indústria petrolífera. No âmbito petrolífero, são utilizadas em fluidos de perfuração para atuarem como agentes viscosificantes, visando garantir uma maior eficiência no transporte de detritos para a superfície. As propriedades dos fluidos de perfuração são extremamente importantes, para o alcance do sucesso da perfuração do poço de petróleo. Esta pesquisa tem como objetivo avaliar a influência do tipo e da concentração de argilas bentoníticas naturais e organofílicas nos parâmetros viscoelásticos de fluidos emulsionados para aplicação em fluidos de perfuração base óleo vegetal. Inicialmente, a argila verde-lodo bruta foi submetida ao processo de beneficiamento, visando purificá-la, em seguida, uma parte dessa argila foi submetida ao processo de organofilização, e por fim, essas argilas foram utilizadas na preparação das emulsões. As amostras de argilas foram caracterizadas por CTC, DRX, FRX, AG E TG/DTA. Após a preparação das emulsões, as mesmas foram submetidas primeiramente a testes reológicos para obter as curvas de fluxo, logo em seguida, essa mesma amostra foi submetida a testes de varredura oscilatória, com a finalidade de obter os parâmetros viscoelásticos: módulo de armazenamento (G') e módulo de perda ou dissipação de energia (G''). A partir dos resultados, foi possível verificar a eficiência da purificação da argila verde-lodo bruta. As curvas de fluxo exibiram melhores ajustes das proporções mássicas: 50/50, 70/30 e 80/20 (O/W) ao modelo Newtoniano, e as proporções 90/10 e 95/05 (O/W) ao modelo Herschell-Buckley. Todas as emulsões foram caracterizadas como emulsões de baixa resistência ao escoamento e dilatantes ($n > 1$). Somente duas proporções das argilas verde-lodo organofílica e cloisite 20A foram estáveis fisicamente, sendo evidenciadas pela obtenção de $G'' > G'$ e serem totalmente independentes da frequência angular (ω), sendo possíveis de serem aplicadas como fluidos de perfuração.

Palavras-chave: bentonitas; fluídos de perfuração; propriedades reológicas.

ABSTRACT

Due to their high adsorption power, bentonite clays have been increasingly the subject of scientific studies. As a result, bentonites are widely applied in the most varied areas, ranging from the metallurgical industry to the oil industry. In the oil sector, they are used to act as viscosifying agents, aiming to ensure greater efficiency in the transportation of debris to the surface. The properties of drilling fluids are extremely important for the achievement of successful oil well drilling. This research aims to evaluate the influence of the type and concentration of natural and organophilic bentonite clays on the viscoelastic parameters of emulsified fluids for application in vegetable oil based drilling fluids. Initially, the raw slime-green clay was submitted to the beneficiation process, aiming to purify it, then, a part of this clay was submitted to the organophilization process, and finally, these clays were used in the preparation of the emulsions. The clay samples were characterized by CTC, DRX, FRX, AG AND TG / DTA. After preparing the emulsions, they were first subjected to rheological tests to obtain the flow curves, then this same sample was subjected to oscillatory scanning tests in order to obtain the viscoelastic parameters: storage module (G') and energy loss or dissipation module (G''). From the results, it was possible to verify the efficiency of the purification of the raw slime-green clay. The flow curves showed better adjustments of the mass proportions: 50/50, 70/30 and 80/20 (O / W) to the Newtonian model, and the proportions 90/10 and 95/05 (O / W) to the Herschell- Buckley. All emulsions were characterized as low flow resistance and dilating emulsions ($n > 1$). Only two proportions of the organophilic slime-green clays and cloisite 20A were physically stable, being evidenced by obtaining $G'' > G'$ and being totally independent of the angular frequency (ω), being possible to be applied as drilling fluids.

Keywords: bentonites; drilling fluids; rheological properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da montmorilonita	24
Figura 2 - Estrutura da argila esmectítica.....	31
Figura 3 - Diagrama esquemático do processo de organofilização, onde moléculas do sal quaternário de amônio foram introduzidas entre as camadas interlamelares de uma argila bentonítica sódica.....	35
Figura 4 - Mecanismos de desestabilização de emulsões.....	40
Figura 5 - Representação esquemática dos três tipos de ME mais comumente encontradas (1) óleo/água; (2) bicontínua e (3) água/óleo	44
Figura 6 - Classificação dos fluidos de perfuração.	48
Figura 7 - Representação esquemática do fluxo de deformação de um elemento fluido sob efeito de uma tensão cisalhante	52
Figura 8 - Representação gráfica da taxa de cisalhamento no fluxo.....	53
Figura 9 - Representação da relação trigonométrica entre o modulo complexo G^* , de armazenamento G' e de perda G'' com o ângulo δ	55
Figura 10 - Curvas de viscosidade (a) e de fluxo (b) de fluido newtonianos.	57
Figura 11 - Curva da viscosidade e fluxo para fluido newtoniano e não newtoniano.....	59
Figura 12 - Curvas de fluxo de fluidos newtonianos e não newtonianos de propriedades independentes do tempo de cisalhamento.....	60
Figura 13 - Etapas principais para o desenvolvimento desta pesquisa	68
Figura 14 - Resultados das análises granulométricas das argilas: (a) verde-lodo purificada, (b) verde-lodo organofílica, (c) Cloisite Na ⁺ e (d) Cloisite 20A.....	77
Figura 15 - Difratogramas das argilas verde-lodo purificada (a), verde-lodo organofílica (b), cloisite Na ⁺ (c) e cloisite 20A (d).	80
Figura 16 - Análise Térmica da argila verde-lodo purificada.....	82
Figura 17 - Análise Térmica da argila verde-lodo organofílica.....	83
Figura 18 - Análise Térmica da Cloisite Na ⁺	84
Figura 19 - Análise Térmica da Cloisite 20A	84
Figura 20 - Investigação do efeito estabilizador das argilas naturais e organofílicas sob concentração de 6000ppm e proporção mássica 80/20 (O/W).....	94
Figura 21 - Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 3000ppm da argila verde-lodo purificada	96

Figura 22 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 6000ppm da argila verde-lodo purificada	96
Figura 23 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 20.000ppm da argila verde-lodo purificada.....	98
Figura 24 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 3000ppm da argila verde-lodo organofílica	100
Figura 25 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 6000ppm da argila verde-lodo organofílica	101
Figura 26 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 20.000ppm da argila verde-lodo organofílica	101
Figura 27 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 3000ppm da Cloisite Na+	103
Figura 28 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 6000ppm da Cloisite Na+	103
Figura 29 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 20.000ppm da Cloisite Na+	104
Figura 30 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 3000ppm da Cloisite 20A.....	106
Figura 31 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 6000ppm da Cloisite 20A.....	106
Figura 32 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 20.000ppm da Cloisite 20A	107
Figura 33 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)	133
Figura 34 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)	134
Figura 35 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)	134
Figura 36 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)	135
Figura 37 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)	135
Figura 38 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)	136
Figura 39 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)	137
Figura 40 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)	137
Figura 41 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)	138
Figura 42 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)	138
Figura 43 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)	139
Figura 44 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)	140

Figura 45 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)	140
Figura 46 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)	141
Figura 47 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)	141
Figura 48 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)	142
Figura 49 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)	143
Figura 50 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)	143
Figura 51 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)	144
Figura 52 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)	144
Figura 53 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)	145
Figura 54 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)	146
Figura 55 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)	146
Figura 56 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)	147
Figura 57 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)	147
Figura 58 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)	148
Figura 59 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)	149
Figura 60 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)	149
Figura 61 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)	150
Figura 62 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)	150
Figura 63 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)	151
Figura 64 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)	152
Figura 65 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)	152
Figura 66 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)	153
Figura 67 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)	153
Figura 68 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)	154
Figura 69 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)	155
Figura 70 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)	155
Figura 71 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)	156
Figura 72 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)	156
Figura 73 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)	157
Figura 74 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)	158
Figura 75 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)	158
Figura 76 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)	159
Figura 77 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)	159
Figura 78 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)	160

Figura 79 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)	161
Figura 80 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)	161
Figura 81 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)	162
Figura 82 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)	162
Figura 83 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)	163
Figura 84 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)	164
Figura 85 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)	164
Figura 86 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)	165
Figura 87 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)	165
Figura 88 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)	166
Figura 89 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)	167
Figura 90 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)	167
Figura 91 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)	168
Figura 92 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)	168

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Modelos matemáticos	60
Tabela 3 - Capacidade de troca de cátions (CTC) da argila verde-lodo (bruta e purificada)	75
Tabela 4 - Diâmetro das partículas das argilas.....	77
Tabela 5 - Composição química das argilas: verde-lodo purificada, verde-lodo organofílica, Cloisite Na ⁺ e Cloisite 20A.....	79
Tabela 6 - Ajuste das emulsões com argila verde-lodo ao modelo Newtoniano.....	86
Tabela 7 - Ajuste das emulsões com argila verde-lodo ao modelo de Herschell-Buckley	87
Tabela 8 - Ajuste das emulsões com argila verde-lodo organofílica ao modelo Newtoniano	89
Tabela 9 - Ajuste das emulsões com argila verde-lodo organofílica ao modelo de Herschell-Buckley.....	89
Tabela 10 - Ajuste das emulsões com cloisite Na ⁺ ao modelo Newtoniano	91
Tabela 11 - Ajuste das emulsões com cloisite Na ⁺ ao modelo de Herschell-Buckley	91
Tabela 12 - Ajuste das emulsões com cloisite 20A ao modelo Newtoniano	92
Tabela 13 - Ajuste das emulsões com cloisite 20A ao modelo de Herschell-Buckley	93

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- EECC – estabilização do campo cristalino
- CTABr – brometo de hexadecil trimetilamônio
- CTC – capacidade de roca de cátions
- DRX – difração de raios X
- FRX – espectroscopia de fluorescência de raios X
- TG – Análise Termogravimétrica
- DTA – Análise Térmica Diferencial
- AG – Análise Granulométrica por Difração de Laser
- O/W – razão óleo/água
- MEs – microemulsões
- WB – Tensoativo Praepagem WB
- API – American Petroleum Institute
- HPHT – poços de alta pressão e temperatura
- τ – tensão de cisalhamento
- F – força
- A – área
- Δt – intervalo de tempo
- γ – taxa de cisalhamento
- μ – viscosidade
- G' – Módulo de armazenamento
- G'' – Módulo de perda ou dissipação de energia
- G* – Módulo complexo
- ω – frequência angular

δ – ângulo de defasagem entre a tensão aplicada e a deformação resultante

$\partial u_x / \partial y$ – taxa de deformação

μ_{ap} – viscosidade aparente

τ_0 – limite de escoamento real

K – índice de consistência

n – índice de fluxo

V – volume

C – concentração de azul de metileno

m – massa

mEq – Miliequivalente

PF – perda ao fogo

n – número inteiro

λ – comprimento de onda dos raios X incidentes

d – distância interplanar

θ – ângulo de difração

°C – Temperatura em graus Celsius

R² - Coeficiente de determinação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1 Objetivos.....	22
1.1.1 Geral.....	22
1.1.2 Específicos	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 Esmectitas	23
2.2 Argilas Bentonitas	25
2.3 Processo de Purificação	28
2.4 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)	30
2.5 Processo de Ativação.....	32
2.6 Processo de Organofilização	33
2.7 Emulsão	36
2.7.1 Emulsioneamento	38
2.7.2 Estabilidade das emulsões	39
2.7.3 Microemulsões.....	43
2.8 Fluidos de Perfuração	46
2.8.1 Características	46
2.8.2 Funcionalidade.....	47
2.8.3 Classificação	47
2.9 Propriedades reológicas.....	50
2.9.1 Parâmetros Reológicos	53
2.9.2 Classificação Reológica.....	55
2.10 Modelos Matemáticos	59
2.10.1 Modelo Newtoniano	60
2.10.2 Modelo de Herschel-Bulkley	61

2.10.3 Dilatante.....	62
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
3.1 Materiais	67
3.2 Métodos	67
3.2.1 Caracterização das argilas.....	69
3.2.2 Etapa 1 – Purificação das argilas e secagem em Spray Dryer	72
3.2.3 Etapa 2 - Processo de organofilização	73
3.2.4 Etapa 3 - Preparação das emulsões	74
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1 Caracterização das argilas	75
4.1.1 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	75
4.1.2 Análise granulométrica (AG).....	76
4.1.3 Fluorescência de raios X (FRX)	79
4.1.4 Difração de raios X (DRX).....	80
4.1.5 Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG).....	82
4.2 Reologia.....	86
4.2.1 Ajuste ao modelo Newtoniano e ao modelo de Herschell-Buckley	86
4.2.2 Observação morfológica	94
4.2.3 Parâmetros viscoelásticos	95
5. CONCLUSÕES	111
SUGESTÕES	112
REFERÊNCIAS	113
ANEXO	133

1. INTRODUÇÃO

O uso das argilas vem crescendo velozmente e despertando o interesse científico e tecnológico graças ao seu elevado poder de adsorção que, neste caso, não agridem o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas mundiais, além do baixo custo de produção (CRINI, 2006; TEIXEIRA-NETO & TEIXEIRA-NETO, 2009). Tendo em vista o seu alto poder adsorativo, este lhe é atribuído devido à elevada área superficial, alta porosidade e também pela capacidade de troca catiônica (ALKAN et al., 2004). Devido a sua gigantesca aplicabilidade, seja na agricultura, na indústria petrolífera, indústria têxtil, cosméticos, farmacêutica, metalúrgica, cerâmica, entre inúmeras outras, as argilas representam materiais de imenso interesse tecnológico.

Dentre essas aplicações, a que merece destaque é o uso de argilas esmectíticas como agente viscosificante mineral nos fluídos de perfuração de poços de petróleo (PORTO & ARANHA, 2010). Assim sendo, a bentonita é o segundo insumo mineral mais utilizado na formulação de fluidos de perfuração de petróleo em virtude de, principalmente, promoverem excelentes propriedades reológicas e de filtração (TONNESEN et al., 2010). Dentre essas propriedades a que lhe são conferidas é o fato dela atuar como agente controlador de viscosidade para uma maior eficiência no transporte de detritos para a superfície.

Os fluidos de perfuração desempenham importantes funções no processo de operação de perfuração de poços de petróleo, sendo, portanto: carrear os cascalhos gerados pela ação da broca, lubrificar e resfriar a broca, assim como, a coluna de perfuração e, sobretudo, manter a estabilidade do poço. Os fluidos são classificados em fluidos base água, fluidos base óleo ou emulsão e fluídos base gás. A particularidade de cada formação a ser perfurada é quem dirá o tipo de fluido adequado, podendo ainda, ser adicionado aditivos para o ajuste das propriedades desejadas àquela formação (CAENN et al., 2014).

Independente do tipo de fluido escolhido, todos eles apresentam limitações intrínsecas no que rege o seu desempenho. Desse modo, para suprir algumas limitações de desempenho do fluido base aquosa e restrições ambientais do fluido base óleo convencional, foram desenvolvidos fluidos oleosos sintéticos de base orgânica (FRIEDHEIM, 1996). O surgimento desse tipo de fluido gerou nos pesquisadores um entusiasmo a fim de conhecer se o mesmo possui propriedade e comportamento semelhante aos fluidos oleosos, bem como, avaliar se os fluidos oleosos sintéticos atendem todas as exigências ambientais como rege as leis. Jeon & Hong (2014) e Hong et al., (2019) utilizaram óleo sintético nas emulsões para investigarem o efeito estabilizador das partículas de argilas.

Por esta razão, esta pesquisa visa avaliar a influência do tipo e da concentração de argilas bentoníticas naturais e organofílicas nos parâmetros viscoelásticos de fluidos emulsionados nas proporções mássicas óleo/água (O/W): 95/05, 90/10, 80/20, 70/30 e 50/50 para aplicação em fluidos de perfuração base óleo vegetal.

1.1 Objetivos

1.1.1 Geral

Avaliar a influência do tipo e da concentração de argilas bentoníticas naturais e organofílicas nos parâmetros viscoelásticos de fluidos emulsionados nas proporções mássicas óleo/água (O/W): 95/05, 90/10, 80/20, 70/30 e 50/50 para aplicação em fluidos de perfuração base óleo vegetal.

1.1.2 Específicos

- Purificar fisicamente a argila do tipo verde-lodo;
- Organofilizar a argila verde-lodo purificada;
- Caracterizar fisicamente, quimicamente e mineralogicamente as argilas;
- Medir através de ensaios reológicos as curvas de viscosidade versus a taxa de deformação e os módulos de armazenamento (G') e perda (G''), em seguida, ajustar as curvas reológicas aos modelos Newtoniano e Herschell-Buckley
- Investigar o efeito dos parâmetros viscoelásticos (G' e G'') em função da frequência angular (ω) para os diferentes tipos de argilas (naturais e organofílicas).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

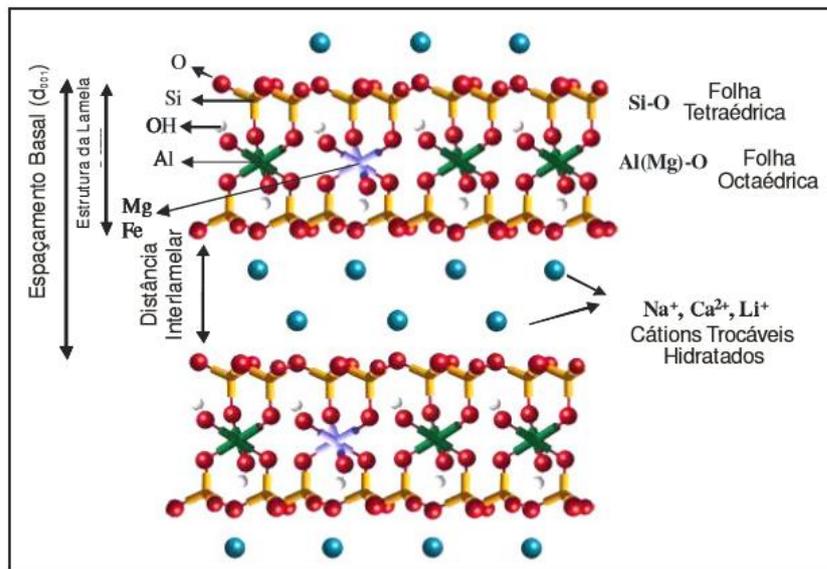
2.1 Esmectitas

Souza Santos (1975) define os argilominerais do grupo da montmorilonita como sendo composto por duas folhas de silicato tetraédricas, e uma folha octaédrica no centro, todas unidas entre si por oxigênio em comum. As argilas esmectíticas podem ser constituídas por argilomineral ou por argilominerais esmectíticos, influenciando nas propriedades físico-químicas e tecnológicas dos materiais argilosos (SOUZA et al., 2004). Soares et al., (2000) relata que além de influenciar nas propriedades mencionadas anteriormente, as argilas esmectíticas exercem influências também em alguns minerais acessórios, tais como, micas, feldspatos, cristobalitas e quartzos, porém esses não interferem em suas propriedades, uma vez que, atuam apenas como inertes.

Se tratando da estrutura das esmectitas, nas posições tetraédricas, pode haver substituição isomórfica do silício (Si) por alumínio (Al), todavia nas posições octaédricas o alumínio (Al) pode ser substituído por magnésio (Mg), ferro (Fe), dentre outros, assim como mostra a Figura 1. Independentemente do tipo de cátion a ser substituído, a estrutura estará desequilibrada eletricamente, com deficiência em torno de 0,66 de carga positiva por célula unitária. É possível equilibrar essa deficiência através da inserção de cátions hidratados anexados de maneira reversível às camadas, de forma que, quando necessário podem ser substituídos por outros tipos de cátions (Grimshaw, 1971, Souza Santos, 1992, Paiva, Morales e Valenzuela Diaz, 2008a e 2008b).

Souza Santos (1992) ainda aborda que em meio a uma dispersão aquosa, as moléculas de água podem penetrar entre as camadas de argila, fazendo com que as camadas se separem por completo. A ligação fraca entre as camadas é oriunda do elevado grau de substituição isomórfica.

Figura 1 - Estrutura da montmorilonita



Fonte: Paiva, 2008b.

Dentre os argilominerais, o grupo das esmectitas é considerado o mais importante economicamente, tendo em vista que, essa importância econômica dar-se-á pelo fato de ser fortemente dependente da sua capacidade de troca de cátions e de seus cátions trocáveis, tendo em vista que a CTC modifica as propriedades tecnológicas de insumos industriais, aumentando seu valor agregado (SOUZA SANTOS, 1989).

As esmectitas apresentam um desbalanceamento de carga nas arestas das partículas e entre as camadas. No primeiro caso, o desbalanceamento se dar pelo fato da capacidade de troca de cátions que estão fixados em sua superfície, enquanto que nas camadas, esse desbalanceamento é provocado devido às substituições isomórficas decorrentes das folhas tetraédricas e octaédricas. Esses desbalanceamentos de carga não promovem modificações na estrutura cristalina. A maioria dos argilominerais apresentam geralmente uma capacidade de troca cátions (CTC) de 40meq/100g não ultrapassando esse limite, enquanto que as argilas esmectíticas possuem uma (CTC) variando entre 80 a 150meq/100g, o que se torna bem superior quando comparado a outros argilominerais. Existem diversos fatores que influenciam a facilidade de troca de cátions, dentre eles estão, a valência, concentração, dimensões e hidratação. É fato ressaltar que a troca catiônica não ocorre aleatoriamente, pois existe uma certa preferência. Esta preferência depende de inúmeros fatores que podem ser resumidos em entropia, energia de estabilização do campo cristalino (EECC), distorção de

Teller, das atividades dos íons trocáveis, energia livre de hidratação e da energia eletrostática (SOUZA SANTOS, 1992).

2.2 Argilas Bentonitas

O termo bentonita originou-se devido a sua primeira localização num depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. Devido apresentar elevada plasticidade, a bentonita tem a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade (DARLEY & GRAY, 1988). Define-se a argila bentonita como sendo uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea (ROSS & SHANNON, 1926). A montmorilonita pertence ao grupo das esmectitas dioctraédricas e tem uma estrutura em camadas de Li^+ . As propriedades físicas, químicas e tecnológicas podem ser alteradas devido as diferenças de carga nas camadas, sua originalidade e os cátions interlamelares (SOUZA SANTOS, 1992, MORGADO, 1988).

As bentonitas agrupam-se em pacotes laminares no formato de cartas de baralho, onde cada lâmina possui uma espessura de 10\AA , ou seja, cada milímetro comporta 1 milhão de lâminas ocupando uma área de 750m^2 , caso as cartas fossem espalhadas. Portanto, as mesmas possuem elevada área superficial. Quando em contato com água, os pacotes compostos por argila tendem a se separarem conforme a água penetra entre as camadas, nesse sentido ocorre o efeito de dispersão, onde a separação das lâminas aumenta a superfície exposta com cargas superficiais originadas do desequilíbrio elétrico, de maneira que atrai as moléculas de água, originando um sol (Dennis et al, 2001). Segundo Souza Santos (1992), esse sol com uma proporção de mais de 2% de sólidos em massa pode se transformar em gel, quando em repouso, e novamente em sol quando submetido a agitação, tal fenômeno denomina-se de tixotropia.

São amplas as aplicabilidades das argilas bentonitas, porém as impurezas presentes implicam limites na sua aplicabilidade (BOYLU et al., 2010; GONG et al., 2016). Dentre as admissíveis aplicações, destacam-se o uso como agente viscosificante para fluidos de perfuração de poços de petróleo. Podendo ainda serem empregados como aglomerantes de areia de moldagem usadas em fundição, descoramento de óleo, entre outras funções (BERTOLINO et al., 2010).

Em certas aplicações, como por exemplo, nas de fluidos de perfuração, é necessário que haja o beneficiamento adequado da argila, uma vez que, as bentonitas se apresentam como inadequadas especificamente para esta aplicação devido não exibirem propriedades reológicas eficazes (BOYLU et al., 2010). Essa limitação das bentonitas promoveram vários estudos e pesquisas com a intenção de proporcionar soluções, assim como novas metodologias. Dentre elas, podemos citar o processo de purificação química e/ou física, uso de líquidos iônicos, polímeros ou resíduos industriais, compostos orgânicos, entre diversos (MENG et al., 2014; ZHUANG et al., 2016; LUO et al., 2017).

Ratkievicius *et al.*, (2017) utilizaram argila bentonita como aditivos em fluidos de perfuração visando correção de viscosidade. A superfície da argila foi modificada com o objetivo de dispersar a argila na fase orgânica de um fluido de perfuração à base de óleo vegetal. Os fluidos foram preparados com óleo de soja, álcool laurílico, triethoxylate, salmoura, bentonita modificada por brometo de hexadecil trimetilamônio (CTABr) e barita. A etapa de modificação da argila foi realizada usando três concentrações diferentes de surfactante catiônico. Para avaliar a modificação da superfície das argilas, a superfície medições de tensão e determinação de ângulos de contato no óleo de soja pelo método do aumento capilar foram realizados. Um delineamento fatorial 2^3 com ponto central triplicado foi realizado para avaliar a influência de a concentração de CTABr na modificação da argila, concentração do melhorador de viscosidade na composição da perfuração fluido e temperatura nas propriedades reológicas do fluido: viscosidade plástica, viscosidade aparente, tixotropia e força de escoamento. Como quantidades maiores de cátions quaternários de amônio foram adsorvidas na superfície da argila, foi observada diminuição do ângulo de contato, sugerindo uma afinidade crescente pelo óleo de soja. O estudo do efeito de variáveis independentes mostrou que a temperatura é o fator mais influente nas propriedades reológicas do fluido preparado.

Kumar; Lingfa, (2019) estudaram a caracterização das análises de FTIR, FRX E DRX de argila de caulim e argila bentonítica sódica para analisar os potenciais catalisadores para pirólise termo-catalítica. Esta pesquisa tinha como propósito avaliar a bentonítica sódica argila como um catalisador útil. Foi observado que a bentonita apresentou perdas menores de ignição, 2,2%, comparado ao caulim. Assim, considera-se a bentonita com aspectos favoráveis como catalisador para o processo de pirólise. Notou-se também, que a bentonita sódica é rica em CaO, o que resulta em um comportamento de qualidade frente ao caulim. Os intensos e amplos espectros de FTIR mostram que a aparência forte da banda de $3458,93 \text{ cm}^{-1}$ é referente a grande quantidade de água absorvida nas superfícies do caulim. A análise de DRX mostra que o tamanho médio dos cristais das amostras de bentonita e caulim se encontram respectivamente nos picos de absorção de $24,91 \text{ \AA}$ e

25,09A°. Estas caracterizações descrevem a influência de argilas comerciais como catalizadores proeminentes para serem utilizados para os métodos de reciclagem de resíduos plásticos.

Da Silva Favero *et al.*, (2019) também estudaram um dos mais variados tipos de argila bentonita, a Bentonita de Melo (BEM), obtida no Uruguai. Estes pesquisadores avaliaram a potencial aplicação através de diferentes testes. As análises de caracterização utilizadas foram, difração de raios X (DRX), espectroscopia de fluorescência de raios x (FRX), análise térmica (TGA/DTG), distribuição de tamanho de partícula, área de superfície, além de avaliarem o conteúdo microbiano da argila natural Bentonita de Melo. A caracterização físico-química do BEM indicou características compatíveis com as da argila, observou-se apenas reflexões de esmectita e quartzo como fases cristalinas e em termos de composição química, a maior presença de silício, alumínio e magnésio foi verificado. A avaliação microbiológica mostrou que o conteúdo microbiano da Bentonita de Melo apresenta níveis aceitáveis, de acordo com a legislação brasileira para produtos cosméticos. Também foi testada a argila bentonita para comparar os resultados com a Bentonita de Melo. Esses dois tipos de argilas foram analisados quanto à sedimentação, e constatou-se que a quantidade de sedimentação para o BEM foi (0,73 mL/min) e para a argila bentonita foi (0,63 mL/min). Logo, o BEM é um suspensor de agente melhor que a argila bentonita. A viscosidade apresentada pela amostra que contém BEM foi menor do que aquele que continha argila bentonita; ambos mostraram comportamento não-newtoniano e fluxo pseudoplástico. O pH da amostra contendo BEM foi próximo de neutro ($7,72 \pm 0,005$), enquanto o pH da amostra contendo a argila bentonita foi de $8,17 \pm 0,026$. Portanto, os resultados mostraram uma possível aplicação da argila de Bentonita de Melo em produtos cosméticos.

A argila bentonita também foi estudo dos pesquisadores Hass *et al.*, (2020), pois analisaram argila bentonita como suporte de um semicondutor de Níbio (Nb_2O_5) aplicados em tratamentos de efluentes têxteis com ênfase em fotocatalise heterogênea. A argila foi sintetizada na forma de pellets e imobilizada em lâminas de vidro e aplicada na degradação fotocatalítica. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear Al e Si - ângulo mágico (RMN), varredura Microscopia Eletrônica com Emissão de Campo (SEM-FEG) e difusa visível por Ultravioleta espectroscopia de refletância (UV-Vis - DRS). Os resultados obtidos indicam que o semicondutor foi imobilizado com sucesso em argila bentonita. Estes resultados mostram que o Nb_2O_5 suportado em argila bentonita em forma de pellets apresentou melhores resultados na degradação reativa do corante azul 19, após 2 horas, observou-se uma diminuição de 98% na banda referente ao grupo cromóforo, enquanto o material imobilizado em lâminas de vidro promoveu uma queda de 78% em 5 horas de

tratamento. Os testes realizados na ausência de H_2O_2 mostraram uma diminuição de 90% na banda referente ao grupo cromóforo em 2 horas, indicando que o uso de H_2O_2 é desnecessário.

Vipulanandan; Mohammed, (2020) avaliaram os efeitos do conteúdo de bentonita relacionados a perdas de fluidos e formações de torta de filtro através do método de teste de perda de fluido API e um método com uma formação de solo de argila de campo. Além disso, modelos de correlação e perda de fluidos foram utilizados para prever os resultados do teste. O modelo de API previu a perda de fluido a curto prazo (30 minutos) e a longo prazo (420 minutos). As perdas de fluidos nos solos argilosos tiveram permeabilidade 0,026 mD, sendo assim, inferiores ao método de papel de filtro API. O modelo Vipulanano previu a perda de fluido a curto e a longo prazo bem melhor do que o método do API. O modelo de Vipulanandan tem limites para a perda máxima de fluido. A perda máxima de fluido por unidade de área da argila campo era cerca de 50% menor que o papel de filtro API. A porosidade do conteúdo filtrado diminuiu com aumento do teor de bentonita, logo a porosidade da torta foi superior utilizando o papel de filtro API. A espessura da torta aumenta com o aumento do teor de bentonita, no entanto, a torta filtrada com o papel de filtro API obteve menor espessura comparado a formação de argila de campo.

2.3 Processo de Purificação

As bentonitas naturais são formadas por cerca de 80% de montmorilonita e o restante dos constituintes são matéria orgânica e alguns minerais acessórios, sendo eles incapazes de sofrerem expansão ou troca catiônica. Utracki (2004) afirma que a quantidade e a natureza dessas impurezas contidas nas argilas dependem demasiadamente do local de origem. Dentre essas impurezas encontradas, as mais comuns são: sílica, feldspato, gesso, albita, anortita, ortoclase, amatita halita, calcita, dolomita, siderita, biotita, moscovita, clorita, apatita, estilbita, pirita, caulinita, hematita, carbonato de sódio, entre outras. A depender da aplicação para o qual a argila é destinada, geralmente ela requer, além da purificação, modificações catiônicas. Por exemplo em que uma argila que possa ser utilizada na produção de nanocompósitos poliméricos não deve conter mais do que 5% de impurezas na sua composição (Norrish, 1954; Norrish & Rausell-Colom, 1963; Utracki, 2004).

Por este motivo, a etapa de purificação das argilas torna-se de grande relevância nos setores industriais e laboratoriais. Este processo ocorre de forma que as frações não argilosas sejam eliminadas, restando apenas as frações argilosas, uma vez que, estas frações são responsáveis por proporcionarem propriedades reológicas mais estáveis e controláveis (SINGH et al., 1992). Existem

infinitos métodos capazes e eficazes de promoverem essa purificação, dentre esses, os métodos físicos apresentam maior destaque, pois exibem boas alternativas devido ao fato de possuírem metodologias mais simples (THUC et al., 2010; GONG et al., 2016).

No decorrer dos anos foram desenvolvidos vários métodos de purificação de argilas, a exemplo de Thuc, Grillet, *et al.*, (2010) que estudaram três métodos distintos de purificação de bentonitas: purificação por centrifugação, purificação por tratamento ultrassônico seguido de sedimentação em diferentes tempos, e por fim, purificação por tratamento ultrassônico, sedimentação seguido de centrifugação. Os resultados apontaram o último tipo de purificação com a maior razão MMT/quartzo, cuja pureza e produção de MMT consistiu respectivamente em, 98% e 62% de m/m.

Yeşilyurt *et al.*, (2014) utilizaram bentonita modificada para avaliarem condições de purificação usando técnicas distintas, tais como: sedimentação, centrifugação e flotação. Os resultados propuseram constatar diferenças entre a purificação de argila modificada e a argila bruta, e que devido a isso, o processo de centrifugação teria que utilizar forças mais baixas. Notaram também que o processo de centrifugação e modificação poderiam ser realizados em conjunto, isto é, simultâneo. Com posterior seguimento do processo de flotação para atuarem no tratamento de impurezas secundárias. Com a metodologia e condições adotadas, os pesquisadores obtiveram 97% de MMT aliado a um rendimento equivalente a 71%.

Zhuang *et al* (2016) analisaram os efeitos do tensoativo CTAB (0,5 a 2,0 CEC) e em temperaturas diferentes (66, 150 e 180 °C) na estrutura de bentonitas organofílicas, assim como nas propriedades reológicas de fluidos base óleo composto por esta argila. Foi detectado que para valores acima de 1,0 CEC e 3 CTAB, a lipofilicidade da estrutura é reduzida e que a temperatura limite para aplicações em fluidos de perfuração é de no máximo 150 °C. Estes fluidos foram melhor ajustados ao Modelo de plástico ideal ou Bingham para taxas de cisalhamento maiores que 20 s⁻¹. Observou-se também que o fluido apresentou comportamento tixotrópico para temperaturas de até 150 °C, e para temperaturas acima de 180 °C tem-se a destruição total do gel.

Gong *et al.*, (2016) utilizaram a moagem, a dispersão e a centrifugação como métodos físicos para purificar argila bentonita. Estes métodos possibilitou o aumento de montmorilonita de 44% para 96, 5% permitindo um rendimento de montmorilonita superior a 70%. Através deste estudo, pôde-se constatar que o tamanho de partícula de bentonita bruta diminui com o aumento do tempo de moagem, observou que é necessário uma quantidade de dispersante adequada para não alterar o potencial da superfície e assim dificultar o processo de separação por dispersão aquosa, e por fim, verificou que

velocidades muito baixas de centrifugação diminuí o nível de pureza da bentonita purificada, por outro lado, velocidades elevadas promovem uma redução do rendimento da montmorilonita.

Bahranowski *et al.*, (2017) estudaram a influência de dois meios de purificação: por diálise e por centrifugação múltipla causados na montmorilonita sódica, sendo posteriormente usada na preparação de dois tipos de compósitos de minerais argilosos/TiO₂, um obtido de forma convencional e o outro obtido a partir da mistura de organomorilonita com mistelas inversas contendo espécies de Ti oxo-hidroxi. Os resultados obtidos revelaram que a forma de preparação do mineral argiloso afetou fortemente as propriedades texturais da montmorilonita convencional, porém apresentou o menor efeito sobre a textura comparado com os compósitos preparados com microemulsão inversa. Além disso, avalia-se que ambos os métodos de purificação promovidos na montmorilonita sódica são adequados para síntese de materiais compósitos.

2.4 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

Brindley (1980) define a troca catiônica como sendo a quantidade de íons, e cátions principalmente, que a argila pode adsorver e assim, promover a troca. A adsorção ocorre em maior parte pelos cátions devido a prevalecer um maior número de cargas negativas em detrimento de cargas positivas. Todavia, existem alguns sítios nos coloides em que as cargas são positivas facilitando assim, a atração por ânions.

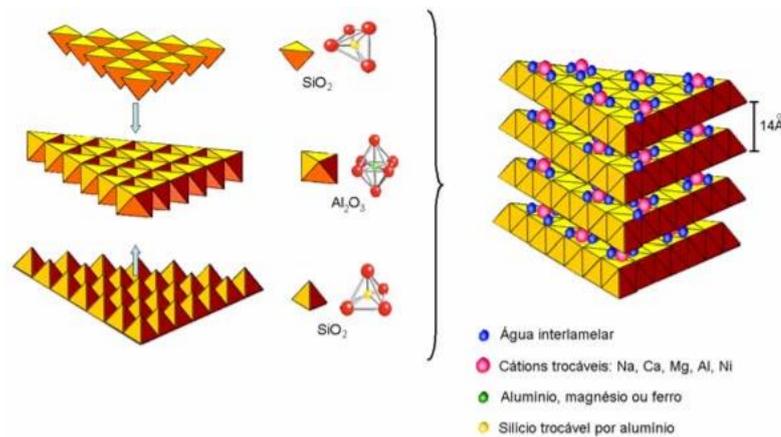
A capacidade de troca de cátions (CTC) é tida como uma propriedade de grande importância para os argilominerais, pois apresentam influências relevantes nas propriedades físico-químicas, além de tecnológicas nas argilas. Os cátions trocáveis são responsáveis por balancear as cargas negativas surgidas durante as substituições isomórficas e pelas ligações quebradas nas arestas dos cristais. Nos argilominerais esmectíticos, entre suas camadas, prevalece forças eletrostáticas fracas e de Van der Waals, nelas estão 80% dos cátions trocáveis responsáveis por balancear as cargas negativas oriundas das substituições isomórficas da estrutura cristalina e os 20% restantes, estão presos nas superfícies laterais, assim como representa a Figura 2 (LEITE *et al.*, 2008; ANADÃO, 2012).

Em se tratando das esmectitas, as mesmas oferecem uma elevada capacidade de troca de cátions pois, detêm-se de grandes substituições isomórficas nas folhas tetraédricas e nas octaédricas. Nas montmorilonitas, a capacidade de troca catiônica é dependente demasiadamente das substituições isomórficas que ocorrem na folha tetraédrica. Enquanto isso, a CTC das ilitas e cloritas se dar pelas

ligações quebradas e pela a troca dos íons K^+ nas arestas das ilitas ou dos íons Mg^{2+} na superfície das cloritas (SOUZA SANTOS, 1984; 1975).

Através do método da CTC pode-se determinar o excesso de carga negativa da argila, assim como, a capacidade de troca de cátions sendo expressas em milequivalentes do cátion por 100g de argila. (COELHO et al., 2007b; LEITE et al., 2008; ANADÃO, 2012). Portanto, os argilominerais bentoníticos possuem uma CTC variando de 80 a 150meq/100g de argila. Este valor é considerado elevado frente a outros tipos de argilominerais que não ultrapassam sequer o valor de 40 meq/100g de argila (MENEZES et al., 2008).

Figura 2 - Estrutura da argila esmectítica



Fonte: Martins et al., (2007).

É válido denotar que a capacidade de troca de cátions de forma facilitada depende estritamente de certos fatores, sendo eles, valência, dimensões e a hidratação. Pesquisas ainda mostram que há sim uma preferência por cátions de sódio, e este fato se deve exclusivamente a uma força de ligação baixa dependente do íon com menor número de oxidação favorecendo o processo da CTC, além de propiciar maior poder de hidratação (SOUZA SANTOS, 1989).

Ballah *et al.*, (2016) avaliaram a molhabilidade de três argilas intumescentes (beidellite, não tronita e montmorilonita) com diferentes íons intercalares (Li^+ , Na^+ , K^+ , e Ca^{2+}). Esta avaliação consistiu em usar o método de gota séssil estática para medir o ângulo de contato. Com isso, os resultados mostraram que os ângulos de contato da água nos filmes de argila variam em função da natureza do íon. Em relação ao efeito do tamanho de partículas, tem-se que os resultados obtidos na

montmorilonita em quatro tamanhos diferentes mostram que menores ângulos são obtidos em filmes de partículas de menores tamanhos. Constataram também que a natureza do cátion trocável influencia na rugosidade.

Yi, *et al.*, (2018) estudaram a molhabilidade superficial de superfícies de montmorilonita (001), uma vez que é afetada pela carga superficial e por os cátions trocáveis. Neste estudo também utilizou simulações de dinâmica molecular (DM). Os resultados obtidos mostraram que a superfície da MMT carregada negativamente tem energia de adsorção muito fraca para moléculas de água, porém possui atração eletrostática muito forte para cátions trocáveis. Notou-se que estes cátions possuem maior afinidade com as moléculas de água do que com a superfície da MMT, assim sendo, os cátions desempenham o papel dominante na determinação dos comportamentos de molhabilidade de superfície.

Abbaslou *et al.*, (2020) analisaram três tipos de sólidos argilosos diferentes, solos de caulim, sepiolita (argila fibrosa) e bentonita. Estes sólidos foram utilizados pelos autores para investigarem o potencial de dispersividade, adicionando 4% de materiais dispersivos e submetendo-os a forças cisalhantes. Os resultados mostraram uma alteração na razão de adsorção de sódio (SAR), sendo maior para o caulim, seguido da sepiolita e da bentonita. Observaram também que os solos argilosos com menor CTC têm mais potencial de remediação, sendo mais susceptíveis a dispersão. Os cátions de cálcio (Ca) e alumínio (Al) promoveram melhorias nas propriedades mecânicas e de dispersividade. Por fim, observaram que solos argilosos com propriedades de engenharia adequadas, são mais sensíveis a dispersão em comparação com outros tipos de argila com maiores valores de CTC e plasticidade.

2.5 Processo de Ativação

As aplicações industriais das bentonitas demandam a seleção de características específicas, como grau de inchamento, capacidade de troca catiônica, e outras propriedades. Atualmente, o mercado tem demandado muito as bentonitas sódicas, sendo a maior aplicação em extração de petróleo e gás e em nanocompósitos poliméricos. Atualmente, o Brasil não dispõe de bentonitas sódicas naturais, tornando-se necessário o processo de troca catiônica de cátions bi ou trivalentes, como por exemplo, cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) por cátions monovalentes, como sódio (Na^+), lítio (Li^+) e hidrogênio (H^+) com o objetivo de ativar as propriedades desejadas (RADOJEVIĆ e MITROVIĆ, 2007).

As bentonitas sódicas despertam grande interesse industrial e acadêmico devido as mesmas possuírem elevada capacidade de expansão na presença de água (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009). Portanto, como as argilas sódicas apresentam uma elevada hidratação são vastamente utilizadas para aprimorar as propriedades tixotrópicas de suspensões aquosas com bentonitas. A expansão é restritamente dependente do grau de substituição isomórfica do Al^{+} por Fe^{+} e Mg^{+} (FOSTER, 1953).

O processo de ativação, é também conhecido como, ativação alcalina, onde ocorre reações de dupla troca simples e reversíveis entre os íons interplanares dos argilominerais esmectíticos e os íons Na^{+} contidos na solução salina (RADOJEVIĆ e MITROVIĆ, 2007). Trata-se de um processo meramente estequiométrico, pois os íons hidratados do sólido cristalino são substituídos, de forma equivalente, pelos íons de sódio dissociados da solução. Quando utilizado o carbonato de sódio como reagente, o cátion Ca^{2+} interplanar é hidratado e substitui o Na^{+} do reagente, dando origem a um carbonato insolúvel, em contrapartida o sódio o substitui como cátion trocável interlamelar (SANTOS, 1975).

Muito embora, o processo de ativação da montmorillonita tenha sido restrito ao uso de ácidos, presentemente o uso de outros componentes vem sendo bastante ampliado, como por exemplo, o uso de ativação alcalina, ativação orgânica ou neutra por intermédio de compostos orgânicos e montmorilonitas naturalmente ativas (terras fuller), tratamentos térmicos e piralização (BABAKI et al., 2008; GUNAWAN et al., 2010; HUSSIN et al., 2011).

Qu et al., (2009) e Anderson et al., (2010) abordam a existência de dois tipos de aditivos, químicos orgânicos e inorgânicos. Estes minimizam as interações existentes entre a argila e a água, sendo bastante eficiente na redução de hidratação dos argilominerais. Os autores ainda citam que dentre os aditivos orgânicos, as moléculas catiônicas com grupos quaternários de amônio na sua estrutura são as mais utilizadas.

2.6 Processo de Organofilização

O uso de argilas com modificação superficial é uma área que tem crescido velozmente e recebido especial atenção nos últimos anos, devido ao fato de os mesmos serem vastamente ampliados em termos de aplicabilidade. A utilização de argilas organofílicas permite, por exemplo, sua aplicação em proteção ao meio ambiente, como adsorventes de poluentes orgânicos, e como componentes em

nanocompósitos poliméricos. Quando os silicatos lamelares são modificados quimicamente sua superfície deixa de ser hidrofílica e converte-se em organofílica, tornando-se compatível com componentes orgânicos (KAKEGAWA, N., OGAWA, M., 2002).

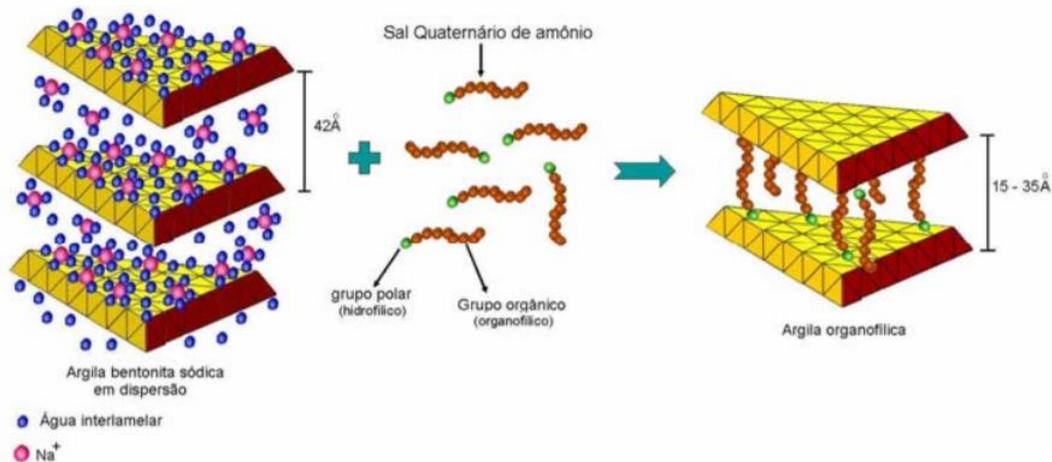
As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as do grupo da esmectita, especificamente a montmorilonita (bentonita), devido ao fato de a mesma possuir pequenas dimensões dos cristais e uma elevada capacidade de troca de cátions, isso faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e que sua eficiência de troca seja completa. Além disso, adição de moléculas orgânicas provoca a expansão na distância interplanar basal que passa de valores geralmente entre 12 e 16 Å para valores na faixa de 20 e 40Å. Contudo, essa expansão possibilita o estudo preciso por técnicas como difração de raios X e espectroscopia no infravermelho obtendo-se informação sobre a forma como os íons do sal (argilas organofílicas) estão orientados entre as lamelas da argila (Lagaly, 1986; Valenzuela Díaz, 1999).

A distância interplanar basal da argila bentonítica é determinada tanto pela composição química quanto pelas dimensões dos cátions, além disso esses fatores controlam também as propriedades adsorptivas e coloidais, que permitem atualmente o seu grande uso no setor industrial. Além dessas propriedades, os cátions alquilamônio e alquifosfônio podem conter grupos funcionais que apresentem afinidade de reação com a matriz polimérica ou, até mesmo em alguns casos, iniciar o processo de polimerização de monômeros, permitindo um avanço positivo na resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica (BARBOSA et al, 2006).

Paiva et al., (2008) esclarece que essa mudança de natureza das argilas pode ser feita através de várias técnicas, como: (i) adsorção ou interações íon-dipolo, (ii) troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, (iii) reação com ácidos, (iv) polimerização interlamelar, (v) desidroxilação e calcinação, bem como em (vi) tratamentos físicos tais como liofilização, ultrassom e plasma.

Dentre as mais variadas técnicas, a técnica que consiste na troca de íons tem sido a mais utilizada na modificação de argilas. Essa técnica consiste na substituição dos cátions trocáveis presentes no argilomineral por cátions orgânicos, como mostra a Figura 3. Quando submetidas em suspensão aquosa, as lamelas do argilomineral são separadas, desfazendo os empilhamentos, de modo a propiciar a intercalação e a troca com cátions orgânicos de cadeias longas, sendo os cátions de sais quaternários de amônio os mais empregados (BARBOSA et al., 2006).

Figura 3 - Diagrama esquemático do processo de organofilização, onde moléculas do sal quaternário de amônio foram introduzidas entre as camadas interlamelares de uma argila bentonítica sódica



Fonte: Martins et al., 2007.

Como já demonstrado na figura acima, os cátions trocáveis são preferencialmente os de sódio, pois tratam-se de cátions de caráter monovalentes, onde facilita a troca devido a existência de ligações fracas entre o cátion e a argila, além de a hidratação ser maior, o que resulta em maiores aberturas do espaçamento interlamelar. Para as argilas naturais que contêm cátions bivalentes em sua estrutura necessitam de passarem por um tratamento prévio antes de haver o tratamento de organofilização, esse tratamento nada mais é do que promover um intercâmbio entre os cátions bivalentes já existentes na argila, com cátions de sódio. O tratamento de organofilização promove como resultado, a redução da tensão superficial e a mudança do caráter de molhamento pela matriz polimérica. Estudos sobre a interação entre argilas e compostos orgânicos são apresentados por vários pesquisadores, entre eles, THENG (1947), LAGALY (1984) e YARIV e CROSS (2002).

Outra relevante aplicação das argilas bentoníticas têm sido no âmbito de agentes dispersantes na composição de fluidos de perfuração (CAENN & CHILLINGAR, 1996). No Brasil, essas argilas são oriundas do município de Boa Vista, no estado da Paraíba, onde são amplamente fornecidas para a indústria de petróleo. Tais argilas passam pelo tratamento organofílico, como já mencionado, e posteriormente a esse tratamento, são usadas para diversos fins (VAN OLPHEN, 1991).

O uso de bentonitas organofílicas como aditivos em fluidos de perfuração de base orgânica, foi estudado por Silva, *et al.*, (2014). Estes pesquisadores analisaram a modificação de bentonita através de surfactantes não iônicos, visando seu uso como dispersantes na composição de fluidos de perfuração de base orgânica. As caracterizações realizadas foram: Difração de raios X,

Termogravimetria e a interação das partículas de argilas modificadas com o meio solvente. Os resultados indicaram intercalações eficazes dos surfactantes e o intumescimento demonstrou compatibilidade química entre o meio orgânico e as partículas organofilizadas produzidas. Do ponto de vista reológico, esta argila pode ser utilizada como aditivos para fluidos de perfuração.

Ratkievicius *et al.*, (2017) estudaram os efeitos causados na modificação da superfície de argila bentonita para serem empregadas como aditivos em fluidos de perfuração. Essa modificação as superfícies da argila tinham como objetivo promover a dispersão da argila na fase orgânica de um fluido à base de óleo vegetal. Para solicitar tal modificação foi usado CTABr e Barita. Os resultados mostraram que foram adsorvidas grandes quantidades de cátions quaternários de amônio na superfície da argila, onde provocou uma redução no ângulo de contato.

Msadok *et al.*, (2020) estudaram o uso de uma argila modificada da Tunísia com surfactante catiônico (HDPy) em níveis de concentração diferentes (0,5 a 4,0) para serem aplicadas como viscosificantes para fluido de perfuração base oleosa. Os resultados mostraram aumento na tensão de escoamento e no coeficiente de consistência conforme o aumento da concentração de surfactante. Os melhores comportamentos foram obtidos para concentração de CTC equivalente a 3,0. Esta amostra de argila possui elevada tixotropia, podendo ser usada como intensificador de viscosidade para fluido de perfuração de poços de petróleo.

Merad *et al.*, (2020) analisaram o comportamento de dispersões de partículas organofílicas em gás-óleo usando um reômetro de tensão controlada. A superfície das partículas de argila foi modificada com cátions dimetildialquil quaternário de amônio. Os resultados afirmaram que todas as tensões exibem tensão de escoamento com um comportamento de desgaste por cisalhamento. As curvas de fluxo foram ajustadas aos modelos reológicos de Herschel-Bulkley e Carreau-Yasuda. Além disso, as dispersões apresentam comportamentos de gel mais pronunciada para cargas maiores.

2.7 Emulsão

As emulsões são sistemas compostos geralmente por dois líquidos imiscíveis (óleo e água), sendo um deles dispersos na forma de pequenas gotas esféricas. A solução que compõe o meio é chamada de fase contínua, e a solução que compõe as gotas é chamada de fase dispersa. Um sistema formado por gotas de óleo dispersas em uma fase aquosa é chamado de emulsão óleo em água (O/W).

Enquanto que um sistema formado por gotas de água dispersas numa fase oleosa é denominado de emulsão água em óleo (W/O) (MCCLEMENTS, 2005).

O procedimento para a formação das emulsões consiste em misturar dois líquidos imiscíveis através de uma etapa de homogeneização. Estas emulsões são formadas a partir da aplicação de energia mecânica utilizando-se misturadores do tipo rotor-estator, homogeneizadores a alta pressões, emulsificadores ultrassônicos, além de sistemas de membranas. Tais processos influenciam espontaneamente no diâmetro da gota e também, na estabilidade do sistema emulsionado, promovendo o desenvolvimento de emulsões com diferentes propriedades físico-químicas, organolépticas, tais como, textura, sabor, aparência e estabilidade (PERRIER-CORNET et al., 2005).

Emulsões compostas de fases imiscíveis são caracterizadas de termodinamicamente instáveis, pois mudam de estrutura continuamente para minimizar o efeito da energia livre. Contra essa natureza da emulsão, durante o processo da emulsificação, tanto a fase dispersa quanto a fase contínua desenvolvem domínios estruturais dependendo da composição e da energia externa (Hong & Fischer, 2016).

Dickinson (1992) aborda que há uma distinção entre as estabilidades termodinâmica e cinética, sendo assim, a primeira indica se o processo poderá ou não ocorrer, enquanto a segunda informa a taxa na qual o processo irá ocorrer (ATKINS, 2006). Como se tratam de sistemas termodinamicamente instáveis, informações a respeito dessa instabilidade cinética são de extrema relevância para o desenvolvimento de produtos que proporcionem propriedades desejáveis por um longo período de tempo.

Compostos como estabilizantes e emulsificantes são adicionados ao sistema emulsionado com a finalidade de promover a estabilização do meio emulsionado. Tais compostos são representados pelos polissacarídeos e proteínas, compostos de alta massa molar, como é o caso dos estabilizantes, onde sua principal ação é a modificação da viscosidade ou gelificação da fase contínua (aquosa) (DICKINSON, 1992). Enquanto os emulsificantes são moléculas anfifílicas que promovem o processo de formação da emulsão, tal como, a estabilização por ação interfacial (DICKINSON, 2003).

2.7.1 Emulsionamento

Daltin (2011) relata a existência de alguns fatores susceptíveis de influenciar os resultados finais na preparação de uma emulsão, podendo ser classificados em três grupos distintos.

Grupo I – Variáveis de formulação: natureza do agente emulsificante e das fases aquosa e orgânica, incluindo-se a temperatura.

Grupo II – Variáveis de composição: proporção relativa de água e óleo e concentração do agente emulsificantes. Estas variáveis são caracterizadas como sendo, variáveis extensivas.

Grupo III – Fatores mecânicos e de fluxos: tipo de equipamento utilizado, intensidade de agitação e o procedimento.

A definição das condições de formulação e composição são extremamente relevantes para que o processo físico ou físico-químico seja iniciado e assim, promover o processo de dispersão de uma fase em outra. Muitas são as maneiras de se proceder um emulsionamento, cada uma delas apresentando suas particularidades, tais como; através de agitações mecânicas e de fluxo, fazendo uso de agitadores de hélice ou turbina, homogeneizadores, moinhos coloidais, dispersores ultrassônicos e de fluxo, outra maneira seria por intermédio de inserção de gotas da fase interna no meio da fase externa, por meio de um processo essencialmente físico, como por exemplo, a condensação de vapor por redução da temperatura ou pela formação de dispersões por precipitações de soluções saturadas. Este processo possui uma peculiaridade, pois é somente utilizado em casos e substâncias específicas. Outra forma seria por meio da espontaneidade, ou seja, há a formação de um sistema emulsionado quase que espontâneo, onde ocorre o desenvolvimento de gotículas da fase interna em uma fase externa sem que haja a necessidade de grande agitação mecânica (DALTIM, 2011).

Desde muitos anos atrás o estudo da estabilidade das emulsões é extremamente importante, tendo em vista que tal estudo deve ser realizado durante as diferentes etapas do desenvolvimento da formulação, com o propósito de extrair dados que irão contribuir consideravelmente para seleção do produto de forma segura, estável e efetiva (CADWALLADER, 1989). O processo de centrifugação e a temperatura exibem papéis fundamentais para uma rápida avaliação da estabilidade da emulsão (RIEGER, 1996). Wittern *et al.*, (1985) aborda que o teste de centrifugação é de grande interesse, pois o mesmo possibilita a extração de informações muito rápida e comparável em relação as propriedades de estabilidade de diferentes emulsões.

Como já mencionado, a análise de centrifugação permite a verificação da estabilidade com bastante rapidez, podendo ainda, observar a separação de fases da dispersão, de maneira a analisar os processos de coalescência ou a cremação em função do tempo, ou seja, trata-se de uma ferramenta que permite identificar, em um curto espaço de tempo, possíveis instabilidades físico-químicas das formulações (AZZINI, 1999; CADWALLADERR, 1989; IDSON, 1993b; SILVA & SOARES, 1996).

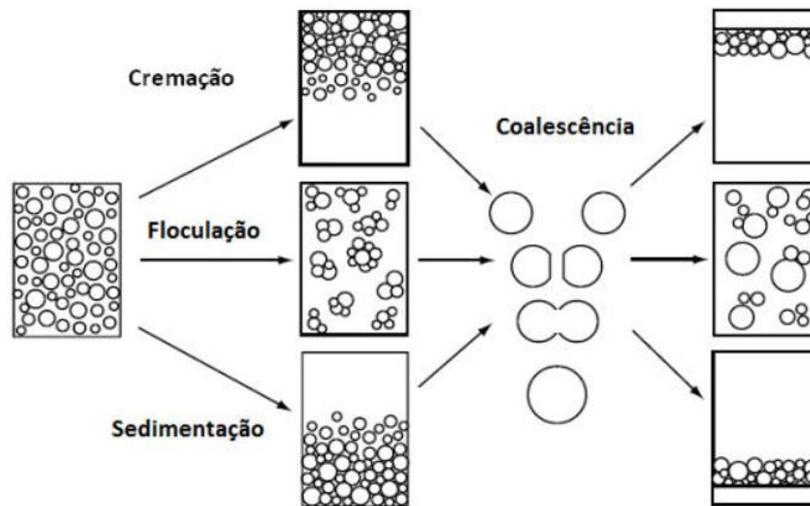
Outro fator não menos importante no que se diz respeito a estabilidade da formulação, é a temperatura. Pois, o aumento da temperatura aumenta a solubilidade em água dos emulsificantes aniônicos e em contrapartida, reduz a solubilidade dos tensoativos não iônicos. Além disso, o aumento da temperatura diminui a viscosidade do sistema emulsionado, permitindo o aumento da taxa de coalescência e a quebra da emulsão (DALVIN, 2011).

2.7.2 Estabilidade das emulsões

Como já introduzido na seção anterior, o termo estabilidade de emulsão refere-se à capacidade de determinada emulsão resistir a alterações nas suas propriedades ao longo do tempo. No entanto, quanto mais estável uma emulsão, mais vagarosamente ocorrerão alterações em suas propriedades. Como aborda Salager (2006), um sistema emulsionado é dito estável quando não sofre alterações perdurando por dias, meses ou até mesmo, por anos, e denomina-se instável se ocorre separação de fases após alguns instantes. Então, qualquer coisa entre esses extremos é necessária a quantificação da evolução da estabilidade com o tempo.

A instabilidade termodinâmica das emulsões é regida pela variação do tamanho das gotas, ou seja, à medida que a fase interna tenta se aglomerar, esta tende a se separar como uma segunda fase. Devido a isso, são adicionadas substâncias tensoativas (emulsificantes) ao meio de maneira a promover uma redução na tensão interfacial e, assim, retardar a segregação das fases (GOODWIN, 2004). A desestabilização das emulsões pode ocorrer por vários mecanismos, tais como cremação ou *creaming*, sedimentação, floculação e coalescência, assim como ilustra a Figura 4.

Figura 4 - Mecanismos de destabilização de emulsões



Fonte: Adaptado de Goodwin (2004).

Os mecanismos de cremação e sedimentação são oriundos da diferença de densidade entre as fases. O processo de cremação é o mais comum, uma vez que o óleo é normalmente menos denso que a fase aquosa. Já o processo de floculação, as gotículas de emulsão apresentam um mínimo secundário de energia, e se encontram extremamente próximas umas das outras, porém mantendo a integridade. Todos os mecanismos são reversíveis, ou seja, através de forças de cisalhamento o estado original pode ser reestabelecido. Já a coalescência é um pouco mais severa, sendo assim, irreversível, pois as gotículas se fundem umas com as outras, originando gotas maiores, podendo se manterem dispersas na fase aquosa ou até mesmo flutuar (GOODWIN, 2004).

Para Manning e Thompson (1995) a estabilidade das emulsões é afetada por alguns fatores físicos principais, que são:

- *Filme interfacial*: pois, o mesmo de maneira rígida, impede o contato entre as gotículas da fase dispersa e a coalescência. Essa rigidez é obtida através da adição de tensoativos, auxiliando na estabilidade do sistema.
- *Viscosidade da fase contínua*: a mobilidade da gotícula é afetada se a fase contínua apresentar uma elevada viscosidade, promovendo assim, uma redução na taxa de colisão entre a fase dispersa e posteriormente, inibir a coalescência e conseqüentemente quebra das emulsões.
- *Temperatura*: a viscosidade é diretamente afetada pela temperatura, quanto mais elevada for a temperatura, menor será a viscosidade da fase contínua e por conseguinte influenciará no processo de coalescência da fase dispersa. Além disso, o aumento da temperatura também irá

afetar a solubilidade dos tensoativos, promovendo assim, uma redução na rigidez do filme interfacial.

- *Tamanho das gotas da fase dispersa:* como já mencionado por Goodwin (2004) nos parágrafos anteriores, a originalidade de gotas maiores é resultado da coalescência de gotas menores. Contudo, quanto maior a dimensão das gotas, maior a probabilidade de ocorrer a coalescência das mesmas. Deste modo, emulsões que apresentam gotas menores proporcionam uma maior estabilidade, em contrapartida, emulsões com gotas maiores tendem mais rapidamente ao processo de coalescência e justamente por isso, exibem uma menor estabilidade.

Já Mirhossein *et al.*, (2007) aborda que, além dos fatores aqui já citados, existem outros fatores que corroboram para instabilidade das emulsões, sendo:

- *Volume da fase dispersa:* tanto o volume da fase dispersa quanto a densidade populacional influenciam na estabilidade da emulsão, tendo em vista que quanto maior for a população, maior será a probabilidade de ocorrer colisões e coalescência.
- *Presença de aditivos:* dependendo da natureza do emulsificante e da quantidade do mesmo, mais estável será a emulsão, pois maiores quantidades de emulsificante se depositarão na superfície das gotículas da fase dispersa, sendo, portanto, eficaz em impedir a agregação e permitir uma melhor estabilidade.
- *Presença de sólidos:* a inserção de sólidos finos ao sistema emulsionado permite obter uma maior rigidez ao filme interfacial, dificultando o rompimento do mesmo, e por conseguinte, a sua coalescência.
- *Carga das gotículas:* partículas com forças de repulsão diminuem os choques evitando assim, o fenômeno de floculação. A coalescência é inibida quando são usados emulsificantes iônicos, pois há uma repulsão da dupla camada elétrica. Essa repulsão se dá através da repulsão eletrostática.

Paswan, Mahto, (2020), avaliaram a o efeito da goma xantana (XG), bentonita e éster metil sulfonato de sódio (SMES) nas características reológicas e de filtração do fluido de perfuração à base de emulsão. O potencial zeta foi medido para verificar a estabilidade da emulsão e observaram que com o aumento da concentração de SMES e goma xantana melhoraram a estabilidade da emulsão.

Além disso, analisaram também o ângulo de contato e a tensão interfacial concluindo que, houve uma redução na tensão interfacial e um aumento no ângulo de contato.

Hajiabadi, Aghaei, *et al.*, (2019), investigaram o comportamento reológico de um fluido de perfuração mais comum na indústria de petróleo e gás, conhecidos como emulsões de óleo invertido (W/O). Foram adicionadas as emulsões uma variedade de aditivos de nano tubos de carbono de paredes múltiplas modificadas (MWNT) e analisadas em temperaturas diferentes com base em modelos reológicos conhecidos, como o modelo Carreau. Os pesquisadores concluíram que as amostras apresentaram comportamentos compatíveis com o modelo Carreau e demonstrou-se que os aditivos de nanomateriais são altamente eficientes na melhoria significativa das propriedades reológicas.

Liu, Pu, *et al.*, (2020), estudaram emulsões do tipo Smart Pickering, que são sistemas de emulsão inteligente de água em óleo (W/O) com ampla faixa de pH com base em interações entre nanopartículas de sílica pirogênica (NPs) e surfactante de amina. Tais pesquisadores validaram que devido à natureza altamente hidrofílica dos pHs, os NPs não foram capazes de permanecer estavelmente na interface do fluido imiscível e, portanto, o sistema emulsionado é desestabilizado. No entanto, O fluido de perfuração à base de emulsão Pickering com resposta ao pH mostrou propriedades reológicas ajustáveis, sendo ainda reversível por um processo cíclico de emulsificação e desmulsificação.

Guo, Ou, *et al.*, (2020), avaliaram a formação e a dissociação de hidratos em um sistema óleo/água/gás, usando um sistema Raman (microscópio confocal). Os resultados mostraram que a presença de óleo alterou a distribuição da concentração de metano no sistema. Também foi confirmado que a formação e dissociação de hidratos em altas taxas destruíram o WOI e até produzirão cadeias de gotículas de óleo, agregados de hidratos, gotas de condensação de fase dispersa, reversões de emulsão, etc., de modo que a estabilidade da emulsão seja destruída. A principal razão para a instabilidade de uma emulsão por eventos de hidrato é que a formação de hidrato altera a concentração de metano no sistema, produzindo um gradiente de alto potencial químico e gradiente de tensão interfacial do WOI (instabilidade de Marangoni). Devido a isso, essa pesquisa fornecerá uma base para o desenvolvimento de inibidores de hidratos no OBDF, a busca por emulsificantes mais eficazes.

2.7.3 Microemulsões

As microemulsões (MEs) são definidas como sendo sistemas transparentes, caracterizados pela mistura de óleo, água, tensoativo e co-tensoativo, de modo a formar um sistema termodinamicamente estável. Normalmente estes, são cognominados como agregados esféricos com diâmetro muito pequeno, numa faixa de 5 a 140 nm, enquanto o diâmetro das gotículas de uma emulsão é da ordem de 0,1 μm . As MEs podem ser classificadas também, como sistemas coloidais de diâmetro menor que $\frac{1}{4}$ do comprimento de onda da luz incidente e, justamente por este motivo, não são capazes de espalhar luz. E devido a este fato, entende-se o porquê de as MEs serem sistemas opticamente transparentes (LAWRENCE; REES, 2000; KAWAKAMI et al., 2002a; KAWAKAMI et al., 2002b).

Propriedades como, transparência, viscosidade baixa, elevada capacidade de solubilização de componentes em meios de baixa afinidade e grande área interfacial específica, estabilidade termodinâmica e isotropia óptica são exibidas por as microemulsões (MOULIK; PAUL, 1998; JÖNSSON et al., 1998; DAMASCENO et al., 2011).

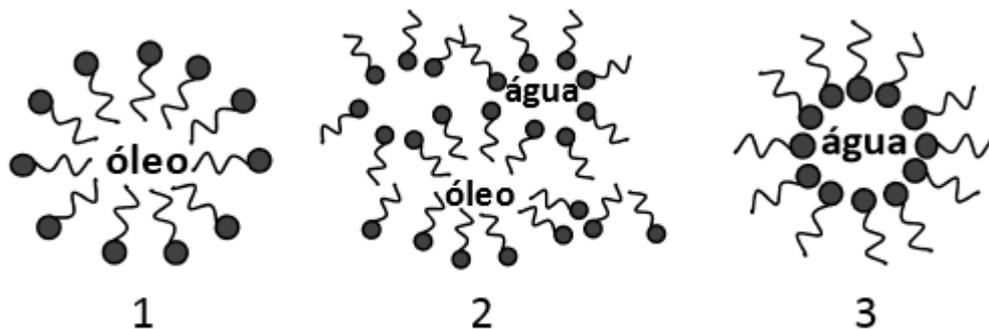
Segundo Formariz *et al.*, (2006), em termos de potencial de solubilização de substâncias, as microemulsões são superiores às soluções miscelares. Devido apresentarem excelente estabilidade termodinâmica, as mesmas proporcionam vantagens sobre as dispersões instáveis (suspensões e emulsões) de modo a oferecer um amplo tempo de vida útil. A principal diferença entre a emulsão e a microemulsão é regida pelo fato de a emulsão apresentar uma excelente estabilidade física no ramo farmacêutico, porém apresentam comportamentos instáveis termodinamicamente e, eventualmente, separam de fases. Outra diferença, não menos importante, está na aparência do sistema, pois as emulsões são opacas, enquanto as microemulsões são transparentes (LAWRENCE et al., 2000; NARANG; DELMARRE; GAO, 2007).

As MEs se apresentam de vários tipos, dependendo da polaridade dispersa, que são: óleo-água (O/W), água/óleo (W/O) e bicontínuas, assim como ilustra a Figura 5. O sistema óleo/água (O/W) se apresentam na forma de moléculas lipossolúveis localizadas no interior de gotículas esféricas de óleo e envolvidas por moléculas de tensoativos em um meio contínuo de água, enquanto o sistema água/óleo (W/O) se apresentam como moléculas hidrossolúveis que se encontram localizadas no interior de pequenas gotículas esféricas de água e envolvidas por moléculas de tensoativos em meio oleoso, sendo assim, a fase aquosa interna, dispersa ou descontínua, ao passo que a fase externa é composta pela fase oleosa, dispersante ou contínua (DAMASCENO et al., 2011). Contudo, em meio

a esses dois tipos de MEs, há a formação de um terceiro tipo de MEs, cuja estrutura apresentada é na forma de uma gotícula não-esférica, sendo denominada de uma microemulsão bicontínua. O surgimento desse terceiro tipo de ME pode ser constatado através de alguns mecanismos:

- Quando se aumenta de forma gradativa, por titulação, o volume da fase interna dos sistemas;
- Durante a migração de O/W para W/O ou vice-versa;
- E por fim, quando o volume das duas fases é bem próximo (TENJARLA, 1999; KREILGAARD, 2002; DAMASCENO et al., 2011).

Figura 5 - Representação esquemática dos três tipos de ME mais comumente encontradas (1) óleo/água; (2) bicontínua e (3) água/óleo



Fonte: JÚNIOR et al., 2003.

Pesquisas científicas abordam periodicamente a utilização de sistemas microemulsionados com o objetivo de promover e estimular o aumento de penetração cutânea de fármacos dos tipos lipofílicos e hidrofílicos (SINTOV; BOTNER, 2006; YUAN et al., 2006; HEUSCHKET et al., 2008; AZEEM et al., 2009; YUAN; ACOSTA, 2009; LIU; CHANG; HUNG, 2011; OKUR et al., 2011; ZHANG; KOHN, 2011; FANUN, 2012).

Nesta pesquisa, o material utilizado para compor a fase oleosa consistiu em um óleo biodegradável de base vegetal com solubilidade em água, isto é, não apresenta separação de fases, e por este motivo, não será necessário a classificação de Winsor, uma vez que se trata de um sistema homogêneo.

Tong *et al.*, (2016) utilizaram um método simples de diluição de microemulsão para preparar nanoemulsões fazendo uso de um óleo de cadeia longa em água/ sistema Span 80 - Tween 80 / parafina. Com o aumento da temperatura de diluição de 40 para 80 ° C, o diâmetro das gotículas de

emulsão diminuiu de 1,2 μm para 61 nm. O aumento na quantidade de água de diluição levou ao aumento do diâmetro das gotas das nanoemulsões. Enquanto isso, nanoemulsões com carga diferente, mesmo carga positiva, também foram formadas pela adição de várias concentrações de Jeffamine (D230) ou brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) nas microemulsões (A/O). Mais importante, as nanoemulsões de parafina, formadas *in situ* quando a microemulsão (A/O) foi adicionada aos fluidos de perfuração à base de água, têm uma capacidade efetiva de lubrificação e obstrução da permeabilidade. Portanto, a formação de nanoemulsão pelo método de diluição por microemulsão demonstrada aqui é de grande importância para aplicações práticas.

Curbelo *et al.*, (2018) desenvolveram um estudo experimental para caracterizar e preparar uma microemulsão à base de óleo vegetal formulada a partir de óleo de pinho e surfactantes não iônicos para funcionar como fluido de pré-lavagem em poços. Os resultados obtidos em ensaios de limpeza (teste de remoção), testes de molhabilidade e análises de compatibilidade de fluidos exibiram excelentes desempenhos na remoção de torta de filtro. Umedecimento da água aprimorado e compatibilidade reológica adequada dos sistemas de cimento/fluido de limpeza/lama e boa resistência à compressão também foram alcançadas. Por fim, este estudo demonstrou que a caracterização e preparação de fluidos de pré-descarga à base de óleo vegetal para aplicação na limpeza do poço de exploração promovem uma tecnologia mais limpa, fortemente alinhada com os desafios atuais enfrentados na indústria do petróleo.

Pal *et al.*, (2019) avaliaram o comportamento das fases de sistemas de microemulsão composto de éster metil sulfonato (MES) como surfactante, propan-1-ol como surfactante, salmoura e óleos alcanos com comprimentos variados de cadeia. Esses materiais foram estudados para aplicação na recuperação aprimorada de óleo. Verificou-se que os valores de tensão interfacial entre os sistemas de microemulsão e alcano são muito inferiores aos dos sistemas surfactante e alcano. As microemulsões preparadas foram caracterizadas por análise dinâmica de espalhamento de luz e os tamanhos de partículas foram obtidos na faixa de 5 a 80 nm. Estudos reológicos revelaram que as microemulsões exibiram comportamento não newtoniano com valores de viscosidade favoravelmente altos. Inundações em sandpack usando sistemas de microemulsão foram realizadas em escala laboratorial para prever o desempenho da microemulsão na recuperação de óleo. Verificou-se que as formulações de microemulsão injetadas podem atingir cerca de 30% de recuperação de óleo próximo das inundações secundárias convencionais de água.

Wanderley Neto *et al.*, (2020) desenvolveram um sistema de microemulsão óleo/água (O/A), denominado pré-flush, formulado a partir do uso de surfactante catiônico (DAC) e diferentes fases aquosas. Essa microemulsão trata-se de um novo fluido de lavagem de cimentação de alta eficiência,

capacidade de inversão de molhabilidade e propriedades químicas compatíveis com a do cimento. Os sistemas foram caracterizados por reologia, tensão superficial, diâmetro de gotículas, eficiência de remoção de torta de filtro, molhabilidade, teste de compatibilidade de fluidos e pela influência do pré-flush no desempenho das pastas de cimento. O sistema com 11,6% de C/S, 2,4% de fase oleosa e 86% de fase aquosa apresentou 100% de eficiência de remoção melhorou a molhabilidade da rocha e é compatível com o concreto, garantindo que não haverá alteração na o desempenho da cimentação do poço. Portanto, a microemulsão óleo em água é uma alternativa eficiente e ecológica para limpar os resíduos de fluidos não aquosos nos poços de petróleo.

2.8 Fluidos de Perfuração

A *American Petroleum Institute* (API) define fluido de perfuração como sendo um fluido usado em perfurações de caráter rotativo com a finalidade de desempenhar funções desejadas durante a operação de perfuração.

Segundo Thomas et al. (2001) os fluidos são como misturas complexas, que podem ser compostas por líquidos, sólidos, componentes químicos, e até mesmo, por gases. Por uma visão química, esses fluidos podem apresentar-se na forma de dispersão coloidal ou emulsão, a depender da temperatura.

De maneira sucinta, os fluidos de perfuração consistem em uma fase líquida, onde essa fase passa por um tratamento químico de forma a adequar suas propriedades às operações de perfuração (SOUZA SANTOS, 1992).

2.8.1 Características

Thomas et al. (2001) ainda aborda que durante o período do processo de perfuração, deve-se levar em consideração alguns fatores que são de grande relevância na operação em termos de afetar os fluidos, dentre estes, estão as variações de pressão, e temperatura e, não menos importante, a interação com a formação rochosa do poço. Por este motivo, os fluidos devem consentir algumas condições básicas, como oferecer estabilidade química, facilitar a separação de cascalhos na superfície, exibir capacidade em manter os sólidos em suspensão quando em repouso, ser inertes frente às rochas produtoras, aceitar a submeter-se a tratamentos químicos e físicos, ser bombeável,

apresentar-se poucos ou nada corrosivos e abrasivos em relação aos equipamentos do sistema operacional, promover as interpretações geológicas do material retirado do poço de forma clara, não contribuir com as agressões ao meio ambiente, além de ser acessível e viável economicamente.

2.8.2 Funcionalidade

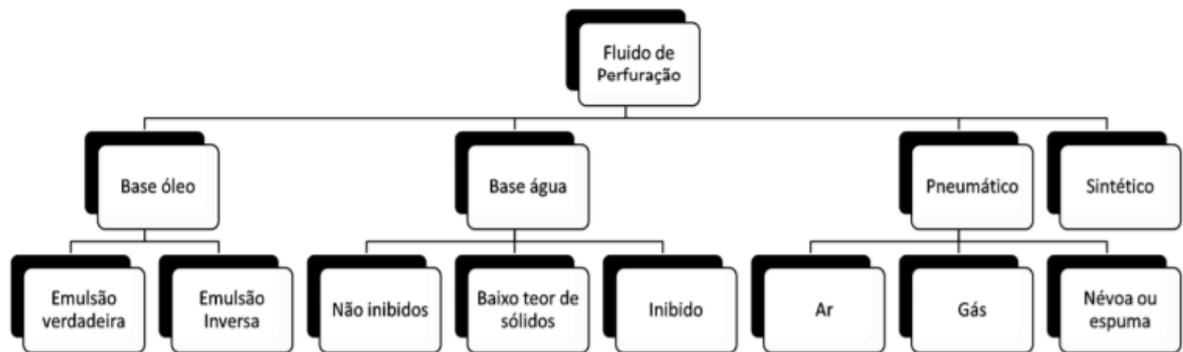
Caenn et al. (2014) relata que os fluidos de perfuração devem exercer inúmeras funções, dentre estas, destacam-se: promover a lubrificação, bem como, o resfriamento da broca e da coluna de perfuração; assegurar a estabilidade do poço; retirar os cascalhos resultantes da ação da broca; minimizar o processo de corrosão; reduzir o atrito entre a haste de perfuração e as paredes do poço; permitir a formação de uma camada pouco permeável, o reboco, com o objetivo de prevenir o inchamento de argilas hidratáveis causado pelas infiltrações, bem como, evitar o influxo de fluidos, como: água, óleo ou até mesmo, gases.

2.8.3 Classificação

A classificação dos fluidos de perfuração é feita a partir do constituinte predominante da fase contínua, como: fluidos à base de água, fluidos à base de óleo e fluidos à base de gás, como ilustrado na Figura 6. Em se tratando dos fluidos à base de óleo, a fase líquida contínua é composta por óleo, em contrapartida os fluidos a base de gás têm como constituinte da fase contínua o fluxo de ar ou gás natural, ambos injetados nos poços a uma alta velocidade, ainda quando necessário, adiciona-se agentes espumantes para remoção de influxos de água. Nos fluidos à base água, o constituinte da fase contínua é a água. É notório evidenciar que as partículas sólidas ali presentes, encontram-se em suspensão (CAENN et al., 2014).

Problemas graves podem ser causados pela falta de desempenho exigido pelos fluidos, estes problemas podem ser resumidos em: perda de circulação, instabilidade do poço e danos de formação. Tais problemas tornam-se mais graves em água profundas, oriundo da elevada pressão e temperatura (SONG et al., 2016).

Figura 6 - Classificação dos fluidos de perfuração.



Fonte: Modificado de Pereira (2008)

Os fluidos base água são amplamente utilizados pela indústria petrolífera para as perfurações de poços de petróleo, porque esses fluidos possuem um custo relativamente baixo, além de serem considerados mais corretos em termos ambientais, mas perfurações mais profundas são bastante requeridas nos dias de hoje, daí torna-se essencial a utilização de fluidos base orgânica (NUNES et al., 2014; BALABAN et al., 2015).

Por Marques (2014) os fluidos base óleo (não aquosos), foram desenvolvidos com o propósito de serem utilizados quando os fluidos de base água (aquosos) apresentem limitações, seja técnica ou de operação. A indústria de petróleo vive em buscas constantes por fluidos de perfuração que suportem condições severas de pressão e temperatura.

Desse modo, os fluidos base óleo e os fluidos base água apresentam vantagens e desvantagens um em relação ao outro. Nesse contexto, em termos de vantagens, os fluidos base óleo frente ao base água, apresentam: lubricidade; estabilidade de folhelhos reativos; controle do volume de filtrado; poços de alta pressão e temperatura (HPHT); formação de folhelhos argilosos e plásticos; permitem formações salinas de halita, silvita, carnalita, entre outros; formações de arenitos, que são danificáveis por fluidos base água; poços direcionais ou delgados ou de longo afastamento; formações com baixa pressão de poros ou de fratura. Muito embora os fluidos base oleosa apresentem inúmeras vantagens, os mesmos também são munidos de várias desvantagens perante os fluidos de base aquosa, sendo elas: dificuldade na detecção de gás no poço oriundo da sua solubilidade na fase contínua; baixas taxas de perfuração; maior grau de poluição; menor número de perfis que podem ser executados, limitação em combater à perda de circulação; além de possuir um maior custo inicial (BLAND et al., 2002; BYBEE, 2004; STRACHAN e KINGSTON, 2012).

Embora os fluidos base óleo apresentem extensa aplicabilidade no setor petrolífero, a deposição deste como resíduo no meio ambiente e o elevado custo para contenção, transporte e eliminação da lama do meio ambiente, restringem sua utilização na indústria em situações específicas, sendo muitas vezes, substituídos por outras alternativas mais viáveis economicamente e ambientalmente, como é o caso dos fluidos base aquosa.

Devido a toxicidade desse tipo de fluido, pesquisas de novos sistemas à base não aquosa têm sido extremamente solicitadas ultimamente devido aos malefícios causados ao meio ambiente (CAENN et al., 2014). Com o crescente número de pesquisas realizadas, o óleo vegetal tem se apresentado como o precursor que irá substituir o óleo diesel e a parafina. A implementação do óleo vegetal resulta em vantagens nos aspectos ambientais, sociais e econômicos, podendo ainda ser considerado como um importante fator de viabilização do desenvolvimento sustentável (NETO, 2002).

Portanto, esta pesquisa consistiu em desenvolver um fluido de perfuração base oleosa do tipo emulsão verdadeira, devido apresentar vantagens relativamente superiores comparado a fluidos de base aquosa. Este estudo teve como proposta erradicar ou minimizar as problemáticas existentes ao meio ambiente, e para isto, utilizou-se óleo biodegradável de base vegetal.

O desenvolvimento de fluidos baseados em óleos vegetais para metais em perfurações têm sido alvo de estudo ao longo desses anos. Burton *et al.*, (2014) estudaram a emulsificação de óleo vegetal em água por atomização ultrassônica sem uso de surfactantes e a comparação de dois tipos de fluidos, o convencional e o de base vegetal. Outra avaliação foi utilizar o óleo vegetal emulsionado em água para investigar sua eficácia como fluido em processos de moagem. Como resultados, obtiveram-se que o fluido base óleo vegetal apresentou baixas quantidades de rebarbas, baixa força de corte e espessura de cavacos, comparado ao fluido convencional. Dessa forma, este fluido é considerado mais eficiente na perfuração de poços.

Sulaimon *et al.*, (2017) desenvolveram um fluido a partir de um óleo vegetal local extraído da palma. O óleo bruto da palma foi convertido em éster metílico pelo processo de esterificação. Em seguida, o éster metílico foi utilizado como fluido para formular lamas à base de óleo. As amostras de lamas passaram pelo processo de laminação a quente a uma temperatura de 300°F. Os resultados revelaram que a lama à base de éster metílico da palma possui propriedades similares às da lama convencional à base de óleo sintético, mostrando uma boa toxicidade aguda com taxas de sobrevivência de mais de 50% das espécies marinhas após exposição de até 20000ppm de concentração de lama.

Sultan *et al.*, (2019) investigaram o efeito de um óleo vegetal, óleo de palma, em dois tipos de revestimentos de ferramenta de corte, o TiAlN e o TiSiN para perfuração de poços de petróleo. Os testes de perfuração foram realizados com velocidade de corte de 12 m/min e taxa de avanço de 0,025 mm/rot. Os resultados comprovaram que a perfuração usando o revestimento (TiSiN) apresentou melhores resultados em termos de vida útil (atingindo 7,54 minutos) em comparação com o uso da ferramenta revestida com TiAlN que atingiu apenas 4,19 minutos. Em relação a rugosidade da superfície, o melhor resultado foi obtido com a ferramenta revestida com TiAlN.

2.9 Propriedades reológicas

Mcclements (2005) define reologia como sendo a ciência que estuda a deformação e o escoamento dos materiais, onde grande parte dos ensaios reológicos são fundamentados na aplicação de uma força e no escoamento ou deformação resultante.

O escoamento de um corpo é caracterizado pela variação contínua do grau de deformação com o tempo. Assim sendo, a reologia busca prever o sistema de forças correspondentes a uma dada deformação ou escoamento de um corpo, ou de forma inversa, prever a deformação ou o escoamento resultante da aplicação de um sistema de forças ao corpo. Essa deformação pode ser espontânea e reversível (elástica) ou reversível (escoamento) (BARNES, HUTTON E WALTERS, 1989).

No âmbito da reologia existem dois grandes desafios, que são: primeiramente seria em estabelecer uma relação quantitativa entre a deformação e a tensão ao longo do tempo. Em segundo, seria estabelecer o desenvolvimento de relações entre o comportamento reológico de um determinado material e sua estrutura, composição e condições ambientais, como a temperatura e a pressão (DEALY e WISSBRUM, 1990).

Nos sólidos, as leis descrevem a alteração de volume, tamanho e forma do corpo. Enquanto nos fluidos, são regidos por leis que descrevem a variação da taxa de deformação em função da tensão pela qual o fluido foi submetido. Com a aferição de algumas propriedades do fluido, torna-se possível determinar como este fluido irá escoar sob condições de temperatura, pressão e taxa de cisalhamento (BARRA, 2004). Uma das diferenças entre os materiais sólidos e líquidos quando são acometidos à tensão de cisalhamento é que nos sólidos a tensão causa deformação, enquanto que nos líquidos ela provoca uma taxa de deformação, ou seja, os sólidos são elasticamente deformados, em contrapartida, os líquidos fluem (SCHRAMM, 2006).

Contudo, se tratando de materiais sólidos, a elasticidade é a propriedade de maior interesse, enquanto nos líquidos a propriedade mais relevante a ser estudada é a viscosidade. No entanto, quando não for possível diferenciar os materiais em sólidos ou líquidos de forma clara, a propriedade reológica de interesse passa a ser, para este caso, a viscoelasticidade (PASQUEL, 1999).

Segundo Moulik e Paul (1998) os conhecimentos sobre a reologia na indústria petrolífera irão auxiliar na análise comportamental dos variados tipos de fluidos empregados ao longo das etapas de perfuração, produção, transporte e refino. A viscosidade é um entre os parâmetros reológicos, que pode ser utilizado para se obter de informações que irão caracterizar fatores como, tipo, tamanho, forma e hidratação de micelas.

Fox e McDonald (2005) expõem que o regime de escoamento viscoso se classifica de acordo com a sua estrutura, podendo ser laminar e turbulento. No que rege o regime laminar, sua estrutura de escoamento se caracteriza pelo movimento suave em lâminas ou camadas. Já no regime turbulento, a estrutura do escoamento se caracteriza por movimentos tridimensionais aleatórios de partículas fluidas, em adição ao movimento médio.

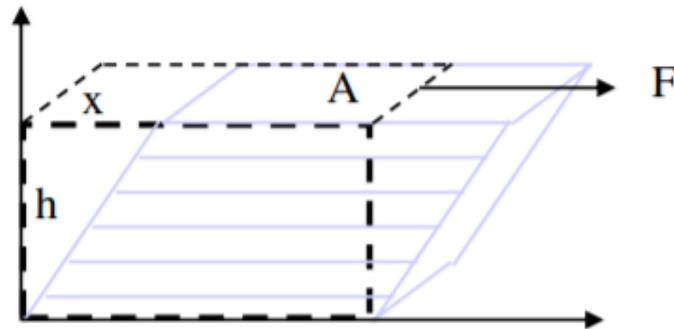
Em se tratando de fluxo turbulento, diz-se que a pressão aumenta conforme o aumento da velocidade de maneira mais rápida quando comparado ao fluxo laminar (DARLEY e GRAY, 1988). Portanto, é válido e de extrema importância estudar o comportamento reológico dos materiais, pois o mesmo permite avaliar a tensão de cisalhamento, a taxa de cisalhamento, bem como a sua viscosidade em termos de perfil de velocidade do fluido.

Levando em consideração o comportamento de um determinado elemento fluido entre duas placas paralelas, de maneira que a placa superior se mova em uma velocidade constante, sob efeito de uma força aplicada também constante, afirma-se que a tensão de cisalhamento aplicada ao elemento fluido é dada conforme Equação 1:

$$\tau = \frac{F \text{ (força)}}{A \text{ (área)}} \quad (1)$$

Durante um certo intervalo de tempo (Δt), o fluido passa pelo processo de deformação, como mostra a Figura 7.

Figura 7 - Representação esquemática do fluxo de deformação de um elemento fluido sob efeito de uma tensão cisalhante



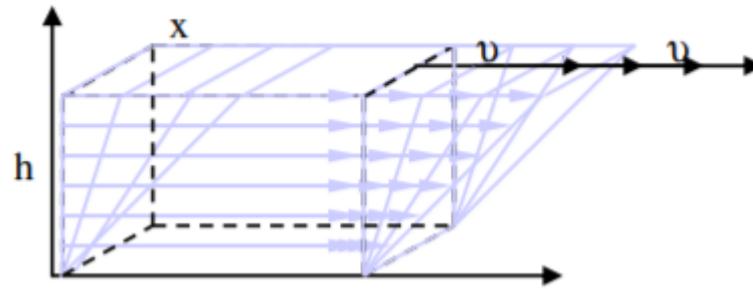
Fonte: Melo (2008).

No entanto, o fluido quando submetido à uma tensão de cisalhamento (τ), sofre uma deformação, sendo expressa corriqueiramente por taxa de deformação ou cisalhamento (γ). Segundo Melo (2008), a taxa de cisalhamento é definida como sendo a deformação, ou o movimento, pelo qual o material está submetido resultante à uma tensão cisalhante aplicada. Essa taxa é conhecida também como o gradiente de velocidade entre as placas ou o grau de deformação, conforme expressa a Equação 2.

$$\gamma = \frac{du_x}{dy} = \frac{\text{Velocidade (cm/s)}}{\text{distância (cm)}} = \frac{1}{s} = S^{-1} \quad (2)$$

A taxa de cisalhamento pode ser esquematizada conforme ilustra a Figura 8.

Figura 8 - Representação gráfica da taxa de cisalhamento no fluxo



Fonte: Melo (2008).

2.9.1 Parâmetros Reológicos

2.9.1.1 Viscosidade

Em líquidos, a equação que rege a viscosidade requer antes de tudo, a determinação dos parâmetros que envolvem o fluxo, como, tensão e a taxa de cisalhamento. Conquanto, a relação linear entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento (γ), pode ser descrita pela Equação 3.

$$\tau = \mu\gamma \quad (3)$$

Assim, a viscosidade (μ) é designada como sendo a medida de resistência que o fluido apresenta ao fluxo (SCHARAMM, 2000).

2.9.1.2 Módulo de Armazenamento (G') e Módulo de Perda (G'')

A maioria dos materiais apresentam um comportamento reológico que os classificam entre sólido e líquido, isto é, elástico e viscoso, sendo assim denominados de viscoelásticos. O estudo reológico é realizado a partir de testes oscilatórios e rotacionais. Os testes oscilatórios são realizados

para estudar as propriedades viscoelásticas da amostra, enquanto que os testes rotacionais estudam o comportamento de fluxo de um determinado material (SCHRAMM, 2006).

Na reologia oscilatória, pode-se medir o caráter sólido ou as características elásticas dos materiais através do módulo elástico (G') (KHATKAR; SCHOFIELD, 2002). Este parâmetro também pode ser chamado de módulo de armazenamento de energia e indica que a energia de tensão é temporariamente armazenada durante o teste, porém pode ser recuperada posteriormente (SCHRAMM, 2006). Sendo também dependente do rearranjo das moléculas durante o período de oscilação (ROSS-MURPHY, 1995). O módulo viscoso ou módulo de perda (G'') é a medida do líquido ou das características viscosas (KHATKAR; SCHOFIELD, 2002). O parâmetro G'' é definido pela razão entre a tensão e a força, sendo medido por a quantidade de energia dissipada ou perdida por ciclo. A energia utilizada para iniciar o fluxo é irreversivelmente perdida e transformada em calor de cisalhamento (ROSSMURPHY, 1995; WATANABE; BELL; BROCKWAY, 1998).

Os módulos de armazenamento (G') e perda (G'') são medidos através do módulo complexo (G^*), onde este último é definido como sendo a razão da tensão sobre a deformação, onde cada módulo é um vetor, podendo ser representado por um número complexo. O módulo pode ser medido em termos de tensão ou flexão (E^*), compressão (K^*) e cisalhamento (G^*).

A relação entre o módulo complexo e seus componentes é dada por uma razão trigonométrica, conforme Equação 4 e Figura 9.

$$G^* = G' + iG'' \quad (4)$$

Onde,

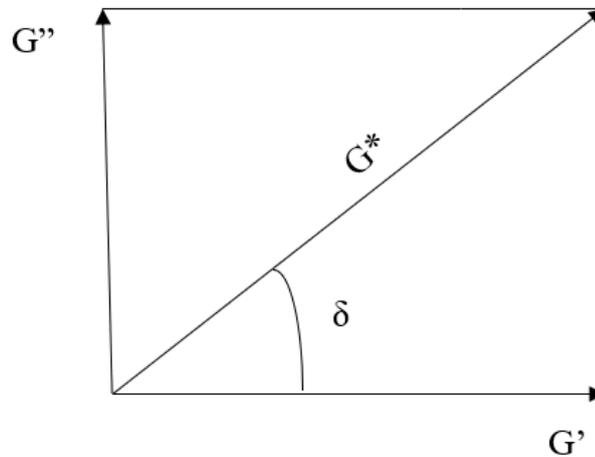
G^* : é o módulo complexo;

G' : é o módulo de armazenamento;

G'' : é o módulo de perda;

Sendo $i = \sqrt{-1}$.

Figura 9 - Representação da relação trigonométrica entre o módulo complexo G^* , de armazenamento G' e de perda G'' com o ângulo δ .



Fonte: Autoria própria

Pode-se ainda definir o fator de perda, ou tangente de perda, como sendo a razão entre o módulo de perda pelo módulo de armazenamento, como mostra a Equação 5 (HAINES, 1995; PRICE, 2002; FERRY, 1980).

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (5)$$

Onde δ , é o ângulo de defasagem entre a tensão aplicada e a deformação resultante.

2.9.2 Classificação Reológica

A partir da análise da relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento, os fluidos podem ser classificados reologicamente como, newtonianos e não newtonianos.

2.9.2.1 Fluidos Newtonianos

Steffe (1996) aborda que a classificação dos fluidos em relação ao comportamento reológico envolve a determinação, bem como a análise da relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento para uma condição de temperatura e pressão.

Segundo a Lei de Newton da Viscosidade, a relação entre a tensão de cisalhamento e o gradiente local de velocidade é definida através de uma relação linear, sendo a constante de proporcionalidade, a viscosidade do fluido, conforme indica a Equação 6. Todavia, todos os fluidos que seguem este comportamento são denominados fluidos newtonianos.

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{\partial u_x}{\partial y} \quad (6)$$

Onde,

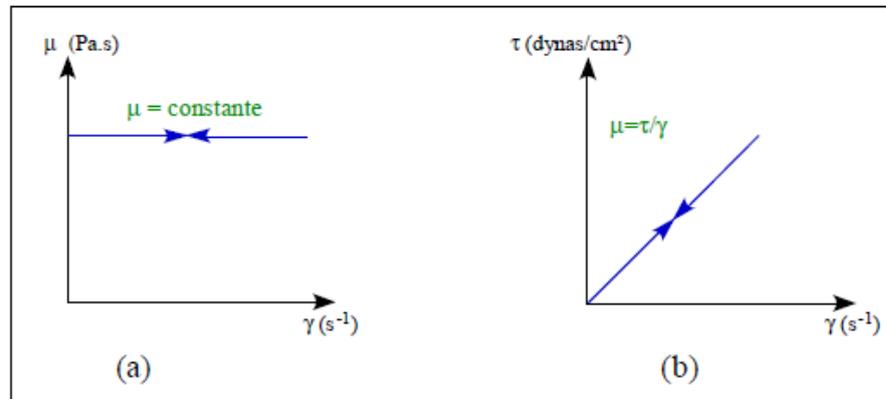
τ_{yx} : Tensão de cisalhamento (N/m²);

$\partial u_x / \partial y$: taxa de deformação (s⁻¹);

μ : viscosidade (mPa.s).

A Figura 10 ilustra o comportamento de um fluido Newtoniano relacionado a viscosidade e a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento submetido a pressão e temperatura constantes.

Figura 10 - Curvas de viscosidade (a) e de fluxo (b) de fluido newtonianos.



Fonte: SHIROMA (2012).

A viscosidade é somente influenciada pela temperatura e pressão. Essa classe abrange todos os gases e líquidos não poliméricos e homogêneos, como por exemplo, o ar, água, leite, soluções de sacarose, mel e óleos vegetais (SHIROMA, 2012).

2.9.2.2 Fluidos Não Newtonianos

Em se tratando dos fluidos não newtonianos, a relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento não é constante, mesmo que esteja em escoamento laminar sob temperatura e pressão constantes. Estes fluidos são classificados por meio do comportamento da curva de fluxo e dos modelos matemáticos.

Desse modo, este tipo de fluido não apresenta viscosidade única, pois a mesma varia com a taxa de cisalhamento. Com isso, qualquer fluido não newtoniano pode ser definido e expresso pela Equação 7.

$$\mu_{ap} = \frac{\tau}{\gamma} \quad (7)$$

Onde,

μ_{ap} : viscosidade aparente (mPa.s);

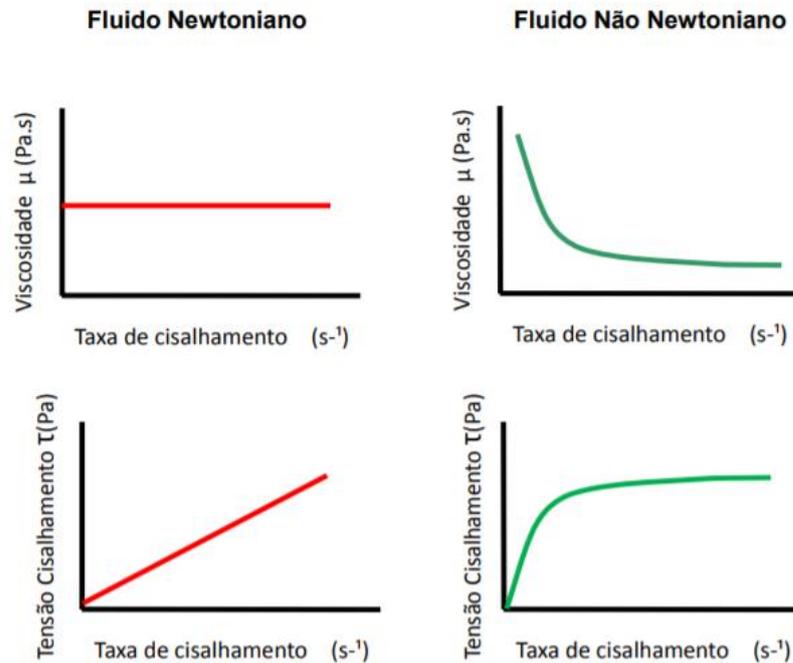
τ : tensão de cisalhamento (N/m²);

γ : taxa de cisalhamento (s⁻¹).

A viscosidade aparente (μ_{ap}) é definida como sendo a viscosidade que o fluido teria caso ele fosse newtoniano. Sempre que mencionada, essa viscosidade deve vir precedida da taxa de cisalhamento a que corresponde. Em termos de aplicabilidade em indústrias petrolíferas, alguns fluidos não newtonianos são de grande interesse para a mesma. Dentre estes fluidos, podemos citar, emulsões concentradas de óleo em água e água em óleo, dispersões de argila em água, soluções poliméricas, fluidos gelificados, pastas de cimento, petróleo e derivados de elevada viscosidade, asfaltos e misturas asfálticas (MACHADO, 2002).

Em resumo, os fluidos newtonianos apresentam viscosidade constante e seguem em conformidade a Lei de Newton que diz respeito a viscosidade, e sua representação gráfica é expressa através de uma reta. Em contrapartida, os fluidos não newtonianos são aqueles que exibem viscosidade não constante, ou seja, não obedecem às Leis de Newton. Normalmente, estes apresentam variações em seu comportamento reológico, permitindo com que se afastem do modelo de Newton. A seguir a Figura 11 esquematiza o comportamento gráfico para os dois tipos de fluidos, newtonianos e não newtonianos.

Figura 11 - Curva da viscosidade e fluxo para fluido newtoniano e não newtoniano.

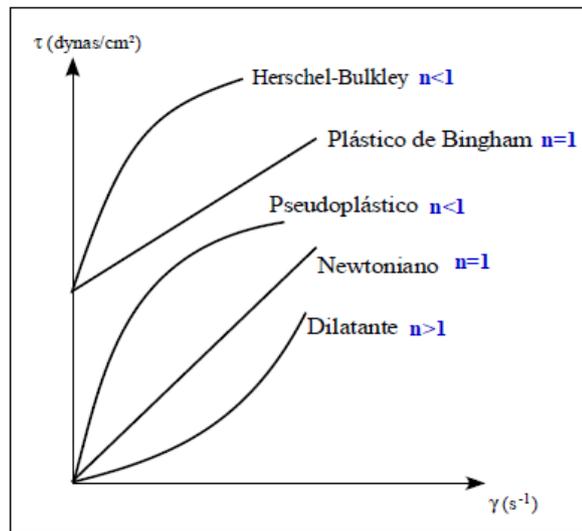


Fonte: Diaz (2002) apud Melo, K. C. (2008).

2.10 Modelos Matemáticos

Através dos parâmetros reológicos torna-se possível avaliar, e posteriormente, definir o comportamento de fluxo de um determinado fluido. Os comportamentos são determinados considerando um modelo matemático particular, onde este, influencia diretamente no cálculo das perdas de carga na tubulação, bem como, na velocidade de transporte dos cascalhos. Além do modelo de Newton, existem outros modelos que são denominados como não newtonianos, dentre estes, os mais usuais são, o de Bingham ou plástico ideal, o de Ostwald de Waale ou de potência, o de Herschel-Bulkley ou potência modificado e o de Casson (MACHADO, 2002), cujas curvas de fluxo característicos de alguns modelos matemáticos estão representadas na Figura 12.

Figura 12 - Curvas de fluxo de fluidos newtonianos e não newtonianos de propriedades independentes do tempo de cisalhamento.



Fonte: SHIROMA, (2012).

Para cada modelo reológico estão associados certos parâmetros, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Modelos matemáticos

Modelo Matemático	Equação do Modelo
Newtoniano	$\tau = \mu \cdot \gamma$
Bingham	$\tau_{yx} = \tau_0 + \mu_p \gamma$
Ostwald De Waale	$\tau = K \gamma^n$
Herschel-Bulkley	$\tau_{yx} = \tau_0 + K(\gamma)^n$
Dilatante	$\tau = K \gamma^n$
Casson	$\tau = \sqrt[n]{\tau_0^n + (\gamma \eta_0)^\eta}$

Fonte: Autoria própria

2.10.1 Modelo Newtoniano

Newton considerou que a curva equivalente à Equação 8, para um fluido ideal seria uma linha reta partindo da origem dos eixos. Contudo, os fluidos são ditos newtonianos quando a viscosidade só é influenciada pela temperatura e pressão. Durante o escoamento de um fluido Newtoniano, em

regime laminar, existe uma proporcionalidade entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento. Apenas uma única determinação experimental é suficiente para definir o único parâmetro reológico do fluido Newtoniano. A sua viscosidade é única e absoluta, pois a razão entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento é constante.

De maneira matemática, podemos definir os fluidos Newtonianos pela Equação 8:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (8)$$

onde μ é constante, definida por viscosidade dinâmica absoluta, é um parâmetro constante e, por consequência, a relação $\tau/\dot{\gamma}$, também (MACHADO, 2002).

2.10.2 Modelo de Herschel-Bulkley

Este modelo é uma modificação do modelo de Ostwald de Waale, onde inseriu mais um parâmetro, o limite de escoamento real (τ_0). Classificam este modelo como sendo o mais completo em comparação aos demais modelos, pois é o único que envolve três parâmetros: o limite de escoamento real (τ_0), o índice de consistência (K) e o índice de fluxo (n), assim como mostra a Equação 9. O modelo de Hershel-Bulkley é também chamado de fluido de potência com limite de escoamento ou fluido de potência modificado. As dispersões de argila com polímeros são exemplos usuais de materiais que exibem um limite de escoamento real. Estes exemplos são amplamente utilizados nas indústrias de petróleo como fluidos de perfuração (MACHADO, 2002a).

$$\tau = k(\dot{\gamma})^n + \tau_0 \quad (9)$$

Quando uma força externa aplicada sobre o sistema é inferior à força equivalente que forma a rede, diz-se então que ocorre apenas uma deformação elástica no sistema. No entanto, quando a força externa é superior a força da rede é que esta se desfaz e provoca uma mudança de posição irreversível em um elemento de volume. Assim, a tensão que ultrapassa este ponto é denominada de limite de escoamento real (MACHADO, 2002).

2.10.3 Dilatante

Trata-se de um modelo cujo comportamento reológico é independente do tempo. Estes fluidos caracterizam-se por exibirem um aumento na viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento. Os fluidos dilatantes apresentam uma curva inversa comparado ao fluido pseudoplástico, isto é, possuem inclinação maior que a unidade ($n > 1$). Este modelo é expresso pela Equação 10.

$$\tau = k\gamma^n \quad (10)$$

Em que,

K: índice de consistência;

n: índice de comportamento ou de fluxo.

Ao se falar em fluido dilatante, imagina-se de imediato, sendo um líquido contendo exclusivamente líquido suficiente para preencher todos os espaços vazios existentes entre as partículas quando em repouso, ou quando submetidas a velocidades de cisalhamento muito baixas (BENNET e MEYERS, 1982).

De acordo com Shiroma (2012), os fluidos dilatantes são quase que newtonianos. As partículas se movem umas em relação as outras rapidamente, com isso, elas requerem um espaço maior e o fluido como um todo dilata. Devido não existir líquido suficiente para preencher os espaços vazios existentes, a viscosidade aparente aumenta.

Exemplos que apresentam este tipo de comportamento são as suspensões de amido, soluções de farinha de milho e açúcar, suspensões de silicato de potássio e areia (MACHADO, 2002).

Os modelos matemáticos de forma geral, são amplamente utilizados para determinar o comportamento de fluxo para os mais variados tipos de fluidos. Com isso, muitos pesquisadores fazem uso com a finalidade de avaliar os parâmetros reológicos e a partir disso, fazer o ajuste ao modelo adequado.

Neste estudo, Ghavami *et al.*, (2018) investigaram o comportamento reológico de fluidos de perfuração constituídos por bentonita modificada (organobentonita) e óleo diesel. Para o controle

reológico do óleo diesel, utilizaram dois tipos de surfactantes (HDTMA⁺ e PM199). Análises de DRX mostraram para o PM199 aumento do espaçamento basal após sorção do óleo diesel e esfoliação das plaquetas à medida que aumentava a quantidade de óleo diesel. Os resultados mostraram que o PM199 teve uma interação mais forte com as moléculas de óleo. A viscosidade e a tensão de escoamento das suspensões de PM199 aumentaram com o aumento da pressão (0 – 200 bar) e observou-se também que para a suspensão de HDTMA⁺, a viscosidade diminuiu conforme o aumento da temperatura (25 a 60 °C), para temperaturas entre 60 a 150 °C ocorre aumento da viscosidade.

Mironova; Ilyin, (2018) avaliaram o efeito das partículas sólidas quanto a sua morfologia e reologia de emulsões óleo em água e água em óleo. Os pesquisadores constataram que para emulsões água em óleo a frequência possui uma dependência do módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G'') semelhantes as emulsões óleo em água. Para as emulsões O/W o G' excede o G'' , sendo estes, um pouco dependente da frequência. As partículas sólidas não agiram como contaminantes na emulsão W/O e não promoveram nenhum efeito sobre o comportamento reológico devido à sua natureza hidrofílica. Em contrapartida, nas emulsões O/W, estas partículas afetaram consideravelmente as propriedades reológicas da emulsão.

Hong *et al.*, (2019) avaliaram o desempenho e a estabilidade de emulsões (O/W) estabilizadas com partículas de argila. Esta avaliação foi investigada com base em oscilações dinâmicas de testes de varredura e medições de reologia interfacial. Foi verificado que partículas de argilas conferiram estabilização e desestabilização das emulsões em diferentes maneiras, e dependendo da sua localização as emulsões mostraram diferentes morfologias. Argilas hidrofóbicas localizaram-se na fase oleosa, cuja estrutura continha gotículas. Argilas de diferentes propriedades quando misturadas ficaram localizadas na interface e a emulsão tinha uma estrutura de gotícula com forma irregular. A emulsão estabilizada com partículas mostrou uma região de planalto em G' e uma região mínima em G'' sob pequenas amplitudes de deformação. Sob elevadas amplitudes de deformação, as emulsões apresentaram diferentes respostas de não linearidade.

Vu *et al.*, (2020) estudaram um poli bio-composto à base de sílica extraída da casca de arroz para ser usada como fase de dispersão para um fluido eletro-reológico. A superfície das partículas de sílica foi enxertada com um agente de acoplamento de silano antes de revestir com polímero condutor. As propriedades reológicas do fluido eletro-reológico foram investigadas usando a reometria rotacional. A investigação confirmou que os fluidos exibiram alto desempenho com uma alta taxa de polarização sob um campo externo, além de serem ambientalmente benignos. Na ausência de campo elétrico, o fluido eletro reológico (FER) atua como líquidos newtonianos. A tensão de cisalhamento,

viscosidade, módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') aumentaram com o aumento da força do campo elétrico. O modelo de Bingham foi o que melhor se ajustou as curvas de fluxo.

Anawe; Folayan, (2018) examinaram a precisão de diferentes modelos reológicos aplicados a um fluido base aquosa com bentonita em gel submetidos a condições ambientais de pressão e temperatura (14,7 psi e 80 °F) e condições elevadas com pressão constante de 5000 psi e temperaturas de 120, 160 e 200 °F. Foi utilizado um viscosímetro para realização das medidas reológicas em condições de alta temperatura e pressão. Os vários modelos reológicos sob investigação são os modelos Newtoniano, Bingham Plastic, Power Law, modelo American Petroleum Institute (API 13D), Herschel – Bulkley, Unified e Casson.

Nessa revisão abordamos assuntos pertinentes a toda a pesquisa, com ênfase inicialmente nas esmectitas, explanando seu conceito, estrutura, sua influência nas propriedades físico-químicas e tecnológicas dos materiais argilosos e for fim, sobre as substituições isomórficas que geralmente acontecem nas posições tetraédricas e octaédricas. Economicamente falando, essas são ditas como as mais importantes pelo fato delas serem fortemente dependente da sua capacidade de troca catiônica e dos cátions trocáveis. Em seguida, foi mencionado as excelentes propriedades das bentonitas e seu conceito, e sua vasta aplicabilidade, sendo a de interesse principal para esta pesquisa, a de ela atuar com agente viscosificante para fluidos de perfuração de poços de petróleo. É sabido que as bentonitas constituem certas impurezas, dentre elas, a sílica, o feldspato, gesso, albita, anortita, ortoclase, calcita, entre outros. Por esse motivo, a etapa de purificação se faz necessária pra retirar as frações não argilosas e permanecer somente as frações argilosas, sendo estas frações as responsáveis por proporcionarem propriedades reológicas mais estáveis e, sobretudo, controláveis. Outra propriedade de grande relevância para os argilominerais é a capacidade de troca de cátions (CTC), visto que, exibem propriedades físico-químicas acentuadas, além de tecnológicas nas argilas. Essa pesquisa deteve-se a utilizar argilas do tipo bentonitas por motivo de a mesma apresentar uma elevada capacidade de troca catiônica, onde sua CTC varia de 80 a 150meq/100g de argila. As bentonitas do tipo sódica, já não se dispõe aqui no Brasil, devendo-se ao fato de as mesmas serem bastante demandadas principalmente nas indústrias petrolíferas, pois elas possuem elevada CTC na presença de água, sendo vastamente utilizadas para aprimorar as propriedades tixotrópicas de suspensões aquosas. Em razão disso, faz-se necessário uma etapa de ativação para obter as bentonitas sódicas. A utilização de argilas organofílicas permite sua aplicabilidade em vários segmentos, sendo para este estudo o mais importante, a proteção ao meio ambiente, agindo como adsorventes de poluentes orgânicos.

Como já mencionado anteriormente, o uso de argilas bentonitas nas indústrias de petróleo é de grande importância, principalmente pelo fato dela atuar como viscosificante e promover a estabilização do sistema emulsionado. Por motivos como este, elas são utilizadas em sistemas compostos por dois líquidos imiscíveis (óleo + água), denominada como emulsão. A estabilidade das emulsões ocorre quando as mesmas resistem a alterações nas suas propriedades ao longo de um período de tempo. Diferentemente das emulsões, as microemulsões são definidas como sendo sistemas transparentes, caracterizados pela mistura de óleo + água + tensoativo e co-tensoativo, de modo a gerar um sistema termodinamicamente estável. Essa categoria se apresenta de vários tipos, a depender da polaridade dispersa: óleo/água (O/W), água/óleo (W/O) e bicontínuas.

Os fluidos de perfuração são largamente estudados em termos laboratoriais com a finalidade de o mesmo desempenhar funções desejadas durante o processo de perfuração dos poços de petróleo. Os fluidos durante o período do processo de perfuração devem consentir algumas condições básicas, como oferecer estabilidade química, facilitar a separação de cascalhos na superfície, exibir a capacidade de manter os sólidos em suspensão quando em repouso, dentre outras. Estes devem promover algumas funções, com destaque a: lubrificação da broca, resfriamento da broca e da coluna de perfuração, minimizar o processo de corrosão, prevenir o inchamento de argilas hidratáveis, bem como, evitar o influxo de fluidos.

Dentre os tipos de fluidos de perfuração, podemos citar: fluidos à base de água, a base de óleo e a base de gás. Para o fluido desenvolvido nessa pesquisa, o mesmo classifica-se em um fluido de base óleo do tipo emulsão verdadeira. Optou-se por esse tipo de fluido devido apresentar vantagens relativamente superiores comparado a fluidos de base aquosa. Este estudo teve como proposta erradicar ou minimizar as problemáticas existentes ao meio ambiente, e para isto, utilizou-se óleo biodegradável de base vegetal.

As emulsões foram testadas reologicamente, com a finalidade de investigar as propriedades reológicas: viscosidade (μ), módulo de armazenamento (G') e módulo de dissipação ou perda (G''). Sendo a viscosidade a medida de resistência que o fluido apresenta ao fluxo, e G' a medida do caráter sólido ou das características elásticas dos materiais e G'' a medida do líquido ou das características viscosas. A partir da análise da relação linear entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento, os fluidos podem ser classificados reologicamente como, newtonianos e não newtonianos. Os fluidos do tipo Newtonianos possuem uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, apresentando viscosidade constante. Em se tratando dos fluidos não newtonianos, a relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento não é constante, não apresentando viscosidade constante. Após os parâmetros reológicos serem estudados, torna-se possível definirmos

o comportamento de fluxo de um determinado fluido. Estes comportamentos são exibidos a partir das curvas de fluxo de um modelo matemático particular. Existem vários modelos, dentre eles, o de Newton, o de Bingham ou plástico ideal, o de Ostwald de Waale ou de potência, o de Herschel-Bulkley ou potência modificado e o de Casson. Porém, os parâmetros reológicos das emulsões avaliadas durante essa pesquisa se ajustaram melhor as curvas de fluxo dos modelos Newtoniano e de Herschel-Bulkley.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados no desenvolver desta pesquisa consistiram em óleo biodegradável, água destilada, argilas naturais e argilas organofílicas, carbonato de sódio P. A. (Na_2CO_3) (P. M.: 105,99 g/mol) e um tensoativo catiônico, apresentados detalhadamente a seguir:

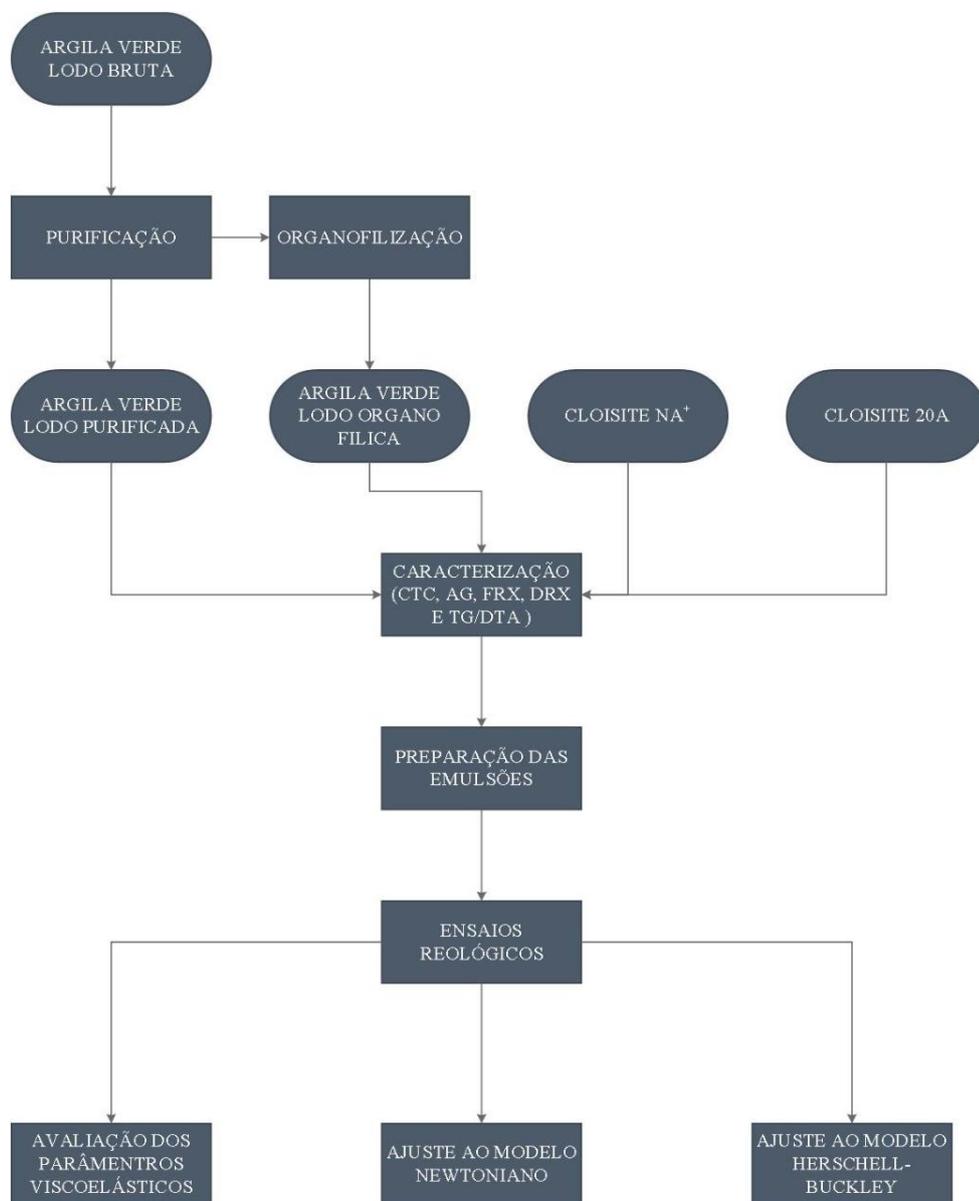
- Oléo biodegradável: óleo solúvel, sintético, biodegradável da Vonder, elaborado a partir de aditivos de extrema pressão com densidade de aproximadamente $1,053 \text{ g/cm}^3$, obtido no comércio local de João Pessoa-PB.
- Argila Cloisite NA^+ – montmorilonita sódica natural de densidade aparente $0,33/\text{cm}^3$ e espaçamento basal inicial de 1,17nm, comercializada pela Southern Clay Products In., situada em Gonzales, TX, EUA.
- Argila Cloisite 20A – montmorilonita modificada organicamente com sal de amônio quaternário apolar, possui densidade aparente de aproximadamente $0,32\text{g/cm}^3$ e espaçamento basal de 2,32nm, comercializada pela Southern Clay Products In., situada em Gonzales, TX, EUA.
- Argila Verde-lodo – bentonita natural, não sódica, policatiônica, beneficiada por Bentonit União Nordeste (BUN), oriundo do município de Boa Vista – PB.
- Sal Quaternário de Amônio - comercialmente identificado como Praepagem WB® (cloreto de diestearil dimetil amônio) com 81,26% de matéria ativa, tensoativo catiônico, com peso molecular de 585,5 g/mol provido pelo fabricante CLARIANT, situada em São Paulo, SP.

3.2 Métodos

Os métodos empregados no decorrer desta pesquisa foram compostos por técnicas de caracterização química, física e mineralógica das argilas: verde-lodo purificada, verde-lodo organofílica, cloisite 20A e cloisite Na^+ . Sendo também, determinado a capacidade de troca catiônica (CTC) da argila verde-lodo bruta e purificada, além de estudar o comportamento reológico dos

sistemas emulsionados óleo/água (O/W) em diferentes proporções 50/50; 70/30; 80/20; 90/10 e 95/05 (O/W) e concentrações distintas de argilas 3000, 6000 e 20000ppm. Esta pesquisa dividiu-se em três etapas principais, onde inicialmente a argila verde-lodo foi submetida ao processo de purificação e secagem no Spray Dryer, em seguida ao processo de organofilização, e por fim, a preparação dos fluidos. Na Figura 13 tem-se o fluxograma com as principais etapas para o desenvolvimento desta pesquisa.

Figura 13 - Etapas principais para o desenvolvimento desta pesquisa



Fonte: Autoria própria.

3.2.1 Caracterização das argilas

As argilas estudadas nesta pesquisa (verde-lodo purificada, verde-lodo organofílica, cloisite Na⁺ e cloisite 20A) foram caracterizadas por meio dos seguintes métodos: capacidade de troca de cátions (CTC), análise granulométrica por difração de laser (AG), análise química por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA).

3.2.1.1 Capacidade de troca de cátions (CTC)

Este estudo foi realizado na argila verde-lodo bruta (#200) e na argila verde-lodo purificada, por meio da metodologia de adsorção de azul de metileno, descrito em Ferreira *et. al* (1972), que consistiu em usar 500 mg de argila, onde posteriormente foi adicionada em um béquer contendo 300 mL de água destilada, a suspensão foi mantida sob agitação, utilizando um agitador magnético. Ainda sob agitação, foi adicionada uma solução de Na₂CO₃ de concentração de 1N até o pH da solução atingir 9, tal agitação foi mantida por um período de 5 minutos, em seguida adicionou-se a solução de HCL de concentração de 1N até o pH da solução atingir 3,5. Com isso, exatamente neste pH admite-se que todo o azul de metileno esteja na forma monomolecular exibindo os melhores resultados.

Após atingir o controle do pH a suspensão foi titulada com a solução de azul de metileno seguindo os princípios básicos de: a solução de azul de metileno de concentração 0,01N foi adicionada inicialmente de 2 em 2 mL, de maneira que após cada adição de azul de metileno, a suspensão contendo argila havia sido mantida sob agitação por 5 minutos que com o auxílio de uma bagueta de vidro foi gotejado uma gota da suspensão em papel de filtro *Whatman* nº 50. Este procedimento prosseguiu até que uma leve coloração bem definida surgisse ao redor da gota da suspensão gotejada no papel de filtro. Ao aparecer o anel azulado, e o mesmo persistir, este será definido como sendo o ponto de virada, e assim a CTC pôde ser calculada utilizando a Equação 13 demonstrada a seguir.

$$CTC = \frac{V \times C \times 100}{\text{massa da amostra seca (g)}} \quad (13)$$

Onde:

CTC= capacidade de troca catiônica da amostra

V= volume (mL)

C= concentração de azul de metileno (0,01N)

m= massa da amostra (0,5g)

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Purificação e Aspersão de Minerais Argilosos (LAPAMA) na Universidade Federal da Paraíba - UFPB.

3.2.1.2 Análise granulométrica por difração de laser (AG)

A análise granulométrica por difração a laser está entre uma das técnicas mais utilizadas atualmente. Esta técnica é realizada pelo método de difração de partículas em fase líquida associada ao processo de medida óptica por meio de difração a laser. Para tanto, este método utiliza a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas de forma combinada.

Para a realização deste ensaio as argilas bentoníticas foram passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e dispersas em água destilada e agitadas por 20 minutos. Em seguida, esta dispersão foi inserida em um equipamento CILAS modelo 1090-LD, em modo úmido até atingir 15% de obscuração.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Siderurgia na Universidade Federal da Paraíba - UFPB.

3.2.1.3 Análise química por fluorescência de raios X (FRX)

As amostras de argilas bentoníticas (verde-lodo purificada e verde-lodo organofílica) foram passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e submetidas a análise de FRX juntamente com as amostras de cloisite Na⁺ e cloisite 20A. Esta análise consiste em um espectrômetro de fluorescência de raios X que determina, semi quantitativamente, todos os óxidos presentes. Isso ocorre por meio da aplicação de raios X na superfície da amostra e pela análise dos raios X fluorescentes emitidos por cada elemento químico presente. Os raios X são gerados através do tudo com alvo de Rh. O equipamento utilizado para esta caracterização química foi o EDX 720 da Shimadzu.

As análises químicas por fluorescência de raios X foram realizadas no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

3.2.1.4 Difração de raios X (DRX)

O mesmo procedimento de preparação das amostras de argilas bentoníticas (verde-lodo purificada e verde-lodo organofílica) se repetiu, sendo passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e submetidas a análise de difração de raios X juntamente com as amostras de cloisite Na⁺ e cloisite 20A. A técnica de DRX é indicada para extração de dados de materiais cristalinos, sendo largamente utilizada na determinação das fases mineralógicas presentes nas argilas. Isto se torna possível devido a estrutura dos argilominerais que são ordenadas na forma de planos cristalinos separadas entre si por curtos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando a difração. Este fenômeno de difração ocorre segundo a Lei de Bragg, mostrada na Equação 14, onde estabelece uma relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, característicos de cada fase cristalina:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (14)$$

onde,

n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

θ : ângulo de difração

As condições operacionais utilizadas foram, radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), com corrente de 30mA e tensão de 40kV, ângulo variando na faixa de 5° a 60° , velocidade do goniômetro de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$.

As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

3.2.1.5 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA e TG)

A análise de termogravimétrica (TG) e a termodiferencial (DTA) consistem em verificar as faixas de temperaturas onde ocorrem as perdas de massas, além de indicar as temperaturas em que ocorrem as transformações endotérmicas e exotérmicas.

As análises térmicas foram obtidas através do equipamento de marca Shimadzu, modelo DTG-60 com taxa de aquecimento de $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 1000°C sob atmosfera de ar com vazão de $50 \text{ mL}/\text{min}$.

Os ensaios termogravimétricos foram realizados no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da Universidade Federal da Paraíba - UFPB.

3.2.2 Etapa 1 – Purificação das argilas e secagem em Spray Dryer

No processo de purificação preparou-se uma dispersão contendo 6% de argila em 500 mL de água destilada. O sistema (argila + água) foi submetido a agitação mecânica durante 20 minutos (tempo necessário para completa dispersão do componente argiloso) a uma velocidade de 19.000rpm aproximadamente. O equipamento de agitação empregado foi de marca Marconi, modelo MA147. Após este processo, a amostra manteve-se em repouso por um período de 24 horas. Posteriormente, a amostra foi submetida novamente a agitação durante 5 minutos sob mesma rotação. Em seguida a mesma seguiu para o banho ultrassônico, em lavadora ultrassônica da Ultronique, modelo Q3.0/25A por um período de 20 minutos a uma frequência de 20 Hz. Com o objetivo de reduzir o tamanho das partículas e promover a separação dos grãos mais grosseiros, a suspensão direcionou-se para o

processo de centrifugação, onde as impurezas tendem a se sedimentarem e o purificado se mantém na parte superior. Neste ensaio, utilizou-se centrífuga de marca SPLABOR e as condições empregadas consistiram em rotação de 700 rpm por 1 minuto, a um tempo de aceleração de 20 segundos e desaceleração de 30 segundos. Este procedimento foi realizado até ser adquirido um volume total de 20 L de dispersão, volume este suficiente para atender toda demanda da pesquisa.

Após a etapa de purificação, a suspensão seguiu para o processo de secagem em Spray Dryer da Labmaq do Brasil, modelo LM SD 5.0 sob condições de injeção de ar comprimido em 35 L/min, temperatura de entrada de 140 °C, temperatura de saída de 60°C, vazão do soprador de 2,5 m³/min e vazão da bomba peristáltica de 5 L/h.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Purificação e Aspersão de Minerais Argilosos (LAPAMA) e no Laboratório de Materiais Cerâmicos ambos da Universidade Federal da Paraíba – UFPB.

3.2.3 Etapa 2 - Processo de organofilização

Neste processo, utilizou-se 20,8g de argila verde-lodo previamente purificada com 5,2g de tensoativo Preapagem, correspondendo a 25% da massa da argila e 500 mL de água destilada. Inicialmente com o auxílio de uma placa aquecedora esquentou-se a água até atingir uma temperatura de 80 °C, em seguida, adicionou a argila na água e submeteu-se a agitação mecânica por um período de 20 minutos a uma rotação de 19.000 rpm, após a finalização da agitação a suspensão foi reservada e mantida em repouso por 24 horas.

No dia seguinte, adicionou-se a suspensão a massa correspondente ao tensoativo e submeteu-se novamente a uma agitação por mais 20 minutos sob uma menor rotação, equivalente a 1.500 rpm. Após estes processos, as amostras seguiram para a etapa da filtração fazendo uso de um funil Buchner, sendo em seguida secas em estufa a 60 °C, por 24 horas. Após completo período de secagem, as amostras foram maceradas e passadas em peneiras ABNT n° 200 (74nm).

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Purificação e Aspersão de Minerais Argilosos (LAPAMA) da Universidade Federal da Paraíba – UFPB.

3.2.4 Etapa 3 - Preparação das emulsões

A metodologia usada para preparação dos fluidos consistiu em adicionar as massas das argilas de 0,15g; 0,3g e 1,0g equivalentes as concentrações de 3000ppm, 6000ppm e 20.000ppm para uma solução de 25g das seguintes proporções mássicas (óleo/água): 50/50; 70/30; 80/20; 90/10 e 95/05 para as argilas: verde-lodo purificada, verde-lodo organofílica, cloisite Na⁺ e cloisite 20A. Para a argila purificada a água destilada foi aquecida à 80 °C, em seguida, as dispersões foram aditivadas com a solução de Na₂CO₃. Para todos os tipos de argila, as condições de processo seguiram padrão, sendo as emulsões submetidas a agitação mecânica a uma rotação de 360rpm por um período de 20 minutos. Esta pesquisa teve como embasamento o estudo realizado por Hong e Fischer (2016).

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Aspersão e Purificação de Minerais Argilosos (LAPAMA) da Universidade Federal da Paraíba – UFPB.

3.2.4.1 Observação morfológica

Após a preparação das emulsões, as mesmas foram fotografadas para investigar qualquer alteração macroscópica. Os vasos contendo um determinado volume de emulsão com concentração de argila de 6000ppm e proporção mássica óleo/água 80/20 (O/W) com adições de argilas naturais e organofílicas foram fotografados em dois períodos de tempo distintos, após a emulsificação e com 24 h após a emulsificação para monitorar a separação de fases.

3.2.4.2 Ensaio reológicos

Para as medições reológicas das emulsões, uma amostra de volume constante foi utilizada seguindo um procedimento pré-definido para minimizar o efeito do envelhecimento da emulsão. Inicialmente foram realizadas as medidas da viscosidade (μ) e da tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) variando entre 5,1 a 1021 s⁻¹. Em seguida, testes de varredura oscilatória foram realizados para medir o módulo de armazenamento (G' Pa) e o módulo de perda (G'' Pa) em função da frequência. As medidas foram conduzidas em um reômetro TA-Instruments (Modelo AR 2000-N) com sistema cone-placa de geometria ($\varnothing=60$ mm). Antes do teste de varredura

de frequência, teste de varredura de tensão oscilatória foi realizado para confirmar a condição viscoelástica linear da deformação. Para tanto, a tensão foi fixada em 8% para o teste de varredura de frequência. Os experimentos de varredura oscilatória foram realizados a uma amplitude (ω) de 1 s^{-1} em função da tensão (γ) de 0,01 a 10% sobre frequência angular (ω) de 0,01 a 1000 rad/s. A temperatura foi mantida para todas as corridas em $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e todos os experimentos foram controlados por um sistema de circulação de água através de um banho termostatizado.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Purificação e Aspersão de Minerais Argilosos (LAPAMA) na Universidade Federal da Paraíba - UFPB.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das argilas

4.1.1 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Na Tabela 2 são apresentados os resultados correspondentes a capacidade de troca de cátions (CTC) da argila verde-lodo bruta (peneirada em peneira de malha #200) e purificada, adquiridos pelo método de adsorção por azul de metileno.

Tabela 2 – Capacidade de troca de cátions (CTC) da argila verde-lodo (bruta e purificada)

Argila verde-lodo	CTC (mEq/100g)
Bruta (#200)	66
Purificada	80
Cloisite Na⁺	92

Fonte: Autoria própria.

Por meio destes resultados, observa-se que o valor obtido para a argila verde-lodo bruta (#200) foi de 66 mEq/100g de argila seca. Este resultado corrobora com o resultado encontrado por Marques (2014). É perceptível a eficiência do processo de purificação, uma vez que o valor obtido na CTC foi significativamente superior (80 mEq/100g) ao obtido na argila na forma bruta. Resultados

semelhantes foram encontrados por Besq *et al.* (2003), sendo encontrados os valores de CTC na faixa de 40 mEq/100g de argila seca e 85 mEq/100g de argila seca. Brasileiro (2018) durante sua pesquisa obteve o mesmo valor de CTC para argila verde-lodo purificada (80 mEq/100 g). Além destes, os pesquisadores Boylu *et al.* (2010) obtiveram valores da CTC de uma amostra de bentonita purificada pelo processo da hidrociclonagem equivalente a 78 mEq/100 g. Podemos perceber que a argila do tipo industrializada apresentou uma maior capacidade de dispersão (92 mEq/100 g) e conseqüentemente, uma maior capacidade de adsorver o azul de metileno. Isso se deve ao fato de a mesma ser do tipo sódica. Resultados como este foram encontrados por Ferreira (2009).

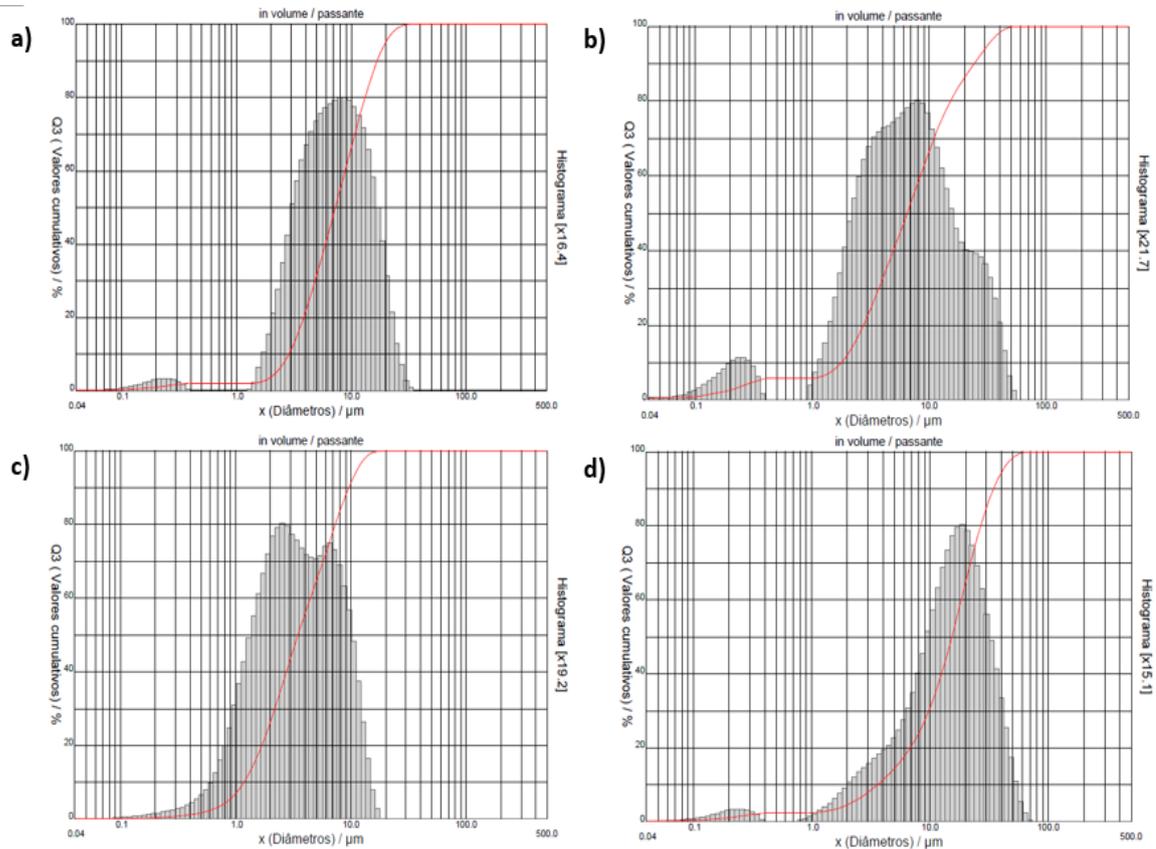
Segundo Kaufhold (2006), a capacidade de troca catiônica (CTC) é uma das propriedades mais interessantes das argilas, em especial, das bentonitas. Através desta propriedade torna-se possível medir a quantidade de carga existentes nas camadas das argilas, sendo também utilizada para estimar a quantidade de montmorilonita presente nas bentonitas.

Conforme dados fornecidos pelo fabricante (Southern Clay Products, Inc./Product Bulletin, 2008) e pelos resultados obtidos por Ferreira (2009) a montmorilonita comercial apresenta valor de CTC equivalente a 90 mEq/100 g de argila seca. Estudos realizados por Oliveira (2005) concernem valores de CTC referentes a argilas bentonitas variando entre a faixa de 60 a 170 mEq/100 g de argila seca. Para mais, Brasileiro (2018) obteve um valor semelhante de CTC (80 mEq/100g) para argila verde-lodo purificada por método semelhante ao descrito nessa pesquisa. Com isso, torna-se evidente que as bentonitas brasileiras, em específico as pertencentes ao estado da Paraíba contêm a montmorilonita como argilomineral predominante.

4.1.2 Análise granulométrica (AG)

Os resultados da distribuição do tamanho de partículas das argilas: (a) verde-lodo purificada, (b) verde-lodo organofílica, (c) Cloisite Na⁺ e (d) Cloisite 20A, estão apresentados na Figura 14 e na Tabela 3.

Figura 14 - Resultados das análises granulométricas das argilas: (a) verde-lodo purificada, (b) verde-lodo organofílica, (c) Cloisite Na⁺ e (d) Cloisite 20A.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 - Diâmetro das partículas das argilas.

Argila	Diâmetro da partícula a 10% (μm)	Diâmetro da partícula a 50% (μm)	Diâmetro da partícula a 90% (μm)	Diâmetro médio das partículas (μm)
Purificada	2,86	7,27	16,84	8,69
Organofílica	1,77	6,49	24,31	9,86
Cloisite Na ⁺	1,18	3,47	9,57	4,54
Cloisite 20A	3,59	15,32	34,52	17,52

Fonte: Autoria própria.

Conforme mostra a Figura 14 (a), observa-se que a argila purificada apresentou distribuição de partícula aparentemente monomodal, com um tamanho médio das partículas de 8,69 μm, sendo a 10% um diâmetro de partícula de 2,86 μm, a 50% um diâmetro de 7,27 μm e a 90% diâmetro de 16,84

μm e 3,75% da massa acumulada equivalente a diâmetro médio menor que 2 μm correspondente a fração da argila. Esta apresenta concentração de partícula entre 7 e 10 μm . Resultados similares a estes foram encontrados por Brasileiro (2018) e Marques (2014) na avaliação de granulometria da argila verde-lodo purificada.

Analisando a Figura 14 (b), nota-se que a argila organofílica exibiu distribuição de partícula multimodal, com diâmetro médio de partículas de 9,86 μm e diâmetro de partículas a 10% correspondente a 1,77 μm , a 50 % de 6,49 μm e a 90% de 24,31 μm e volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2 μm de 12,11%. Com maior concentração de partículas entre 7 e 9 μm . É fácil notar que o processo de organofilização da argila verde-lodo purificada modificou a distribuição granulométrica, aumentando o diâmetro médio das partículas, além de reduzir o diâmetro a 10% e 50%.

Na Figura 14 (c), percebe-se que a Cloisite Na^+ apresentou distribuição de partícula bimodal, com um diâmetro médio de partículas de 4,54 μm , sendo a 10% um diâmetro de partícula de 1,18 μm , a 50% de 3,47 μm e 90% 9,57 μm com volume acumulado de diâmetro médio abaixo de 2 μm de 26,31%. A concentração de partículas esteve entre 2 e 3 μm . Tais resultados corroboram uma melhor dispersão das partículas por via úmida. Valores semelhantes foram encontrados por Ferreira (2009) no estudo do processo de organofilização de bentonitas visando seu uso em fluidos de perfuração não aquosos.

Avaliando a Figura 14 (d) juntamente com a Tabela 4, nota-se que a Cloisite 20A exibiu distribuição de partícula aparentemente monomodal, com um diâmetro médio de partículas de 17,52 μm , exibindo um diâmetro de partícula a 10% de 3,59 μm , a 50% de 15,32 μm e a 90% correspondente a 34,52 μm e volume acumulado de diâmetro médio abaixo de 2 μm equivalente a 4,58%. Com concentração entre 9 e 10 μm .

Vale salientar que os resultados dessa caracterização exibiram valores elevados pelo fato da presença de aglomerados no meio aquoso oriundo da ausência de defloculantes. Além do mais, é sabido que as argilas organofílicas não possuem uma dispersão efetiva quando misturadas com água.

4.1.3 Fluorescência de raios X (FRX)

Na Tabela 4 estão presentes os resultados de composição química para as argilas verde-lodo purificada, verde-lodo organofílica, cloisite Na⁺ e cloisite 20A, obtidos por fluorescência de raios X.

Tabela 4 - Composição química das argilas: verde-lodo purificada, verde-lodo organofílica, Cloisite Na⁺ e Cloisite 20A.

Argila	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Na ₂ O %	MgO %	Fe ₂ O %	K ₂ O %	CaO %	TiO ₂ %	BaO %	SO ₃ %	Outros Óxidos %	PF %
Purificada	48,54	26,87	-	6,34	6,21	0,86	0,81	0,77	0,23	-	0,12	9,23
Organofílica	41,21	22,45	-	5,09	5,38	0,72	0,49	0,64	0,18	-	0,11	23,72
Cloisite Na⁺	51,43	26,53	8,99	4,37	2,53	-	0,34	-	-	0,35	0,06	5,39
Cloisite 20A	40,80	13,29	0,18	1,55	2,89	0,17	0,48	0,20	-	-	0,05	40,10

Fonte: Autoria própria.

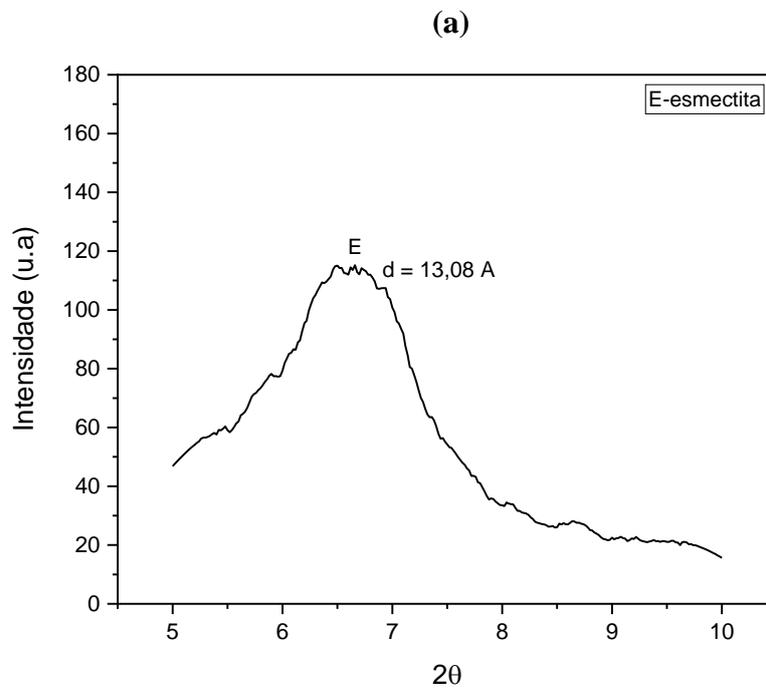
Analisando os resultados obtidos a partir desta Tabela 5, podemos constatar que o teor de SiO₂ e o teor de Al₂O₃ são similares para as argilas verde-lodo purificada e cloisite Na⁺, sendo um pouco menor para a argila verde-lodo organofílica e cloisite 20A, para o teor Al₂O₃ as argilas verde-lodo purificada e cloisite Na⁺ apresentaram teores muito próximos, sendo a argila purificada a que apresenta o teor mais elevado, evidenciando uma maior fração de argila. Para o teor de Na₂O, observamos que somente a cloisite Na⁺ e a cloisite 20A exibiram o sódio em sua composição, porém a cloisite Na⁺ de caráter naturalmente sódica, apresentou a maior quantidade (PAIVA,2007). Para o teor de MgO, a argila purificada apresentou o teor mais elevado, demonstrando com mais efetividade a presença do magnésio nessa amostra. Os teores de Fe₂O₃ apresentaram-se mais elevados para as argilas purificada e organofílica, essa redução se deve ao fato do processo de industrialização acometida na amostra cloisite Na⁺ e cloisite 20A. Em se tratando do K₂O, a argila purificada e organofílica apresentaram teores semelhantes. Para os teores de CaO, nota-se que a purificada exibiu o teor mais elevado corroborando a origem geológica policatiônica da argila. Os teores de TiO₂ e BaO para a argila verde-lodo purificada e verde-lodo organofílica foram similares. Já para o teor de SO₃, somente a cloisite Na⁺ apresentou o enxofre em sua composição. Outros óxidos apresentaram-se para todas as argilas, porém em baixos teores. A perda ao fogo apresentou teores significativamente distintos, sendo efetivamente maior para a argila cloisite 20A.

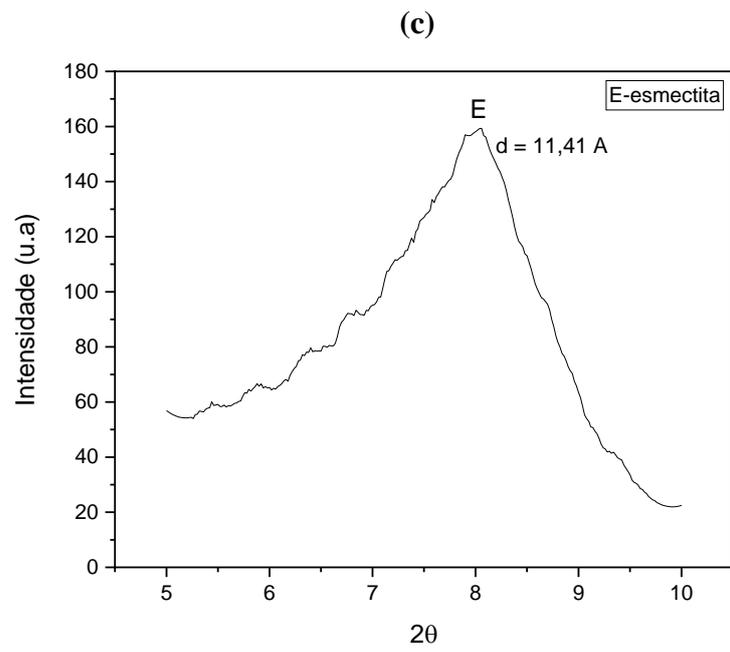
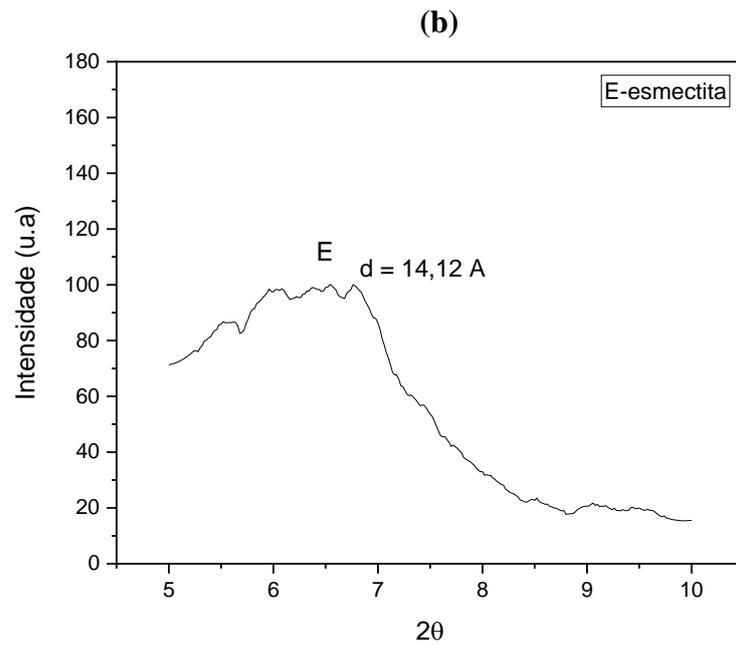
É fato a observação de que todos os tipos de argilas apresentaram composição química típica das argilas bentoníticas (SOUZA SANTOS,1992; AMORIM, 2003; CAMPOS, 2007).

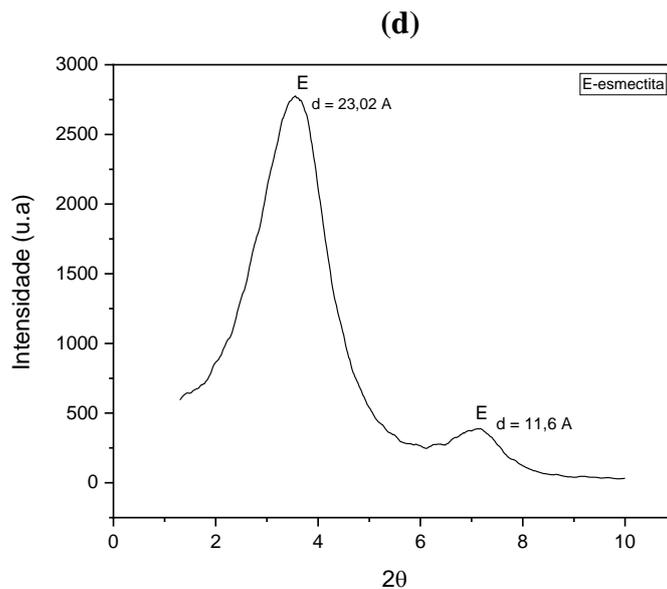
4.1.4 Difração de raios X (DRX)

Na Figura 15 estão apresentados os resultados de difração de raios X das argilas: (a) verde-lodo purificada, (b) verde-lodo organofílica, (c) cloisite Na⁺ e (d) cloisite 20A.

Figura 15 - Difrátogramas das argilas verde-lodo purificada (a), verde-lodo organofílica (b), cloisite Na⁺ (c) e cloisite 20A (d).







Fonte: Autoria própria

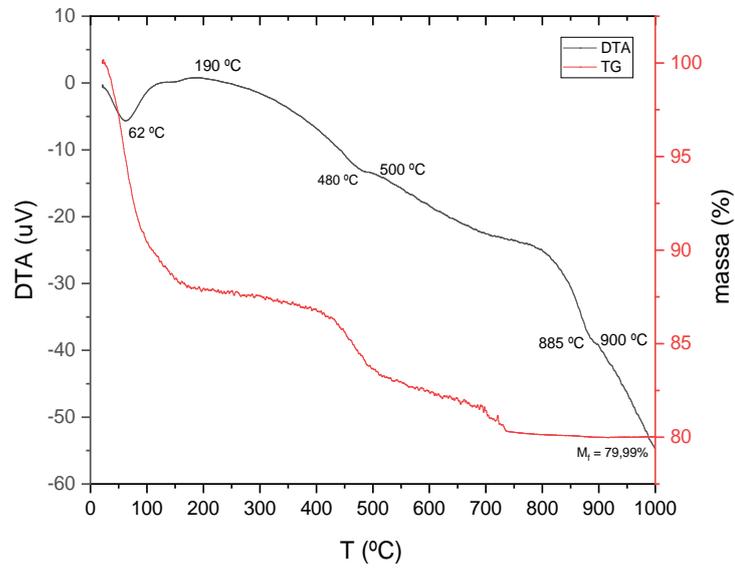
Sucintamente, os difratogramas da Figura 15 evidenciaram a constante presença do argilomineral esmectítico para todas as argilas, caracterizado pela distância interplanar de 13,08Å para a argila verde lodo purificada (a), 14,12 Å para a argila verde-lodo organofílica (b), 11,41Å para a cloisite Na⁺ (c) e 23,02Å e 11,6Å para a cloisite 20A (d).

O aumento da distância interplanar é refletido no difratograma pela redução do ângulo de difração, e pode ser visualizada na forma do deslocamento dos picos de DRX para ângulos menores. Este deslocamento foi observado nos difratogramas da verde-lodo organofílica, sendo levemente deslocado para esquerda e na cloisite 20A, com maior destaque, indicando que houve efetivamente a intercalação do sal orgânico entre os espaços interlamelares de argila. Resultados similares foram encontrados por Barbosa et al., (2006) e Brasileiro (2018).

4.1.5 Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG)

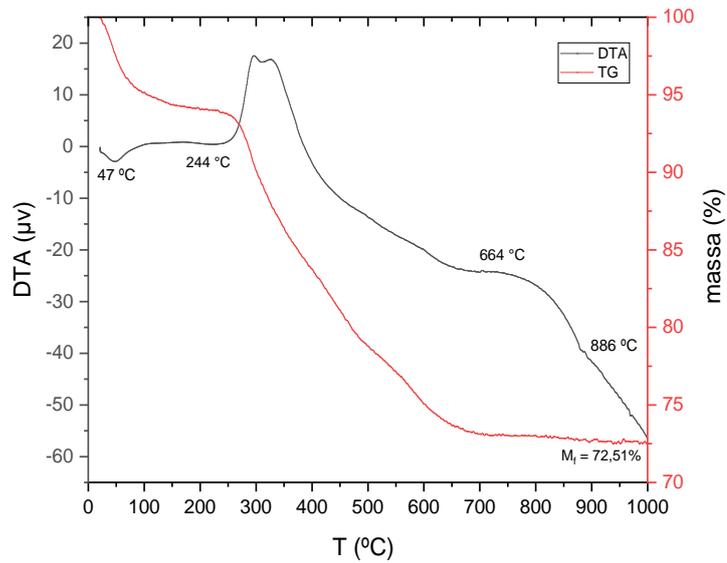
As Figuras 16, 17, 18 e 19 ilustra as curvas referentes as análises termogravimétricas e térmicas diferenciais das argilas bentonitas estudadas nesta pesquisa.

Figura 16 – DTA e TG da argila verde-lodo purificada

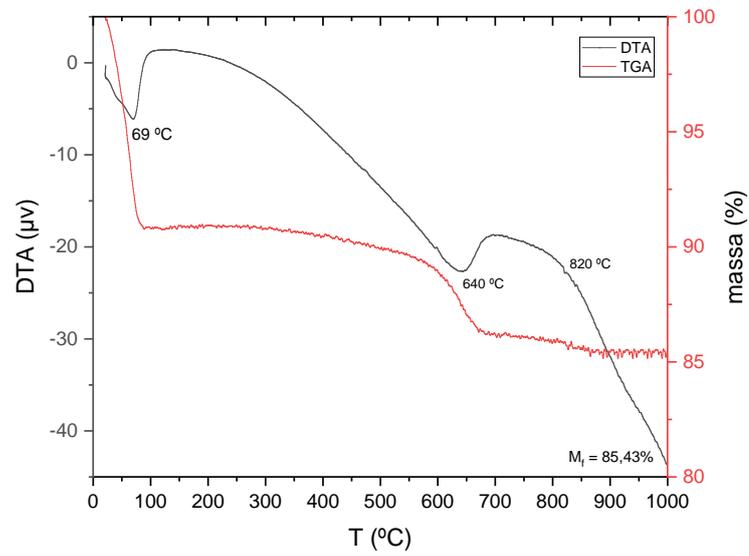


Fonte: Autoria própria.

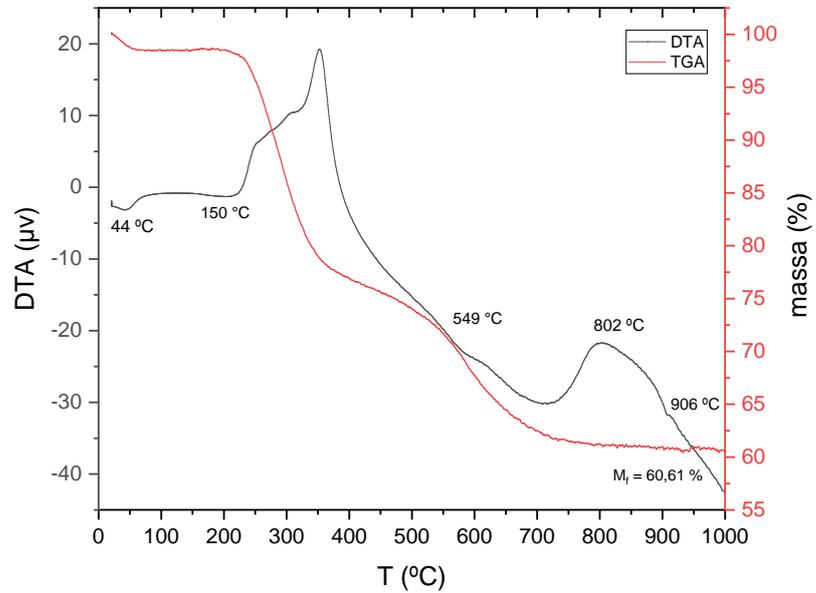
Figura 17 - DTA e TG da argila verde-lodo organofílica



Fonte: Autoria própria.

Figura 18 - DTA e TG da Cloisite Na⁺

Fonte: Autoria própria.

Figura 19 - DTA e TG da Cloisite 20A

Fonte: Autoria própria.

Analisando as curvas de TGA/DTA da argila verde-lodo purificada referente a Figura 16, observa-se um pico endotérmico em torno de 62 °C característico da presença de água livre. O pico em 190 °C refere-se à perda de matéria orgânica. O evento em 480-500 °C corresponde a desidroxilação. Em 885-900 °C corresponde a destruição do retículo cristalino. Além disso, observa-se que a massa final no término do ensaio termogravimétrico foi de 79,99% da massa inicial, corroborando a uma perda de massa de 20,01%. Resultados semelhantes foram encontrados por Sousa (2010) e Brasileiro (2018).

Avaliando a Figura 17, referente a argila verde-lodo organofílica, nota-se a presença de um pico endotérmico em torno de 47 °C correspondente a presença de água livre. O evento em 244-664 °C é alusivo à decomposição do tensor orgânico e a desidroxilação. Em 880 °C tem-se a destruição do reticulado. É evidente constatar que a argila verde-lodo organofílica apresentou uma massa final equivalente a 72,51%, o que corresponde a uma perda de massa de 28,88% evidenciando uma incorporação de cerca de 30% de tensoativo. Paiva, Morales e Valenzuela (2008), Sousa (2010) e Brasileiro (2018) analisando argilas bentoníticas sintetizadas a partir de sais quaternários de amônio obtiveram resultados semelhantes a este.

A Figura 18 evidencia a análise de termogravimetria da cloisite Na⁺, onde em 69 °C nota-se o surgimento de um pico endotérmico característico da evaporação de água livre. Em 640 °C observa-se novamente a presença de um pico endotérmico referente a presença de hidroxilas da folha octaédrica. Em seguida, constatou-se a presença de um pico extremamente sutil em torno de 820 °C evidenciando a destruição do retículo cristalino. É plausível identificar a massa final da argila de 85,43% da massa inicial, com uma perda de massa relativa a 16,22%. Ferreira (2009) evidenciou resultados similares.

Na Figura 19 tem-se o difratograma referente a cloisite 20A, onde em torno de 44 °C apresenta um pico endotérmico característico da presença de água livre. Entre 150 °C a 549 °C ocorreu uma acentuada perda de massa, relacionada à decomposição do sal orgânico representado por um pico exotérmico. Em 549 °C a 802 °C observa-se a presença de um pico endotérmico com o máximo em torno de 715 °C alusivo a desidroxilação do aluminossilicato. É perceptível a presença de um pico extremamente minucioso de caráter endotérmico em 906 °C característico da destruição do retículo cristalino. Para esta, a perda de massa total foi de 39,39% equivalente a uma massa final de 60,61%. Almeida *et al.*, (2014) obteve resultados similares no estudo da estabilização durante o processamento de PHB/argila organofílica.

4.2 Reologia

4.2.1 Ajuste ao modelo Newtoniano e ao modelo de Herschell-Buckley

Através das leituras obtidas com o Reômetro AR 2000-N, tornou-se evidente que para todos os tipos de argila estudados, as emulsões de proporções 50/50, 70/30 e 80/20 (O/W) exibiram um comportamento Newtoniano, em contrapartida, as emulsões de maiores proporções óleo/água, 90/10 e 95/05 (O/W) se ajustaram melhor ao modelo de três parâmetros, conhecido como Herschell-Buckley conforme corroboram as tabelas a seguir e os gráficos em anexo.

4.2.1.1 Argila verde-lodo purificada

A seguir, a Tabela 5 retrata o ajuste das emulsões ao modelo Newtoniano e a Tabela 6 corresponde ao ajuste no modelo de Herschell-Buckley.

Tabela 5 - Ajuste das emulsões com argila verde-lodo ao modelo Newtoniano

VERDE-LODO PURIFICADA				
Ajuste ao modelo Newtoniano: $y=a+b*x$				
Concentração de argila (ppm)	Proporção (O/W)	a	b	R²
3000	50/50	0	0,00230	0,99983
	70/30	0	0,00402	0,99983
	80/20	0	0,00628	0,99948
6000	50/50	0	0,00233	0,99998
	70/30	0	0,00577	0,99913
	80/20	0	0,01145	0,99867
20000	50/50	0	0,00281	0,99931
	70/30	0	0,00729	0,99918
	80/20	0	0,01528	0,99804

Fonte: Autoria própria

Tabela 6 - Ajuste das emulsões com argila verde-lodo ao modelo de Herschell-Buckley

VERDE-LODO PURIFICADA					
Ajuste ao modelo Herschell-Buckley:					
$\tau = K (\dot{\gamma})^n + \tau_0$					
Concentração de argila (ppm)	Proporção (O/W)	τ_0	$K(\text{Pa.s})^n$	n	R^2
3000	90/10	0,252	0,005	1,173	0,99974
	95/05	0,405	0,003	1,283	0,99942
6000	90/10	0,253	0,010	1,116	0,99987
	95/05	1,670	0,015	1,012	0,99960
20000	90/10	0,435	0,011	1,148	0,99978
	95/05	0,556	0,012	1,160	0,99975

Fonte: Aatoria própria

A Tabela 5 (ANEXO: Figuras 33-35) evidencia-nos que a argila verde-lodo purificada em concentração de 3000ppm para as proporções de 50/50, 70/30 e 80/20 (O/W) obtiveram pequenas inclinações, sendo acrescidas conforme aumentasse a concentração de óleo/água (O/W). Os dados propuseram ótimos ajustes ao modelo, corroborando com os valores do coeficiente de determinação (R^2), sendo de 0,99983; 0,99983 e 0,99948.

Avaliando a concentração de argila de 6000ppm (ANEXO: Figuras 38-40), observa-se que houve um pequeno aumento nas inclinações das retas em comparação a concentração de 3000ppm. Além disso, essas inclinações aumentam conforme o aumento da concentração óleo/água (O/W). Os R^2 obtidos para as soluções em análise foram de 0,99998; 0,99913 e 0,99867, o que também retrata que os dados se ajustaram ao modelo estatístico proposto.

Para a concentração de 20.000ppm (ANEXO: Figuras 43-45) é perceptível que mais uma vez que as retas foram mais inclinadas em relação as concentrações de 3000 e 6000ppm. Além do mais, para todas as proporções na concentração de 20.000ppm, as inclinações aumentavam conforme aumentava a concentração óleo/água. Os valores de R^2 foram de 0,99931; 0,99918 e 0,99804, sendo levemente inferiores aos demais R^2 , porém ainda ajustável ao modelo Newtoniano.

De maneira geral, podemos evidenciar que as diferentes concentrações de argila juntamente com as proporções empregadas foram totalmente influenciadoras quanto às inclinações das retas, visto que, as mesmas aumentavam conforme o aumento do teor de argila.

A Tabela 6 (ANEXO: Figuras 36 e 37) retrata os parâmetros obtidos através do ajuste ao modelo de Herschell-Buckley das proporções 90/10 e 95/05 óleo/água (O/W) para as concentrações de argila 3000, 6000 e 20.000ppm. É notável que tanto para a proporção 90/10 quanto para a 95/05 (O/W) os índices de consistência (K) aumentaram consideravelmente quando aumentou a concentração de argila de 3000 para 6000ppm (ANEXO: Figuras 41e 42), em contrapartida, o aumento de 6000 para 20.000ppm (ANEXO: Figuras 46 e 47), não teve uma diferença significativa, sendo, portanto, muito baixo a diferença do índice de consistência (K). De modo geral, observa-se que os valores de K foram muito pequenos, isso nos confere afirmar que as emulsões possuem grau de resistência baixos diante do escoamento. Observando os valores do índice de fluxo (n), nota-se que os mesmos são superiores a um, $n > 1$, isso significa fisicamente o afastamento do fluido do modelo Newtoniano, classificando-se, portanto, em emulsões dilatantes, conforme teoria explicitada em Machado (2002). É plausível ressaltar que as emulsões se adequam bem ao modelo conforme retratam os gráficos em anexo e os valores do R^2 .

Com base nesses resultados obtidos a partir do ajuste ao modelo de Herschell-Buckley torna-se perceptível que com o acréscimo da concentração de argila, mais precisamente, 3000-6000ppm, os índices de consistência (K) tiveram um aumento significativo, porém ao aumentar de 6000-20.000ppm, os valores de K foram quase que semelhantes aos valores obtidos na concentração de 6000ppm. Isso nos evidencia que este aumento brusco não surtiu tanto efeito nessa propriedade avaliada, nos fazendo enxergar que ao apenas dobrarmos a concentração de argila teremos bons resultados. Já em relação ao índice de fluxo (n), ao aumentarmos a concentração de argila de 3000-6000ppm, nota-se uma redução nos valores, em contrapartida, ao aumentarmos ainda mais essa concentração, 6000-20.000ppm, os índices de fluxo exibiram maiores valores. Avaliando as proporções óleo/água (O/W), observa-se que a proporção de maior teor de óleo, 95/05 (O/W) apresentou maiores valores de K conforme o aumento na concentração de argila (ALMEIDA et al., 2014).

4.2.1.2 Argila verde-lodo organofílica

As Tabelas 7 e 8 evidenciam os ajustes matemáticos realizados ao modelo Newtoniano e Herschell-Buckley, respectivamente.

Tabela 7 - Ajuste das emulsões com argila verde-lodo organofílica ao modelo Newtoniano

VERDE-LODO ORGANOFÍLICA				
Ajuste ao modelo Newtoniano: $y=a+b*x$				
Concentração de argila (ppm)	Proporção (O/W)	a	b	R²
3000	50/50	0	0,00231	0,99985
	70/30	0	0,00627	0,99793
	80/20	0	0,01605	0,99609
6000	50/50	0	0,00247	0,99963
	70/30	0	0,00728	0,99717
	80/20	0	0,01736	0,99663
20000	50/50	0	0,00376	0,99987
	70/30	0	0,01335	0,99942
	80/20	0	0,02775	0,99827

Fonte: Autoria própria

Tabela 8 - Ajuste das emulsões com argila verde-lodo organofílica ao modelo de Herschell-Buckley

VERDE-LODO ORGANOFÍLICA					
Ajuste ao modelo Herschell-Buckley:					
$\tau = K (\dot{\gamma})^n + \tau_0$					
Concentração de argila (ppm)	Proporção (O/W)	τ_0	K(Pa.s)ⁿ	n	R²
3000	90/10	0,196	0,013	1,095	0,99994
	95/05	0,250	0,018	1,090	0,99995
6000	90/10	0,349	0,011	1,141	0,99985
	95/05	0,176	0,022	1,057	0,99997
20000	90/10	0,469	0,022	1,100	0,99990
	95/05	0,404	0,032	1,068	0,99995

Fonte: Autoria própria

Analisando a argila verde-lodo organofílica para cada concentração e proporção, conforme mostra a Tabela 7, constata-se que para este tipo, as inclinações da reta aumentam para todas as

proporções (50/50, 70/30 e 80/20) óleo/água (O/W) à medida que aumenta a concentração de argila (3000 – 6000ppm, 6000 – 20.000ppm) ilustrados nos anexos (Figuras:48-50, 53-55, 58-60). Todavia, observando como um todo, nota-se que essas inclinações ainda são muito pequenas, evidenciando que estas emulsões se ajustam ao modelo proposto. Quanto aos valores do coeficiente de determinação (R^2), estes confirmam ótimos ajustes ao modelo Newtoniano.

Desta forma, observa-se que a argila organofílica desenvolvida no laboratório apresentou valores de inclinações das retas superiores a verde-lodo purificada. Além disso, nota-se que estas inclinações foram fortemente influenciadas pela concentração de argila, bem como, pela proporção óleo/água (O/W), sendo bastante eficazes na concentração de 20.000ppm.

Através da Tabela 8, pode-se averiguar que as proporções 90/10 e 95/05 para as três concentrações de argila (3000, 6000 e 20.000ppm) exibidos nos anexos (Figuras:51-52, 56-57, 61-62). apresentam baixos valores de índices de consistência (K), além de índices de fluxo (n) maior que um, $n > 1$, evidenciando um fluido de baixa resistência ao escoamento e dilatante. Estas emulsões obtiveram excelentes ajustes ao modelo matemático de três parâmetros.

Neste ajuste, observa-se também maiores valores para o índice de consistência (K) e índice de fluxo (n) comparado a argila verde-lodo purificada. Estas propriedades são totalmente variáveis em função do aumento da concentração de argila e da razão óleo/água (O/W).

4.2.1.3 Cloisite Na⁺

Os resultados dos ajustes aos modelos Newtoniano e Herschell-Buckley da argila cloisite Na⁺ encontram-se corroborados nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9 - Ajuste das emulsões com cloisite Na⁺ ao modelo Newtoniano

CLOISITE Na⁺				
Ajuste ao modelo Newtoniano: $y=a+b*x$				
Concentração de argila (ppm)	PROPORÇÃO (O/W)	a	b	R²
3000	50/50	0	0,00210	0,99992
	70/30	0	0,00383	0,99953
	80/20	0	0,00891	0,99804
6000	50/50	0	0,00226	0,99979
	70/30	0	0,00398	0,99993
	80/20	0	0,00672	0,99915
20000	50/50	0	0,00265	0,99988
	70/30	0	0,00534	0,99882
	80/20	0	0,00938	0,99796

Fonte: Autoria própria

Tabela 10 - Ajuste das emulsões com cloisite Na⁺ ao modelo de Herschell-Buckley

CLOISITE Na⁺					
Ajuste ao modelo Herschell-Buckley:					
$\tau = K (\dot{\gamma})^n + \tau_0$					
Concentração de argila (ppm)	Proporção (O/W)	τ_0	K(Pa.s)ⁿ	n	R²
3000	90/10	0,185	0,004	1,181	0,99988
	95/05	0,190	0,007	1,136	0,99989
6000	90/10	0,269	0,003	1,236	0,99967
	95/05	0,338	0,005	1,189	0,99974
20000	90/10	0,358	0,004	1,238	0,99965
	95/05	0,430	0,007	1,195	0,99984

Fonte: Autoria própria

A Tabela 9 ilustra os anexos (Figuras: 63-65, 68-70, 73-75), permite-nos afirmar que a mesma coisa acontece para este tipo de argila, tanto a concentração, como a proporção óleo/água (O/W) induzem a pequenos aumentos nas inclinações das retas. Porém, é nítido que ao aumentar a concentração de argila (3000-6000ppm) da proporção 80/20 (O/W) a inclinação da reta (b), ao invés

de aumentar, sofreu uma redução significativa. Os coeficientes de determinação (R^2) exibiram excelentes ajustes ao modelo proposto.

Para as proporções 90/10 e 95/05 (O/W), demonstrados na Tabela 10 ilustrados nos anexos (Figuras:66-67, 71-72, 75-76), observa-se que os valores das propriedades obtidas foram diferentes das demais, uma vez que, a variação das concentrações de argila utilizadas e das diferentes proporções óleo/água (O/W) não provocaram o aumento das propriedades, como vinha acontecendo. Dessa forma, por exibir baixos valores de índices de consistência (K), podemos afirmar que essa emulsão apresenta baixa resistência ao escoamento. Os índices de fluxo (n) continuam sendo maiores que um, $n > 1$ e, portanto, são ditos como dilatantes. Prontamente, os R^2 juntamente com os gráficos que se encontram em anexo comprovam que estas emulsões se adequam ao modelo de Herschell-Buckley.

4.2.1.4 Cloisite 20A

Os ajustes matemáticos realizados para este tipo de argila encontram-se explicitados nas Tabelas 11 e 12, modelo Newtoniano e modelo de Herschell-Buckley, respectivamente.

Tabela 11 - Ajuste das emulsões com cloisite 20A ao modelo Newtoniano

CLOISITE 20A				
Ajuste ao modelo Newtoniano: $y=a+b*x$				
Concentração de argila (ppm)	Proporção (O/W)	a	b	R^2
3000	50/50	0	0,00192	0,99991
	70/30	0	0,00385	0,99949
	80/20	0	0,00798	0,99783
6000	50/50	0	0,00213	0,99979
	70/30	0	0,00506	0,99847
	80/20	0	0,00921	0,99788
20000	50/50	0	0,00310	0,99546
	70/30	0	0,00971	0,99843
	80/20	0	0,01833	0,99887

Fonte: Autoria própria

Tabela 12 - Ajuste das emulsões com cloisite 20A ao modelo de Herschell-Buckley

CLOISITE 20A					
Ajuste ao modelo Herschell-Buckley:					
$\tau = K (\dot{\gamma})^n + \tau_0$					
Concentração de argila (ppm)	Proporção (O/W)	τ_0	$K(\text{Pa.s})^n$	n	R^2
3000	90/10	0,356	0,003	1,258	0,99947
	95/05	0,304	0,006	1,183	0,99979
6000	90/10	0,159	0,007	1,117	0,99991
	95/05	0,095	0,010	1,061	0,99993
20000	90/10	0,352	0,012	1,144	0,99992
	95/05	0,326	0,020	1,106	0,99996

Fonte: Autoria própria

Com a Tabela 11 e anexos (Figuras: 78-80, 83-85, 88-90), analisando cada proporção à medida que a aumenta a concentração de argila, identifica-se que há um aumento progressivo para as inclinações das retas, não deixando-as de permanecerem baixas. O mesmo acontece com as proporções óleo/água (O/W), conforme o aumento do teor de óleo. Destarte, estas emulsões são bem ajustados ao modelo Newtoniano, conforme nos revela os coeficientes de determinação (R^2).

Segundo nos mostra a Tabela 12 e anexos (Figuras: 81-82, 86-87, 91-92) os resultados obtidos evidenciam que o aumento da concentração de argila e da razão óleo/água (O/W) propiciam maiores valores de índices de consistência (K), além de exibirem, mais uma vez, índices de fluxo superiores a um, $n > 1$ e ótimos ajustes ao modelo de três parâmetros, como mostra os valores de R^2 .

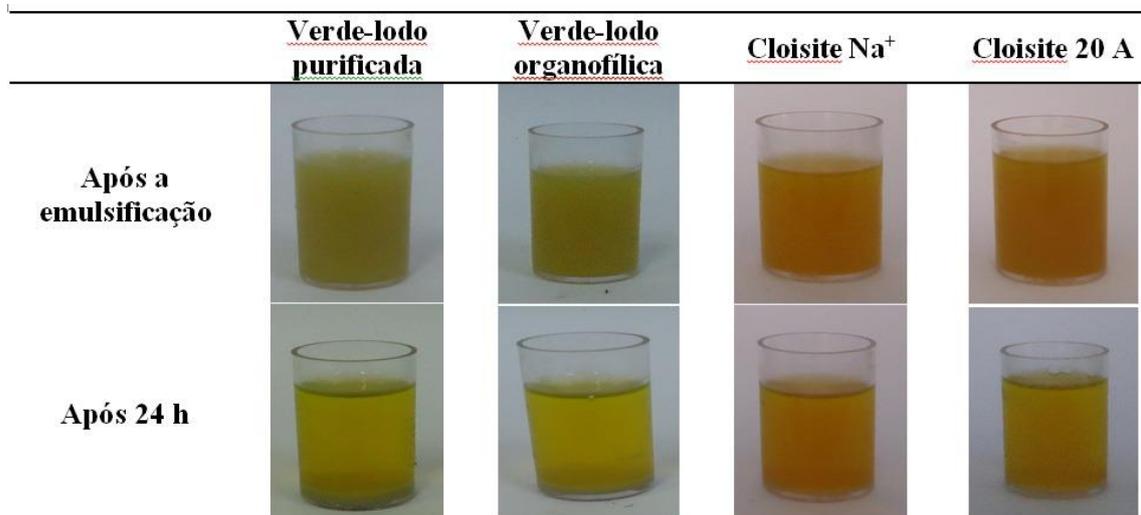
Em síntese, vale salientar que para todas as argilas, com exceção da cloisite Na^+ , todas as concentrações 3000, 6000 e 20.000ppm e as proporções óleo/água (O/W) estudadas influenciaram efetivamente as inclinações das retas (slopes), bem como os índices de consistência (K) e de fluxo (n), revelando-nos que as emulsões obtidas tratam-se de emulsões de baixa resistência ao escoamento (baixos valores de K) e dilatantes ($n > 1$).

4.2.2 Observação morfológica

A falta de miscibilidade termodinâmica entre o óleo e a água, conduz consequentemente uma emulsão de óleo em água para a separação de fases, caso não haja uma energia de mistura externa. Entretanto, como o óleo utilizado nessa pesquisa se trata de um óleo biodegradável de base vegetal, sendo miscível quando misturado com a água, as emulsões não apresentaram separação de fases nos períodos de tempo investigado.

Para este sistema de emulsão de óleo/água, quatro amostras de argilas com propriedades de superfície diferentes foram adicionadas com a finalidade de investigar o efeito das argilas na estabilização da emulsão. Para isso, foram fixadas as argilas: verde-lodo purificada, verde-lodo organofílica, cloisite Na⁺ e cloisite 20A, a uma concentração de 6000ppm e proporção mássica de 80/20 (O/W), conforme mostra a Figura 20.

Figura 20 - Investigação do efeito estabilizador das argilas naturais e organofílicas sob concentração de 6000ppm e proporção mássica 80/20 (O/W)



Fonte: Autoria própria

Através dessa observação macroscópica, nota-se que realmente não há separação de fases óleo em água, correspondendo dessa forma, a propriedade de miscibilidade do óleo para com a água. Porém, é perceptível que as emulsões apresentaram comportamento de estabilização diferente dependendo do tipo de argila, pois nota-se a sedimentação das partículas de argila após o período de 24 h para as argilas verde-lodo purificada e organofílica. O mesmo não foi visto para as argilas

comerciais, cloisite Na^+ e cloisite 20A, que apesar de apresentarem maiores diâmetros de partículas devido aos aglomerados formados, se dispersaram bem na emulsão. Com o objetivo de investigar as propriedades reológicas de emulsões estabilizadas com partículas de argilas Hong & Fischer, (2016) obtiveram resultados similares a este.

Os diferentes comportamentos de estabilização das argilas foram estudados por Kim et al., (2013), sendo possível perceber que as argilas mostraram-se em diferentes localizações interfaciais, a depender do seu comportamento de umedecimento entre o óleo e a água. Um outro estudo realizado por Hong, (2019) mostrou que dependendo do tipo de argila, a mesma reduz a tensão interfacial de forma diferente.

4.2.3 Parâmetros viscoelásticos

Parâmetros viscoelásticos como o módulo de armazenamento ou de rigidez dinâmica (G') e o módulo de cisalhamento ou de perda (G'') foram estudados ao longo desta pesquisa visando avaliar a parcela de energia proveniente da tensão aplicada, que é temporariamente armazenada durante o teste, mas que pode ser recuperada, posteriormente, além de avaliar a parcela de energia que foi utilizada para iniciar o escoamento do fluido (MACHADO, 2002). Para obter esses parâmetros, realizou-se uma série de medições preliminares com o objetivo de identificar a região viscoelástica linear. A partir desta região, uma amplitude de deformação constante foi selecionada, sendo para esta pesquisa 8%, para uma série subsequente de medições em que a amplitude da tensão foi obtida em função da mudança da frequência oscilatória.

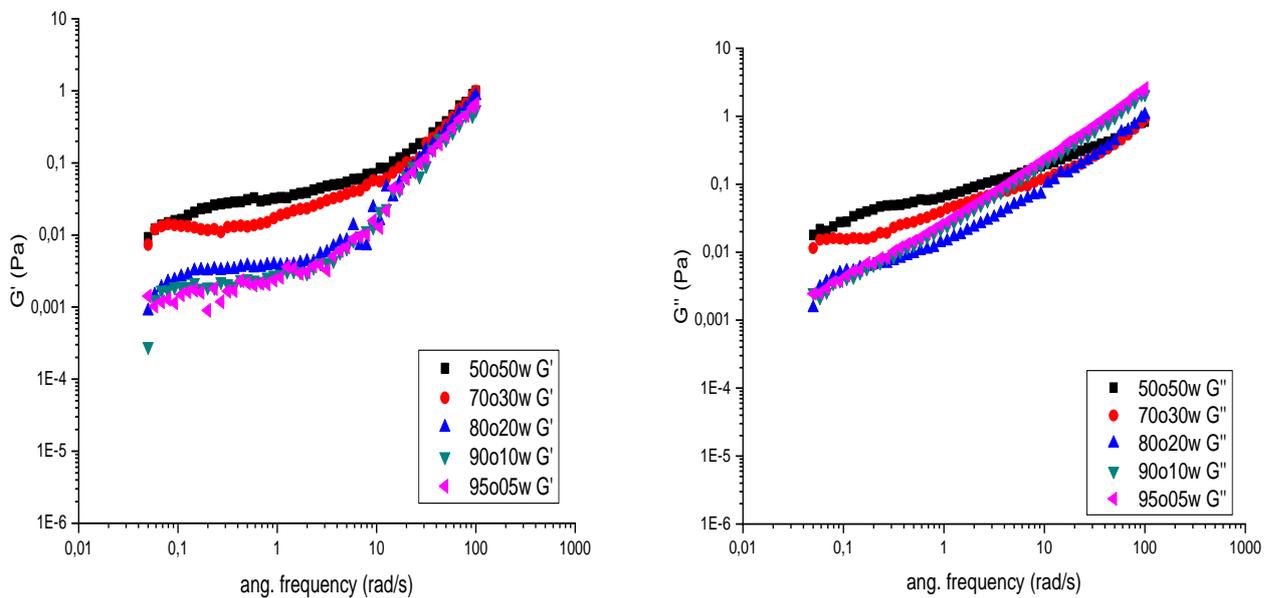
É reconhecido que o comportamento viscoelástico, somado ao comportamento de cisalhamento e a observação de uma tensão de escoamento são parâmetros reológicos que indicam a presença de uma estrutura de rede elástica fraca. No caso das emulsões, o comportamento viscoelástico ocorre devido o surgimento de uma rede criada entre as gotículas de fase dispersa. Nos casos em que as partículas coloidais são usadas como agentes estabilizadores, parece que a adesão de gotículas da fase dispersa pode surgir através do compartilhamento das partículas coloidais, e assim, fornecer um importante mecanismo de estabilização retardando a coalescência (STANCIK & FULLER, 2004).

Mais adiante estão apresentadas as curvas reológicas dos testes oscilatórios dinâmicos para argilas com propriedades de superfície diferentes: verde-lodo purificada, verde-lodo organofílica, cloisite Na⁺ e cloisite 20A em proporções mássicas de óleo/água 50/50, 70/30, 80/20, 90/10 e 95/05 (O/W) e concentrações de argila variando de 3000, 6000 e 20.000ppm. As bentonitas foram adicionadas visando investigar o seu efeito quanto à estabilização da emulsão.

4.2.2.1 Verde-lodo purificada

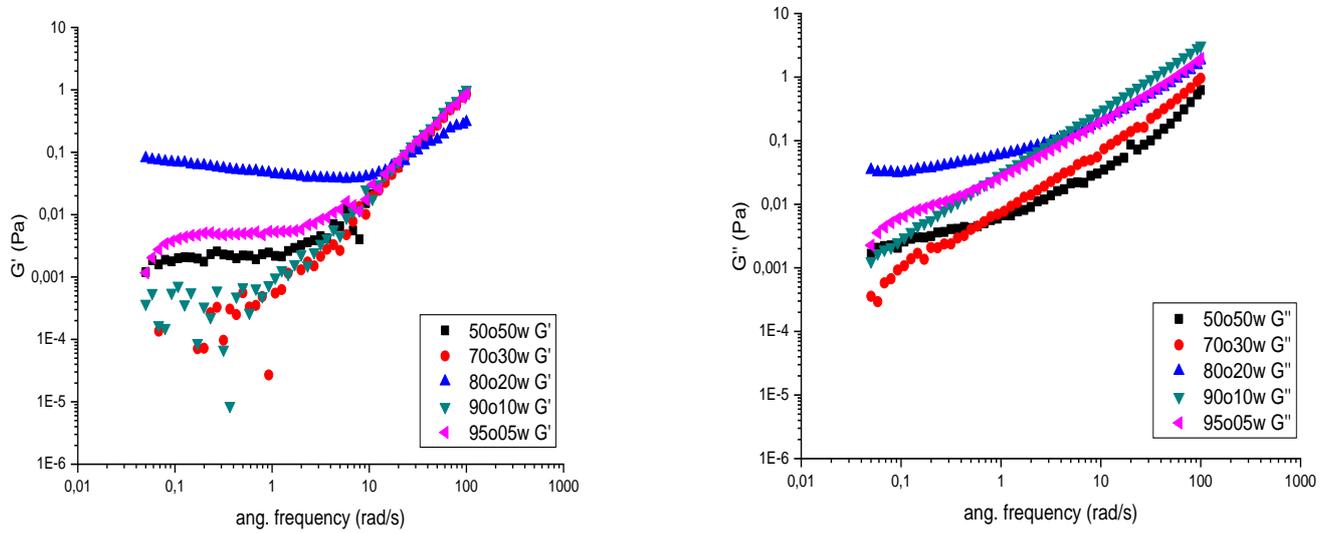
As Figuras 21, 22 e 23 expostas abaixo exibem as repostas dos parâmetros oscilatórios (G' e G'') em função da frequência angular (ω) da argila verde-lodo purificada para as concentrações de 3000, 6000 e 20.000ppm.

Figura 21 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 3000ppm da argila verde-lodo purificada



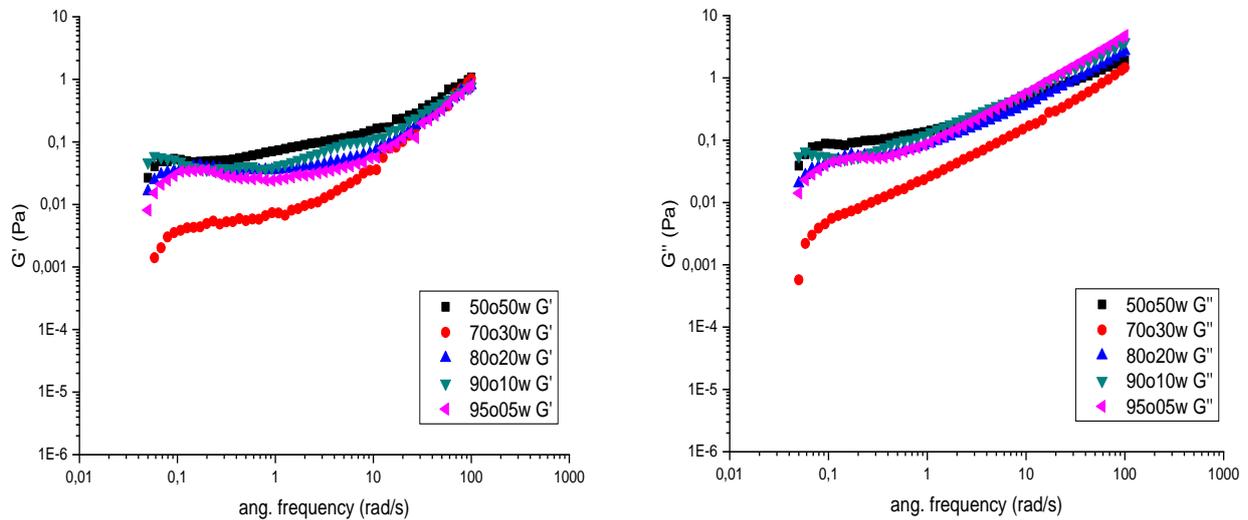
Fonte: Autoria própria

Figura 22 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 6000ppm da argila verde-lodo purificada



Fonte: Autoria própria

Figura 23 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 20.000ppm da argila verde-lodo purificada



Fonte: Autoria própria

Analisando as Figuras de modo geral, é perceptível a existência de uma relação linear entre os módulos de armazenamento (G') e perda (G'') para com a frequência angular (ω), pois para todas as proporções de razão óleo/água (O/W) as emulsões tiveram seus módulos G' e G'' acrescidos, conforme o aumento da frequência.

Na Figura 21, nota-se que as emulsões com menores percentuais de óleo (50/50 e 70/30) óleo/água em baixas frequências apresentaram um caráter mais elástico, ou seja, armazenam uma maior quantidade de energia durante a aplicação de tensão. Para frequências mais elevadas, a partir de 10 rad/s, percebe-se que há um acréscimo progressivo do módulo de armazenamento (G') para as proporções de razões óleo/água (80/20, 90/10 e 95/05). Em consonância com o módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') para as proporções de menor razão de óleo (50/50 e 70/30 (O/W)) apresentaram uma maior perda de energia em baixas frequências para iniciar o escoamento. Portanto, como $G' < G''$ e ambos são dependentes da frequência, então, é conclusivo que se trata de um sistema semelhante a um líquido viscoso com pouca ou nenhuma estrutura de rede. Torres et al., (2007) e Ross-Murphy (1995) também evidenciaram em suas pesquisas resultados similares a este.

A Figura 22 evidencia que com o aumento da concentração de argila de 3000ppm para 6000ppm as proporções 50/50 e 70/30 passaram a apresentar baixos módulos de armazenamento (G') e perda (G''). Em contrapartida, as proporções 80/20, 90/10 e 95/05 que para 3000ppm exibiram baixos módulos de G' e G'' , para 6000ppm apresentaram as maiores energias de armazenamento (G') e perda (G'').

Analisando a Figura 23, observamos que ao aumentarmos consideravelmente a concentração de argila (20.000ppm) obteve-se uma maior energia armazenada (G') para as proporções de razões óleo/água 50/50, 90/10, 80/20 e 95/05(O/W) para baixas frequências. Conforme o aumento da frequência, em especificamente a partir de 10 rad/s, a proporção 70/30 (O/W) que para baixas frequências apresentava uma baixa energia de armazenamento (G') exibiu ascendentemente uma elevada energia de armazenamento (G'). Para baixas frequências, a energia dissipada representada pelo módulo de perda (G''), está em conformidade com as proporções que armazenaram uma maior energia (G'). Entretanto, se tratando de frequências mais elevadas, é perceptível a ascensão da curva para as proporções 95/05 e 70/30 (O/W).

Essa mudança de comportamento reológico das emulsões à medida que aumenta a concentração de argila significa que a emulsão deixa de ter um comportamento de gel para um comportamento semelhante ao pré-gel. Inicialmente, esperava-se que a argila verde-lodo purificada por se tratar de uma montmorilonita natural se localizasse na interface (O/W) por ter um comportamento de umedecimento balanceado (KIM et al., 2013). Neste caso, se as argilas permanecessem se acumulando na interface, os módulos das emulsões (G' e G'') aumentariam ou permaneceriam constantes com uma concentração crescente de argilas. Portanto, o aumento da concentração de argila mudou ligeiramente a tensão interfacial da emulsão (O/W) (JEON & HONG, 2014). No entanto, para as proporções que exibiram baixos módulos de G' e G'' com a adição do aumento de argila significa que a argila verde-lodo purificada concentrada tende a se desorver na fase aquosa, ao invés de acumular-se ao longo da interface.

O papel da bentonita na estabilidade da emulsão é promover a formação de um filme viscoelástico na interface óleo/água (O/W), impedindo a drenagem desse filme, além de impedir a coalescência.

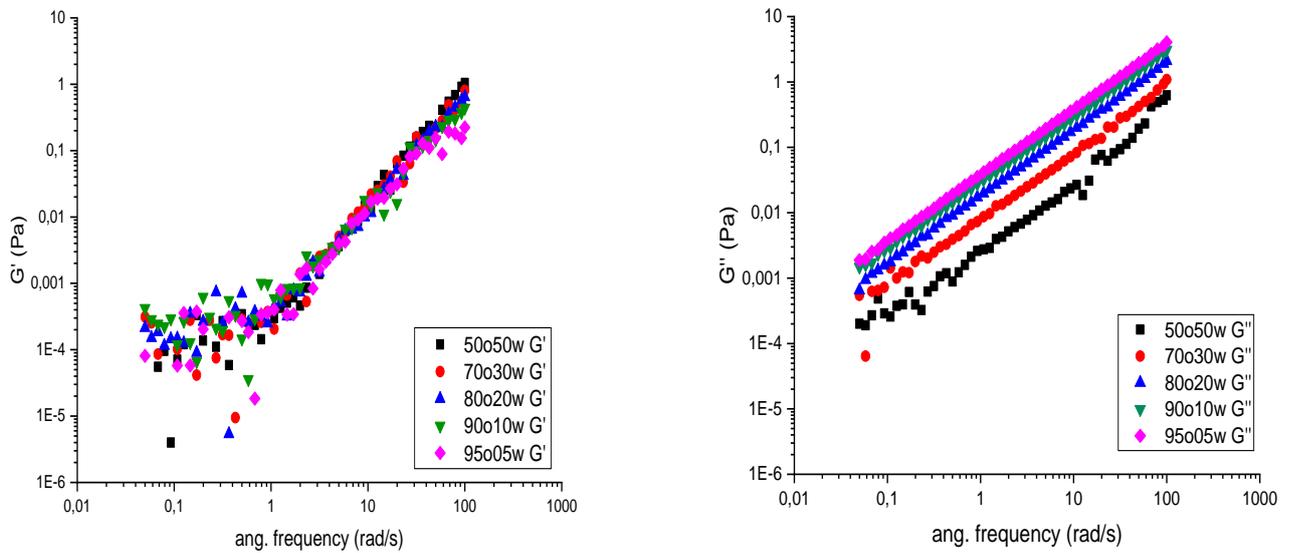
Como o módulo de perda (G'') é maior do que o módulo de armazenamento (G') para as proporções e concentrações da argila estudada, ou seja, $G'' > G'$ e G' e G'' são dependentes da frequência, isso implica que estas emulsões não possuem estabilidade física, sendo, portanto, denominadas de soluções diluídas (ROSS-MURPHY, 1995).

Quando uma emulsão é fisicamente estável é criado um sistema de rede elástico de gel forte (TADROS, 2004). Portanto, estas proporções de óleo/água estudadas formaram emulsões instáveis, mostrando um comportamento predominantemente viscoso caracterizando o sistema como gel fraco (TORRES et al., 2007).

4.2.2.2 Argila verde-lodo organofílica

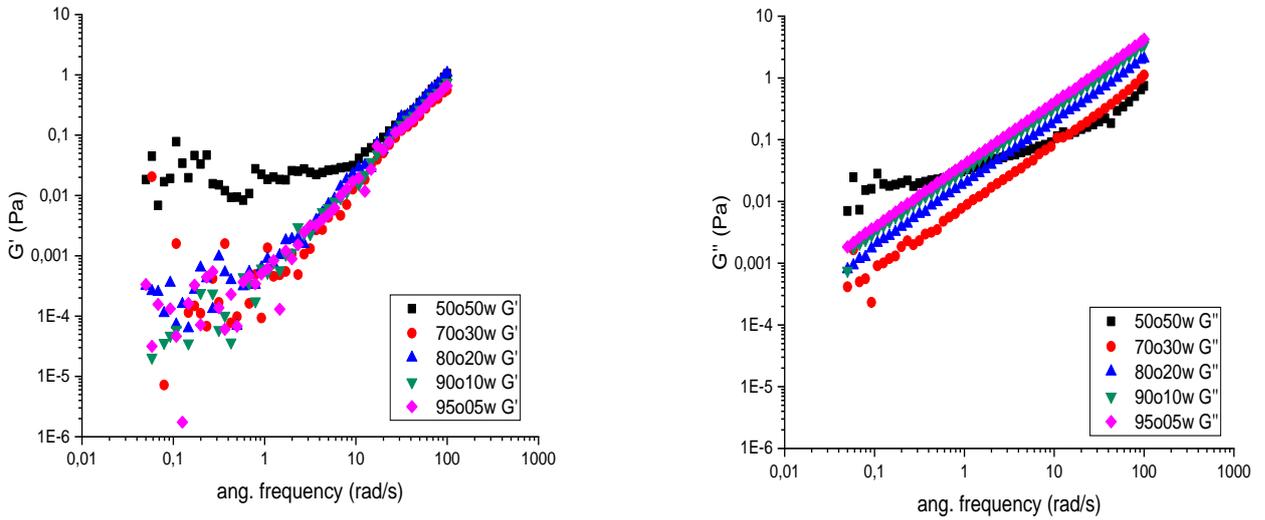
Os parâmetros viscoelásticos G' e G'' para esta argila estão exibidos nas Figuras 24, 25 e 26.

Figura 24 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 3000ppm da argila verde-lodo organofílica



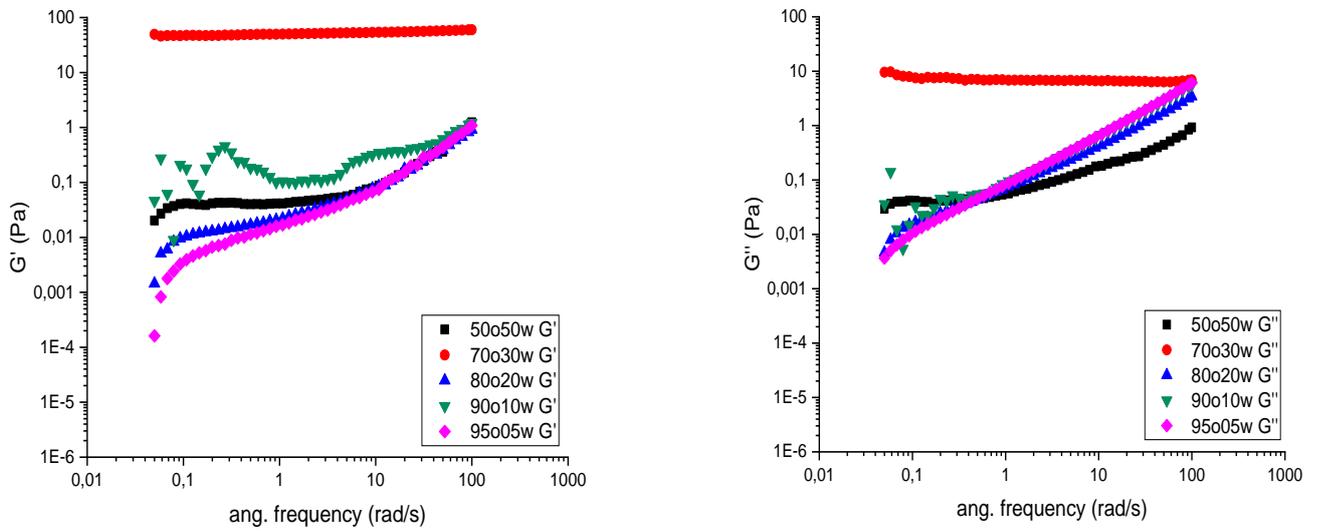
Fonte: Autoria própria

Figura 25 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 6000ppm da argila verde-lodo organofílica



Fonte: Autoria própria

Figura 26 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 20.000ppm da argila verde-lodo organofílica



Fonte: Autoria própria

No início da medição reológica, percebe-se na Figura 24 que para baixas frequências não se tem uma resposta lógica do comportamento. Entretanto, para frequências mais elevadas todas as proporções mássicas de óleo/água evidenciaram comportamentos similares, exibindo quase que a mesma quantidade de energia armazenada (G'). A energia de dissipação (G'') aumenta conforme o aumento do teor de óleo e diminuição do teor de água.

Com o aumento da concentração de argila (3000-6000ppm), nota-se ainda, na Figura 25, que para baixas frequências mantém um comportamento ilógico para as proporções, porém, é perceptível que a proporção 50/50 (O/W) apresentou um maior caráter elástico, ou seja, a quantidade de energia armazenada (G') é superior as demais proporções. Todavia, para frequências mais elevadas, especificamente a partir de 10 rad/s, todas as proporções se sobreporam exibindo semelhantemente a mesma energia de armazenamento (G'). O módulo de perda (G''), ou seja, a energia dissipada foi mais elevada para a proporção 50/50 (O/W) a uma baixa frequência. Para frequências superiores, a energia de dissipação decresceu logo que reduziu a razão óleo/água.

Com um aumento significativo de concentração de argila, 20.000ppm, assim como retrata a Figura 26, destaca-se a proporção 70/30 (O/W) exibindo um comportamento de platô entre a região de 0,03-100 rad/s, além de uma maior quantidade de energia armazenada (G'), ou seja, $G' > G''$ independente da frequência conferindo assim, uma estrutura de rede e conseqüentemente uma maior estabilidade e coalescência.

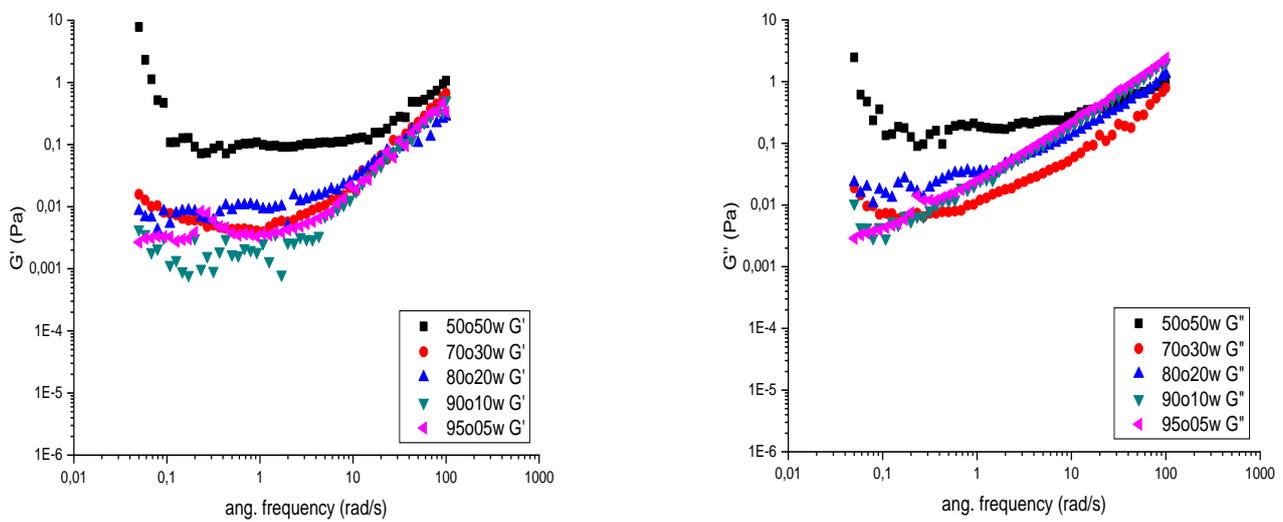
Com isso, podemos afirmar que para baixas concentrações, 3000 e 6000ppm, as emulsões não exibiram estrutura de rede, apresentando assim, instabilidade, uma vez que, as mesmas exibiram $G'' > G'$ e foram totalmente dependentes da frequência. Entretanto, para a concentração mais elevada (20.000ppm), somente a emulsão de proporção 70/30 (O/W) apresentou estrutura de rede e como consequência, uma estabilidade a coalescência.

Por se tratar de uma argila hidrofóbica, onde apresenta um desequilíbrio de umedecimento entre as fases oleosa e aquosa, tendo uma maior atração química com a fase oleosa, tem-se que a mesma permaneceu dispersa somente na fase oleosa, independentemente da concentração de argila. E por este motivo, a argila se dispersou bem devido à sua afinidade química com o óleo. Um aumento no módulo interfacial do óleo (G^*) aumentou expressivamente o módulo da emulsão, provocando um retardamento quanto à coalescência, e assim, promovendo emulsões mais estáveis. Esse retardamento foi observado com eficácia na proporção 70/30 (O/W). As argilas organofílicas não estavam localizadas na interface, permanecendo acima da interface devido justamente a sua afinidade química e nunca desorvida para a fase aquosa.

4.2.2.3 Cloisite Na⁺

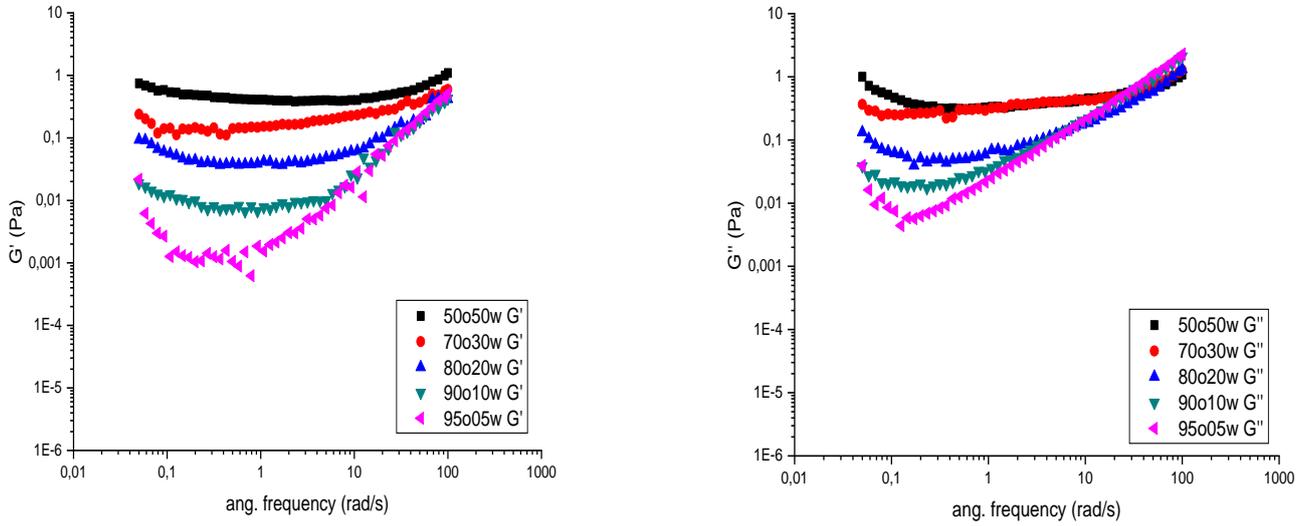
As respostas reológicas para a cloisite Na⁺ estão representadas pelas Figuras 27, 28 e 29, conforme mostram os gráficos a seguir.

Figura 27 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 3000ppm da Cloisite Na⁺



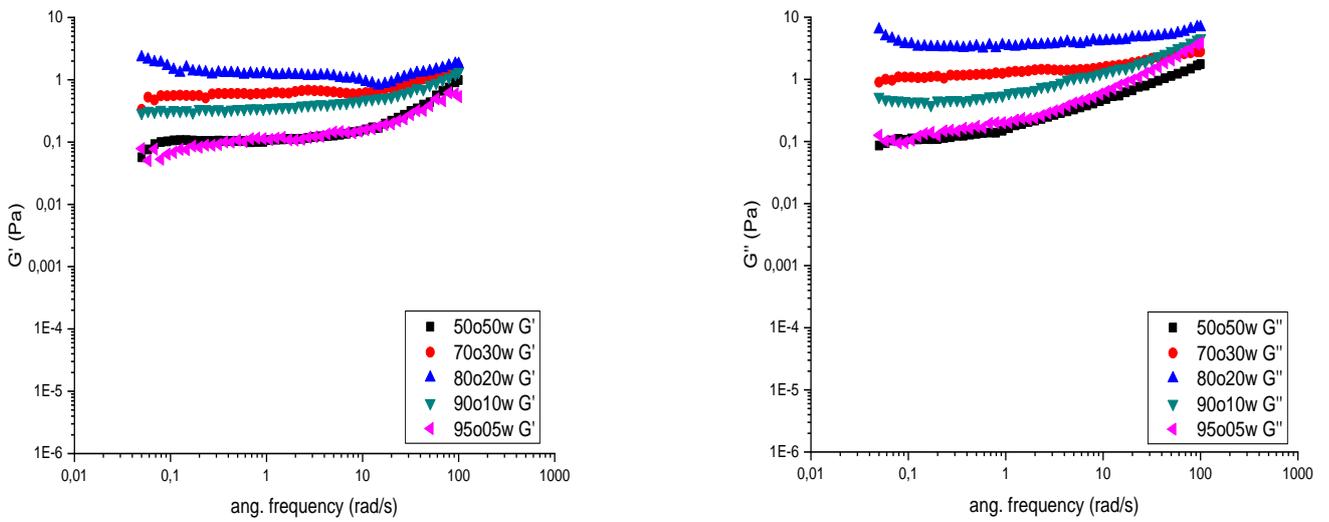
Fonte: Autoria própria

Figura 28 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 6000ppm da Cloisite Na^+



Fonte: Autoria própria

Figura 29 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 20.000ppm da Cloisite Na^+



Fonte: Autoria própria

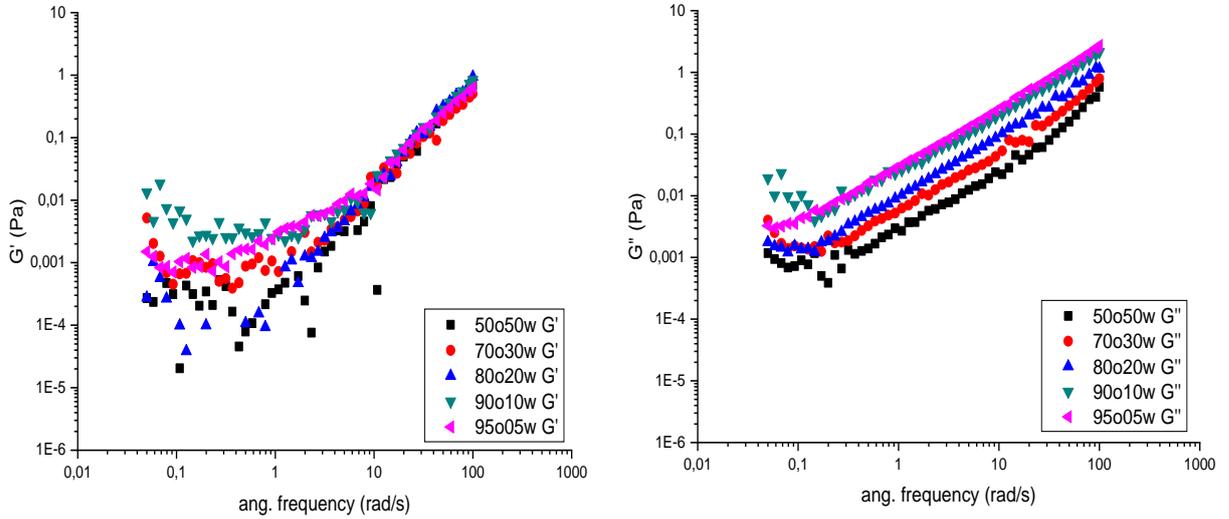
É perceptível nas Figuras 27 que para baixas concentrações de argila Na⁺ (3000 e 6000ppm) a proporção 50/50 óleo/água (O/W) manteve-se no topo compreendendo os maiores módulos de armazenamento (G') e perda (G''), seguida das demais proporções que basicamente não variaram significativamente os seus módulos. Na Figura 28, é nítido um melhor comportamento com o aumento da concentração de argila, onde se pode avaliar com clareza os módulos G' e G'' equivalente a cada proporção. Mesmo com este aumento dobrado (3000-6000ppm) a proporção 50/50 manteve-se no topo, seguido das proporções de maior teor de óleo, sequencialmente. Com o aumento significativo da concentração de argila (6000-20.000ppm), assim como mostra a Figura 29, as repostas reológicas se modificaram para algumas proporções, sendo a 80/20 (O/W) a de maior módulo G' e G'', seguida da proporção 70/30 (O/W) que manteve-se no mesmo nível, da 90/10 (O/W) que aumentou o nível com o aumento da concentração de argila, e por fim, da proporção 50/50 (O/W) que para a concentração de 20.000ppm de argila mudou completamente o seu comportamento, passando a apresentar menores módulos de armazenamento e perda (G' e G'') sobreposta a proporção 95/05 (O/W) que manteve o mesmo nível desde a concentração de 6000ppm. É válido ressaltar que todas as emulsões exibiram maiores módulos de G' e G'', conforme o aumento da concentração de argila. Neste caso, diz-se que as emulsões se mantiveram com o comportamento de gel para toda concentração de argila.

Então, podemos concluir que as concentrações de argila mudam significativamente o comportamento reológico das emulsões. Como a cloisite Na⁺ permaneceu (3000-6000ppm) e aumentou (6000-20.000ppm) os seus módulos (G' e G'') em função da concentração de argila, é evidente que essas partículas de argilas estavam se acumulando ao longo da interface. Para as demais que apresentaram o comportamento inverso, conclui-se que as partículas estavam sendo desorvidas na fase aquosa (JEON & HONG, 2014). De fato, podemos perceber que durante todo comportamento reológico, os parâmetros viscoelásticos, G' e G'', foram efetivamente dependentes da frequência e todas as proporções óleo/água (O/W) possuem G' > G''. Para este fim, é conclusivo afirmar que nenhuma das emulsões para esse tipo de argila possuem estrutura de rede.

4.2.2.4 Cloisite 20A

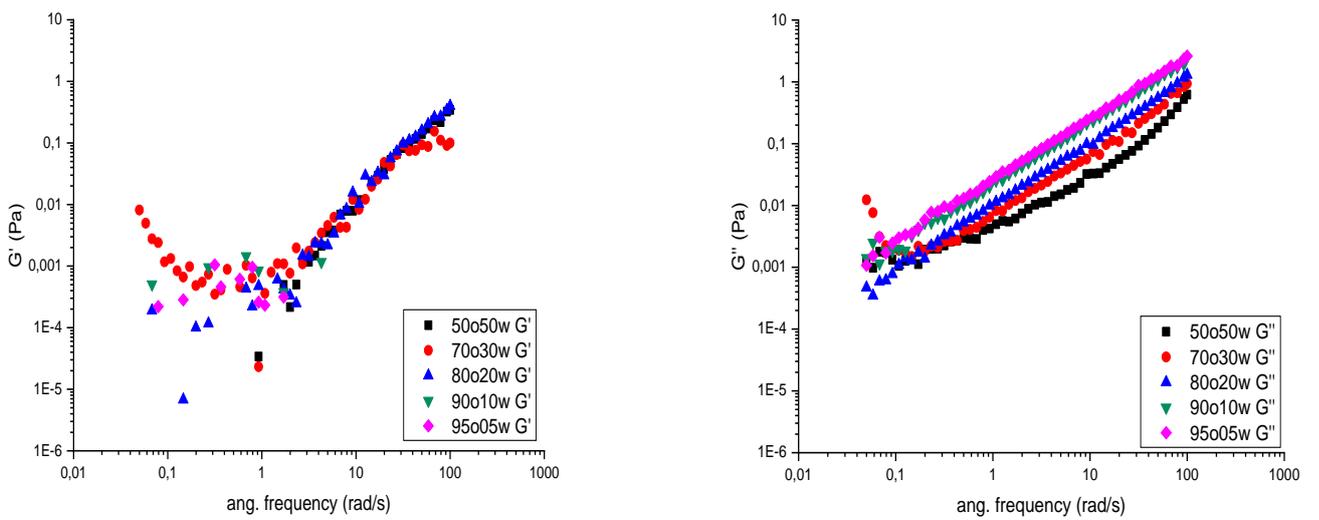
Para a cloisite 20A, os resultados das análises reológicas estão apresentados a seguir, pelas Figuras 30, 31 e 32.

Figura 30 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 3000ppm da Cloisite 20A



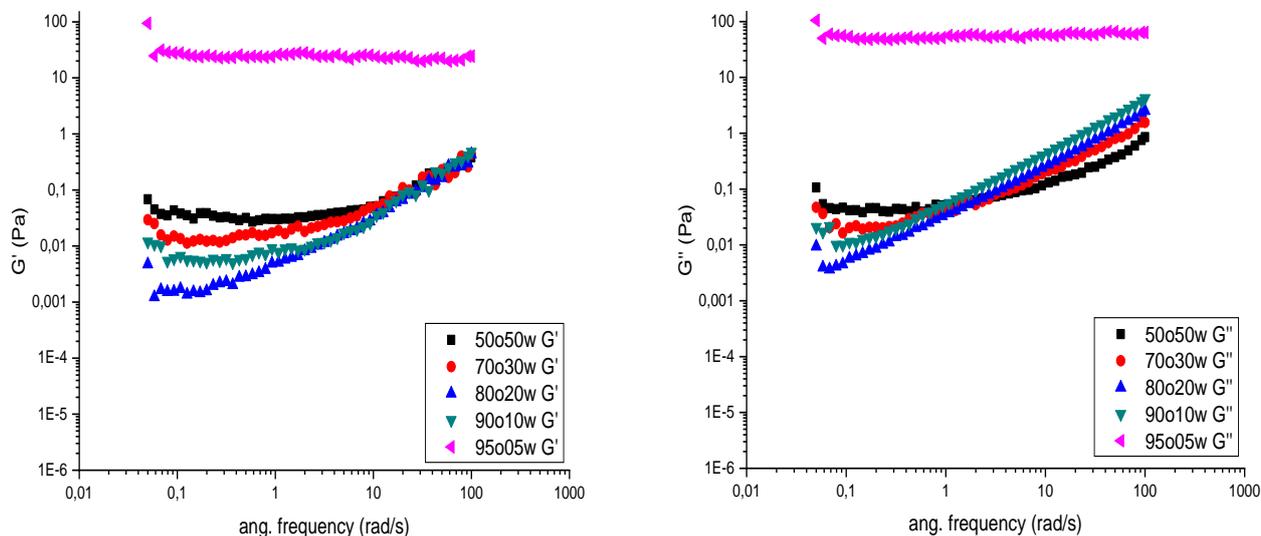
Fonte: Autoria própria

Figura 31 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 6000ppm da Cloisite 20A



Fonte: Autoria própria

Figura 32 – Respostas dos parâmetros viscoelásticos G' e G'' para a concentração de 20.000ppm da Cloisite 20A



Fonte: Autoria própria

A Figura 30 retrata que para a concentração de 3000ppm todas as proporções não apresentam um resultado legível para baixas frequências, em especificamente, para o módulo de armazenamento (G'). A partir de 10 rad/s nota-se um comportamento semelhante para todas as proporções, de maneira que, todas elas se sobrepõem. No módulo de perda (G'') notamos um melhor comportamento reológico, onde a proporção 95/05 (O/W) apresentou uma maior quantidade de energia dissipada, seguida das proporções que contém o menor teor de óleo, sequencialmente. Com o aumento da concentração de argila, 3000-6000ppm, retratada na Figura 31, os comportamentos reológicos de armazenamento de energia (G') para algumas proporções são ilegíveis (90/10 e 95/05 (O/W)), uma vez que, os pontos não estão marcados graficamente e por esta razão, torna-se não eficiente extrair conclusões. Portanto, analisando a resposta reológica denotada pela energia dissipada (G''), fica evidente que se manteve um mesmo comportamento de G'' da concentração de 3000ppm. Agora, avaliando a Figura 32, percebe-se que o aumento da concentração de argila (6000-20.000ppm) concedeu um melhor comportamento reológico e de leitura para todas as proporções estudadas, além de a proporção de maior razão óleo/água (95/05) exibir significativamente elevados módulos de G' e G'' , sendo independente da frequência. Devido a esse fato, podemos afirmar que a emulsão contendo essa proporção apresenta uma estrutura de rede.

É plausível observar que com o aumento da concentração de argila de 3000ppm para 6000ppm, as emulsões apresentaram um menor módulo de G' , com o aumento ainda mais significativo de argila, 20.000ppm, todas as emulsões passaram a exibir um maior módulo de G' , notadamente, para a emulsão de proporção 95/05 (O/W), que como já esperado, por se tratar de uma argila hidrofóbica, há uma maior afinidade química com a fase oleosa promovendo um maior umedecimento com esta fase. É perceptível que de modo geral proporcionalmente falando, as emulsões apresentaram maiores módulos de perda (G''), e com isso, podemos deduzir que essas emulsões são estáveis frente a coalescência.

Pesquisas efetivadas por (Hong & Fischer, 2016; Jeon & Hong, 2014 e Torres et al., 2007) apontam que as partículas de argila de maneira geral melhoram a estabilidade da emulsão contra a separação de fases. De maneira especial, quando aumenta a quantidade de óleo (aumento da razão O/W), as emulsões com argilas modificadas apresentam-se mais estáveis do que as argilas naturais. Porém, como esta pesquisa fez uso de um óleo biodegradável, cujo o mesmo era solúvel em água, notamos que as respostas viscoelásticas dos módulos G' e G'' para este tipo de argila (modificada organicamente) não foram superiores as demais argilas naturais.

Estudos realizados por Kim et al., (2013), afirma que as argilas se encontram em diferentes localizações interfaciais, a depender do seu comportamento de umedecimento entre o óleo e a água, além também, de reduzirem a tensão interfacial de forma diferente. Isso se deve ao fato de as suas propriedades de superfície serem distintas. Portanto, o comportamento de estabilização diferente das argilas foi refletido na resposta reológica das emulsões.

Em função de todos os resultados obtidos nesta pesquisa, as caracterizações evidenciaram que de fato, as amostras analisadas pertencem fielmente ao grupo das esmectitas, e por este motivo, são propícias para aplicações em fluidos de perfuração. De acordo com a análise de CTC, a mesma mostrou resultados satisfatórios para a argila verde-lodo purificada, onde apresentou uma CTC de 80 mEq/100g de argila seca.

Em relação aos ajustes das curvas reológicas aos modelos Newtoniano e Herschell-Buckley, identificou-se claramente que todas as argilas utilizadas nesta pesquisa exibiram pequenas inclinações de reta, sendo estas acrescidas levemente à medida que aumenta a concentração de argila (3000-6000ppm e 6000-20.000ppm), quando ajustadas ao modelo de Herschell-Buckley, valores de índice de consistência (K) extremamente pequenos com um destaque ainda maior para argila cloisite Na^+ corroborando a baixos graus de resistência frente ao escoamento. Os índices de fluxo (n) foram superiores a um, $n > 1$, para todas as argilas, indicando fisicamente o afastamento do fluido

Newtoniano, sendo assim, classificadas em emulsões dilatantes. De modo geral, as curvas reológicas das argilas ajustaram-se adequadamente aos modelos, tanto é, que obtiveram excelentes valores de coeficiente de determinação (R^2).

Os parâmetros viscoelásticos (G' e G'') obtidos na amostra da argila verde-lodo purificada, demonstraram que para a concentração de 3000ppm as proporções mássicas 50/50 e 70/30 (O/W) em baixas frequências, apresentaram um caráter mais elástico, ou seja, armazenaram uma maior quantidade de energia (G'). Da mesma forma, apresentaram uma maior perda de energia (G''). Portanto, como $G' < G''$ e ambos são dependentes da frequência, trata-se de um sistema similar a um líquido viscoso com pouca ou nenhuma estrutura de rede. Com o aumento da concentração de argila, 3000-6000ppm, as proporções mássicas de maior teor de óleo (80/20, 90/10 e 95/05) exibiram módulos de armazenamento (G') e perda (G'') superiores. Aumentando consideravelmente a concentração, 6000-20.000ppm, ficou evidente que as proporções mássicas: 50/50, 90/10, 80/20 e 95/05 (O/W) expôs um maior G' em baixas frequências. Com o aumento da frequência, a proporção mássica 70/30 (O/W) que para baixas frequências apresentava uma baixa energia de armazenamento (G') exibiu ascendentemente uma elevada energia de armazenamento (G'). Essa mudança de comportamento reológico significa que a emulsão deixa de ter um comportamento de gel para um comportamento semelhante ao pré-gel. Em se tratando da argila verde-lodo organofílica, a 3000ppm observa-se um comportamento ilógico para baixas frequências. Com o aumento da frequência, todas as amostras de argilas exibiram comportamentos semelhantes, de modo que, o G'' aumenta para proporções mássicas de maior teor oleoso. Para 6000ppm a elevadas frequências as curvas representantes do G' se sobreporam conferindo semelhantemente a mesma energia de armazenamento para as argilas estudadas, sendo o G'' elevado apenas para a proporção 50/50 (O/W) em baixas frequências. Na concentração de 20.000ppm, a proporção 70/30 (O/W) exibiu um comportamento de platô, precisamente na região de 0,03-100 rad/s, um maior G' , conferindo desta forma, uma maior estabilidade a coalescência. Para a cloisite Na^+ a proporção mássica 50/50 (O/W) obteve os maiores G' e G'' , com o aumento da concentração de argila (3000-6000ppm) houve uma melhoria significativa quanto ao comportamento as curvas de G' e G'' , ainda assim, a proporção 50/50 (O/W) manteve-se no topo. Com o aumento progressivo de 6000-20.000ppm, as respostas reológicas se modificaram, e a proporção 50/50 (O/W) que antes mantivera-se no topo, reduziu significativamente os valores do G' e G'' . Já, se tratando da cloisite 20A, para a concentração de 3000ppm as proporções mássicas só evidenciaram legível comportamento em frequências a partir de 10 rad/s, sendo a proporção de maior valor mássico para o óleo, 95/05 (O/W), que exibiu melhores G' e G'' . Com o aumento de 3000-6000ppm de argila os mesmos valores de G' e G'' foram observados. Na concentração de 20.000ppm,

a proporção de maior razão óleo/água, 95/05 (O/W), exibiu significativamente elevados módulos de G' e G'' .

É conclusivo que o tipo de argila, a concentração, bem como, a proporção mássica (O/W) modificam as respostas dos parâmetros viscoelásticos das emulsões (G' e G''), e para todos os tipos de argilas estudados (verde-lodo purificada, verde-lodo organofílica, cloisite Na^+ e cloisite 20A), apenas as argilas organofílicas, verde-lodo organofílica e cloisite 20A apresentaram duas emulsões estáveis fisicamente, a 70/30 e a 95/05 (O/W), respectivamente para a concentração de 20.000ppm. Para os demais tipos de argilas, concentrações e proporções mássicas, ficou percebido que para essas emulsões, o módulo de perda foi superior ao módulo de armazenamento ($G'' > G'$) e que G' e G'' foram inteiramente dependentes da frequência, denotando que estas emulsões não possuem estabilidade física, sendo, portanto, denominadas de soluções diluídas. Além disso, vimos que a variação da concentração de argila modificou o comportamento das emulsões, fazendo com que elas mudassem o seu estado, desde gel a pré-gel. Para promover uma estabilidade nas emulsões é necessário fazer um estudo prévio dos fatores: tipo de argila, proporção óleo/água e da concentração de argila. Com esse estudo, o pesquisador identificará quais fatores concederão, após a combinação, um módulo de armazenamento (G') superior ao módulo de perda (G''), $G' > G''$, e uma independência da frequência. Além disso, pode-se ainda promover misturas de dois tipos de argila, por exemplo, uma argila natural mais uma argila organofílica, e até mesmo, incorporar nas emulsões uma concentração correta de sais que irão atuar em conjunto com a argila, suprindo o efeito estabilizador das partículas coloidais.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, pode-se chegar as seguintes conclusões:

- Através da etapa de purificação, tornou-se possível reduzir o teor de contaminantes, sendo evidenciado na difração de raios X. Ainda na análise de DRX, foi perceptível o aumento da distância basal para a argila verde-lodo organofílica após o processo de organofilização;
- Após as caracterizações realizadas nas argilas, temos que as mesmas se mostraram fielmente serem amostras de argilas com argilominerais do grupo esmectita, denominadas de bentonitas, por sua ampla aplicabilidade tecnológica. Além disso, foi possível observar através do método de CTC a eficiência da purificação da argila verde-lodo bruta;
- Foi possível obter emulsões de base oleosa para os diferentes tipos de argilas, concentrações e proporções mássicas;
- Através das curvas de fluxo obtidas para cada emulsão envolvendo os tipos de argilas estudadas, as concentrações e as diferentes proporções mássicas foram possíveis ajustar aos modelos matemáticos, sendo as proporções mássicas 50/50, 70/30 e 80/20 (O/W) melhores ajustadas ao modelo Newtoniano, e as proporções 90/10 e 95/05 (O/W) melhores ajustadas ao modelo de Herschell-Buckley. Como resposta a estes ajustes, observou-se que com exceção da cloisite Na⁺, todas as argilas, concentrações e proporções mássicas (O/W) influenciaram efetivamente nas inclinações das retas, bem como, nos índices de consistência (K) e de fluxo (n). Através dos resultados obtidos por meio desses índices, vimos que, os valores de K foram baixos e os valores de n foram superiores a um, evidenciando que estas emulsões são de baixa resistência ao escoamento e dilatantes (n>1), respectivamente;
- Os parâmetros viscoelásticos (G' e G'') foram totalmente influenciados pelo tipo de argila, pela concentração, bem como, pelas distintas proporções mássicas. Somente as argilas de carácter organofílico (verde-lodo organofílica e cloisite 20A) apresentaram duas emulsões estáveis fisicamente (70/30 e 95/05 (O/W)), respectivamente, para a concentração de 20.000ppm. Essa estabilidade é concedida pelo fato de as mesmas exibirem maiores G'', ou seja, G''>G' e ambos serem independentes da frequência angular (ω). Como as demais exibiram G'>G'' e foram totalmente dependentes da frequência angular, estas são ditas emulsões instáveis, com pouca ou nenhuma estrutura de rede, sendo, portanto, denominadas de soluções diluídas. Notou-se ainda que a variação da concentração de argila, em específico, de 6000-20.000ppm, modificou o comportamento de algumas emulsões, permitindo com que elas, mudassem o seu estado, desde gel a um pré-gel.

Em uma análise conjunta das conclusões obtidas, esta pesquisa evidenciou claramente a atuação das argilas bentoníticas como agentes viscosificantes, sendo ainda, as argilas organofílicas estabilizantes das emulsões de frações mássicas 70/30 e 95/05 (O/W) para a concentração de 20.000ppm. Todos os fluidos emulsionados foram caracterizados como soluções diluídas.

SUGESTÕES

Para o progresso deste trabalho, algumas sugestões são de grande relevância, dentre elas:

- Usar defloculante para realização do ensaio de granulometria;
- A mistura de argila hidrofílica com uma argila hidrofóbica e avaliar as propriedades reológicas;
- Utilizar um tensoativo para medir as propriedades reológicas das emulsões, de modo, a investigar o seu efeito.

REFERÊNCIAS

A. F. MORGADO, “Caracterização e Propriedades Tecnológicas de uma Argila Esmectítica de Santa Catarina”, Tese de Doutorado, EPUSP, S. Paulo, SP (1998).

ABBASLOU, H., HADIFARD, H., & GHANIZADEH, A. R. (2020). Effect of cations and anions on flocculation of dispersive clayey soils. *Heliyon*, 6(2), e03462. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03462>

ALKAN, M., DEMIRBAS, O.; CELIKC, S., DOGAN, M., 2004. Sorption of acid red 57 from aqueous solutions onto sepiolite. *J. Hazardous Mater.* 116, 135–145.

ALMEIDA, T. G., CARVALHO, L. H., & CANEDO, E. L. (2014). Stabilization during processing of PHB/organoclay. September.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API RP 13B-2: Recommended Practice for Field Testing of Oil-based Drilling Fluids, 2005.

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

ANADÃO, P. Tecnologia de Nanocompósitos polímero/argila. São Paulo: 2012.

ANAWE, P. A. L., & FOLAYAN, J. A. (2018). Data analyses on temperature-dependent behaviour of water based drilling fluid rheological models. *Data in Brief*, 21, 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.09.100>

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

ATKINS, P. W., JONES, L.; *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*, 3 ed., Bookman, Porto Alegre, 2006.

AZEEM, A.; KHAN, Z.I.; AQIL, M.; AHMAD, F.J.; KHAR, R.K.; TALEGAONKAR, S. Microemulsion as a surrogate carrier for dermal drug delivery. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, v. 35, p. 525-547, 2009.

AZZINI, R. G. “Desenvolvimento e avaliação in vitro e in vivo de emulsões contendo óleo de canola e ácidos carboxílicos”. São Paulo, 1999, 169 p. dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

BABAKI, H.; SALEM, A.; JAFARIZAD, A., 2008. Kinetic model for the isothermal activation of bentonite by sulfuric acid, *Mater. Chemical Physics* 108, 263-268.

BAHRANOWSKI, K., GAWEŁ, A., KLIMEK, A., MICHALIK-ZYM, A., NAPRUSZEWSKA, B. D., NATTICH-RAK, M., ROGOWSKA, M., & SERWICKA, E. M. (2017). Influence of purification method of Na-montmorillonite on textural properties of clay mineral composites with TiO₂ nanoparticles. *Applied Clay Science*, 140, 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.032>

BALLAH, J., CHAMEROIS, M., DURAND-VIDAL, S., MALIKOVA, N., LEVITZ, P., & MICHOT, L. J. (2016). Effect of chemical and geometrical parameters influencing the wettability of smectite clay films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 511, 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.10.002>

BARBOSA, R. et al. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila Bentonita nacional (Effect of quaternary ammonium salts on the organophilization of. *Cerâmica*, v. 52, p. 264- 268, 2006.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; ITO, E. N. Comparision of flammability behavior of polyethylene/Brazilian clay nanocompósitos and polyethylene/flame retardants. *Materials Letters*, v. 61, p. 2575- 2578, 2007.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. *An Introduction to Rheology*. 1. ed. Nova Iorque: Elsevier, 1989.

BARRA, G. *Fundamentos de reologia de materiais poliméricos*. 2. Ed.

BENNETT, C. O.; MEYERS, J. E. *Fenômenos de Transporte: quantidade de movimento, calor e massa*. McGraw-Hill do Brasil – São Paulo, 1982.

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. In: *SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE*, 2, 2010, Campina Grande - Paraíba. *Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste*, Rio de Janeiro: CETEM 2010. P. 23-30.

BESQ, A. Physicochemical characterisation and flow properties of some bentonite muds - *Applied Clay Science*, 23 (2003) 275– 286.

BLAND, R. G.; WAUGHMAN, R. R.; TOMKINS, P. G.; HALLIDAY, W. S., 2002. Water-based Alternatives to Oil-based Muds: Do They Actually Exist. *IADC/SPE Drilling Conference*, Dallas, TX. *Marine Pollution Bulletin* 64, 2029-2038.

BOURGOYNE, A.T. et al. *Applied drilling engineering – TX Society of Petroleum Engineers*, Vol. 2. Richardson, 1986.

BOY-MURPHY, S. B. (1995). Rheological Characterisation of Gels. *Journal of Texture Studies*, 26(4), 391–400. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1995.tb00979.x>.

BOYLU, Feridun et al. The separation efficiency of Na-bentonite by hydrocyclone and characterization of hydrocyclone products. *International Journal of Mineral Processing*, v. 94, n. 3, p. 196-202, 2010.

BRASILEIRO, C. T. Otimização da ativação com carbonato de lítio (Li_2CO_3) através de diferentes métodos na reologia da argila verde-lodo purificada para fluidos base água e base óleo. 2018. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. *Crystal Structures of Clay Minerals and their Identification*. London: Mineralogical Society, 1980.

BURTON, G., GOO, C. S., ZHANG, Y., et al. "Use of vegetable oil in water emulsion achieved through ultrasonic atomization as cutting fluids in micro-milling", *Journal of Manufacturing Processes*, v. 16, n. 3, p. 405–413, 2014. DOI: 10.1016/j.jmapro.2014.04.005.

BYBEE, K. *Environmental aspects of the use and disposal of nonaqueous drilling fluids*, *Drilling and Completion Fluids*, USA, 2004.

CADWALLADER, D.E. "Stability Testing – Its role in pre-formulation and formulation of cosmetic products". *Cosmetics & Toiletries*, v. 104, n. 11, p. 87-102, 1989.

CAENN, R., CHILLINGAR, G. V. *Drilling Fluids: State of the Art* - *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 14; Elsevier (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.

CHANG, C.P.; TING-KAIL, L.; SHANG-MING, L.; CHE-CHANG, H. Release properties on gelatin-gum Arabic containing camphor oil with added polystyrene. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 50, p. 136-140, 2006.

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

CRINI, G. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresour. Technol.* 97 p.1061–1085.

CURBELO, F. D. S., GARNICA, A. I. C., ARAÚJO, E. A., PAIVA, E. M., CABRAL, A. G., ARAÚJO, E. A., & FREITAS, J. C. O. (2018). Vegetable oil-based preflush fluid in well cementing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 170(July), 392–399. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.061>

DA SILVA FAVERO, J., DOS SANTOS, V., WEISS-ANGELI, V., GOMES, L. B., VERAS, D. G., DANI, N., MEXIAS, A. S., & BERGMANN, C. P. (2019). Evaluation and characterization of Melo Bentonite clay for cosmetic applications. *Applied Clay Science*, 175(August 2018), 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.004>

DALTIN, D. “Tensoativos: Química, propriedades e aplicações”. 1 ed. Blucher, 2011.

DAMASCENO, B.P.G.L.; SILVA, J.A.; OLIVEIRA, E.E.; SILVEIRA, W.L.L.; ARAÚJO, I.B.; OLIVEIRA, A.G.; EGITO, E.S.T. Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis. *Revista Ciências Farmacêuticas Básica Aplicada*, v. 32, p.9-18, 2011.

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

DEALY, J. M. and WISSBRUM, K. F. Melt rheology and its role in plastics processing: theory and applications. New York: Van Nostrand Reinhold; 1990.

DENNIS, H. R., HUNTER, D. L., CHANG, D., KIM, S., WHITE, J.L., CHO, J.W., PAUL, D. R., Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites, *Polymer* 42, p. 9513-9522, 2001.

DIAZ, E. (2002). Reologia aplicada a revestimento de papel. Curso de especialização em papel e celulose.

DICKINSON, E., 1992. An Introduction to Food Colloids. Oxford: Oxford Science Publishers.

DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*, v. 17, p. 25-39, 2003.

FANUN, M. Microemulsions as delivery systems. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v.17, p.306-313, 2012.

FERRY, J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*. 3rd ed. 1980, New York: John Wiley. 641.

FORMARIZ, T.P; SARMENTO, V.H.V.; SILVA-JUNIOR, A.A.; SCARPA, M.V.; SANTILLI, C.V.; OLIVEIRA, A.G. Doxorubicin biocompatible O/W microemulsion stabilized by mixed surfactant containing soya phosphatidylcholine. *Colloids Surf*, v.51, n.1, p. 54-61, 2006.

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

FOX, ROBERT W.; MCDONALD, ALAN T. *Introdução à Mecânica dos Fluidos*, 6 ed., LTC, 2005.

FRIEDHEIM, J. E; CONN, H. L; IADC/SPE Drilling Conference, Dallas, Texas, 1996.

GHAVAMI, M., HASANZADEH, B., ZHAO, Q., JAVADI, S., & KEBRIA, D. Y. (2018). Experimental study on microstructure and rheological behavior of organobentonite/oil-based drilling fluid. *Journal of Molecular Liquids*, 263(2017), 147–157. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.137>

GONG, Z. et al. A simple method for physical purification of bentonite. *Applied Clay Science*, v. 119, p. 294–300, 2016.

GONG, Z., LIAO, L., LV, G., & WANG, X. (2016). A simple method for physical purification of bentonite. *Applied Clay Science*, 119, 294–300. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.031>

GOODWIN, J. W. *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction*. England, John Wiley and Sons LTD, 2004.

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

GUNAWAN, N. S.; INDRASWATI, N.; JU, Y. H.; SOETAREDJO, F. E.; AYUCITRA, A.; ISMADJI, S., 2010. Bentonites modified with anionic and cationic surfactants for bleaching of crude palm oil. *Applied Clay Science* 47, 462-464.

GUO, D., OU, W., NING, F., FANG, B., LIU, Z., FANG, X., LU, W., ZHANG, L., UD DIN, S., & HE, Z. (2020). The effects of hydrate formation and dissociation on the water-oil interface: Insight into the stability of an emulsion. *Fuel*, 266(December 2019), 116980. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116980>

HAINES, P.J., *Thermal Methods of Analysis: principles, applications and problems*. 1st ed. Vol. 1. 1995, Glasgow: Blackie Academic and Professional. 282.

HAJIABADI, S. H., AGHAEI, H., KALATEH-AGHAMOHAMMADI, M., SANATI, A., KAZEMI-BEYDOKHTI, A., & ESMAEILZADEH, F. (2019). A comprehensive empirical, analytical and tomographic investigation on rheology and formation damage behavior of a novel nano-modified invert emulsion drilling fluid. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 181(July), 106257. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106257>

HASS CAETANO LACERDA, E., MONTEIRO, F. C., KLOSS, J. R., & FUJIWARA, S. T. (2020). Bentonite clay modified with Nb₂O₅: An efficient and reused photocatalyst for the degradation of reactive textile dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 388. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112084>

HEUSCHKEL, S.; GOEBEL, A.; NEUBERT, R.H.H. Microemulsions-modern colloidal carrier for dermal and transdermal drug delivery. *Journal of Pharmaceutics Science*, v. 97, p. 603-631, 2008.

HOENEN, L.; KUCZERA, K.; MOTITSCHKE, L.; QUACK, J.; SEIB, K.; UMBACH, I.; WOLFF, G. "Stability testing of cosmetic emulsions". v. 100, n. 10, p. 33-39, 1985.

HONG, J. S., & FISCHER, P. (2016). Bulk and interfacial rheology of emulsions stabilized with clay particles. *colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, 508, 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.040>

HONG, J. S., KONG, H. J., HYUN, K., BERGFREUND, J., FISCHER, P., & AHN, K. H. (2019). Rheological analysis of oil–water emulsions stabilized with clay particles by LAOS and interfacial shear moduli measurements. *Rheologica Acta*, 58(8), 453–466. <https://doi.org/10.1007/s00397-019-01144-0>

HUSSIN, F.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W., 2011. Textual characteristics, surface chemistry and activation of bleaching Earth. *Chemicaç Engineering Journal* 170, 90-106.

IDSON, B. "Stability testing of emulsions", *I. Drung & Cosmetics Industry* V. 151, n. 1, p.27-28,29, 1993.

JEON, T. Y., & HONG, J. S. (2014). Stabilization of O/W emulsion with hydrophilic/hydrophobic clay particles. *Colloid and Polymer Science*, 292(11), 2939–2947. <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3353-2>.

JÖNSSON, B.; LINDMAN, B.; HOLMBERG, K.; KRONBERG, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Sons: Chichester, 1998.

KAKEGAWA, N., OGAWA, M. The intercalation of β -carotene into the organophilic interlayer space of dialkyl dimethyl ammonium montmorillonites. *Applied Clay Science*, 22(3), 137-144, 2002.

KAUFHOLD, S. Comparison of methods for the determination of the layer charge density (LCD) of montmorillonites, *Applied Clay Science*, v. 34, p. 14-21, 2006.

KAWAKAMI, K.; YOSHIKAWA, T.; HAYASHI, T.; NISHIHARA, Y.; MASUDA, K. Microemulsion formulation for enhanced absorption of poorly soluble drugs - II. In vivo study. *Journal of Controlled Release*, v. 81, n.1-2, p. 75-82,2002b.

KAWAKAMI, K.; YOSHIKAWA, T.; MOROTO, Y.; KANAOKA, E.; TAKAHASHI, K.; NISHIHARA, Y.; MASUDA, K. Microemulsion formulation for enhanced absorption of poorly soluble drugs - I. Prescription design. *Journal of Controlled Release*, v. 81, n.1-2, p.65-74,2002a.

KHATKAR, B. S.; FIDO, R. J.; TATHAM, A. S.; SCHOFIELD, J. D. Functional Properties of Wheat Gliadins. II. Effects on Dynamic Rheological Properties of Wheat Gluten. *Journal of Cereal Science*, v.35, p.307–313, 2002.

KIM, J. K., RÜHS, P. A., FISCHER, P., & HONG, J. S. (2013). Interfacial localization of nanoclay particles in oil-in-water emulsions and its reflection in interfacial moduli. *Rheologica Acta*, 52(4), 327–335. <https://doi.org/10.1007/s00397-013-0689-3>.

KREILGAARD, M. Influence of microemulsions on cutaneous drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 54, p. 577-598, 2002.

KUMAR, A., & LINGFA, P. (2019). Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD. *Materials Today: Proceedings*, 22, 737–742. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.037>

LAGALY, G., BARRER R. M., GOULDING K. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 1984 311 315-332. Published 14 June 1984.

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

LAWRENCE, M. J.; RESS, D. G. Microemulsion-based as a novel drug delivery systems. *Advanced Drug Delivery Review*, v.45, p.89-121, 2000.

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*, v. 54, p. 303-308, 2008.

LIU, C.H.; CHANG, F.Y.; HUNG, D.K. Terpene microemulsions for transdermal curcumin delivery: Effects of terpenes and cosurfactants. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 82, p. 63-70, 2011.

LIU, L., PU, X., ZHOU, Y., ZHOU, J., LUO, D., & REN, Z. (2020). Smart Pickering water-in-oil emulsion by manipulating interactions between nanoparticles and surfactant as potential oil-based drilling fluid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 586(November 2019), 124246. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124246>

LUO, ZHIHUA ET AL. Influence of na ionic liquido on rheological and filtration properties of water-based drilling fluids at high temperatures. *Applied Clay Science*, v. 136, p. 96-102, 2017.

MACHADO, J. C. C., *Reologia e escoamento de fluidos*, Rio de Janeiro: Interciência, 2002 a. p. 257.

MACHADO, J. C. V. – *Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo* – Editora Interciência – Rio de Janeiro, 2002.

MACHADO, J. C. V. *Fundamentos e Classificação de Fluidos Viscosos. Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo*. Editora Interciência, Rio de Janeiro, p. 1-40, 2002.

MANNING, F. S., THOMPSON, R. E. *Oilfield Processing v.2: Crude oil*, Penn Well Publishing Company, University of Tulsa, Oklahoma 1995.

MANNY, I. A., SOUSA, F. K. A., MENEZES, R. R., NEVES, G. A., SANTANA, L. N. L., & FERREIRA, H. C. (2014). Modification of bentonites with nonionic surfactants for use in organic-based drilling fluids. *Applied Clay Science*, 95, 371–377. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.021>

MARQUES, V. C. *Beneficiamento por hidrociclonagem de misturas de argilas bentoníticas pouco nobres de Boa Vista-PB, visando melhoria de suas propriedades reológicas*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal da Paraíba – UFPB, 2014.

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

MCCLEMENTS, D.J. *Food emulsions: principles, practice, and techniques*. Washington: CRC Press, 2005.

MELO, K. C. Avaliação e modelagem reológica de fluidos de perfuração base água. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

MENEZES, R. R.; ÁVILA JÚNIOR, M. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. *Cerâmica*, v. 54, p. 152-159, 2008.

MENG, XIANGHAI et al. Influence of carbon ash on the rheological properties of bentonite dispersions. *Applied Clay Science*, v. 88, p. 129-133, 2014.

MERAD, B., BEKKOUR, K., & GARECHE, M. (2020). Rheological and structural characterization of organo-hectorite dispersions: Influence of the organoclay loading. *Applied Clay Science*, 184(September), 105321. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105321>

MIRHOSSEIN, H., PING TAN, C., HAMIDB, N., & YUSOF, S. Modeling the Relationship between the Main Emulsion Components and Stability, Viscosity, Fluid Behavior, zeta Potential, and Electrophoretic Mobility of Orange Beverage Emulsion Using Response Surface Methodology. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55 2007, 7659-7666.

MIRONOVA, M. V., & ILYIN, S. O. (2018). Effect of silica and clay minerals on rheology of heavy crude oil emulsions. *Fuel*, 232(June), 290–298. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.164>

MOULIK, S. P.; PAUL, B. K. Structure, dynamics and transport properties of Microemulsions. *Advance in Colloid Interface Science*, v.78, p. 99-195, 1998.

MSADOK, I., HAMDI, N., RODRÍGUEZ, M. A., FERRARI, B., & SRASRA, E. (2020). Synthesis and characterization of Tunisian organoclay: Application as viscosifier in oil drilling fluid. *Chemical Engineering Research and Design*, 153, 427–434. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.11.010>

NARANG, A.S.; DELMARRE, D.; GAO, D. Stable drug encapsulation in micelles and microemulsions. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 345, p. 9-25, 2007.

NETO, M. A. S. Emulsão Inversa à base de óleos vegetais para fluidos de perfuração. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2002.

NORRISH, K. Crystalline Swelling of Montmorillonite: Manner of Swelling of Montmorillonite. *Nature* **173**, 256–257 (1954). <https://doi.org/10.1038/173256a0>.

NORRISH, K., RAUSELL-COLOM, J. A., Em Clays Clay Minerals Proceedings of the Tenth National Conference (Austin-Texas, 1961), Eds. A. Shineford, P.C. Franks, Pergamon Press: New York, p. 123–149, (1963).

NUNES, D. G.; SILVA, A. P. M.; CAJAIBA, J.; PÉREZ-GRAMATGES, A.; LACHTER, E. R.; NASCIMENTO, R. S. V., 2014. Influence of glycerides-xanthan gum synergy on their performance as lubricants for water-based drilling fluids. *Journal Applied Polymer Science*, 131.

OKUR, N. U.; APAYDINB, S.; YAVASOGLU, N. U. K.; YAVASOGLU, A.; KARASULU, H.S. Evaluation of skin permeation and anti-inflammatory and analgesic effects of new naproxen microemulsion formulations. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 416, p. 136-144, 2011.

OLIVEIRA, M. L. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). BENTONITA. *Sumário Mineral Brasileiro*, p. 41, 2005.

OSUNA, F. J., PAVÓN, E., ALBA, M. D. "Design swelling micas: Insights on heavy metals cation exchange reaction", *Applied Clay Science*, v. 182, n. September, p. 105298, 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105298.

PAIVA, L.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, Elsevier B.V., v. 42, n. 1-2, p. 8-24, dez. 2008. ISSN 01691317.

PAIVA, L.B., MORALES, A.R., VALENZUELA DIAZ, F., Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, *Cerâmica* 54 (2008b) 213-226.

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

PAL, N., KUMAR, S., BERA, A., & MANDAL, A. (2019). Phase behaviour and characterization of microemulsion stabilized by a novel synthesized surfactant: Implications for enhanced oil recovery. *Fuel*, 235(March 2018), 995–1009. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.100>

PASQUEL, A. G. Utilização e aspectos reológicos. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 33, p. 86-97, 1999.

PASWAN, B. K., & MAHTO, V. (2020). Journal of Petroleum Science and Engineering Development of environment-friendly oil-in-water emulsion based drilling fluid for shale gas formation using sunflower oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 191(March), 107129. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107129>

PENG, J., YI, H., SONG, S., et al. "Driving force for the swelling of montmorillonite as affected by surface charge and exchangeable cations: A molecular dynamic study", *Results in Physics*, v. 12, n. November 2018, p. 113–117, 2019. DOI: 10.1016/j.rinp.2018.11.011.

PERRIER-CORNET, J. M., MARIE, P., GERVAIS, P. (2005). Comparison of emulsification efficiency of protein-stabilized oil-in-water emulsions using jet, high pressure and colloid mill homogenization. *Journal of Food Engineering*, 66, 211–217.

PETRÓLEO v. único, 6° ed, p.1, 2014.

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

PRICE, D.M., Thermomechanical, Dynamic Mechanical and Dielectric Methods, in Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, P.J. Haines, Editor. 2002, Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK.

QU, Y.Z., LAI, X.Q., ZOU, L. F., SU, Y. N., 2009. Polyoxyalkyleneamine as shale inhibitor in water based drilling fluids. Appl Clay Sci. 44, 265-268.

RADOJEVIĆ, Z.; MITROVIĆ, A.; Study of montmorillonite and cationic activators system rheological characteristic change mechanism. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, p. 1691-1695, 2007.

RATKIEVICIUS, L. A., CUNHA FILHO, F. J. V. DA, BARROS NETO, E. L. DE, & SANTANNA, V. C. (2017). Modification of bentonite clay by a cationic surfactant to be used as a viscosity enhancer in vegetable-oil-based drilling fluid. Applied Clay Science, 135, 307–312. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.011>

RIEGER, M. M. Teste de estabilidade para macroemulsões. Cosmetics & Toiletries, (ed. Port.), v. 8, n. 5, p. 47-53, set/out 1996.

ROSS, C.S., AND SHANNON, E.V. 1926. The minerals of bentonite and related clays and their physical properties. Journal of the American Ceramic Society, **9**: 7779.

SALAGER, J. L. Emulsion phase inversion phenomena. In: SJOBLUM, J. (Ed.). Emulsions and emulsion stability. Boca Raton: CRC Press, 2006.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia das Argilas. Vol1, 2ed. São Paulo:Editora Edgard Bücher Ltda. 408p. 1984.

SANTOS, P. S.; Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras, Vol. 1 e 2, Editora Edgard Blucher Ltda., 1975.

SCHARAMM, L. L. Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry. Cambridge University Press, 2000.

SCHRAMM, G. Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos. São Paulo: Altliber, 2006.

SHIROMA, P. H. Estudo do Comportamento Reológico de Suspensões Aquosas de Bentonita e CMC: Influência da Concentração do NaCl. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

SILVA, E. C., SOARES, I.C. Tecnologia de emulsões. *Cosmetics & Toiletries*, São Paulo, v. 8, n. 5, p. 37 – 46, 1996.

SINGH, B.; NARANG, M. P., 1992. A comparison of chemical composition, cell-wall content, digestibility and degradation kinetic characteristics as predictors of forage intake. *Indian J. Anim. Sci.*, 62: 369-373.

SINTOV, A. C.; SHAPIRO, L. New microemulsion vehicle facilitates percutaneous penetration in vitro and cutaneous drug bioavailability in vivo. *Journal of Controlled Release*, v. 95, p.173-183, 2004.

SOARES, S. ÉRIKA.; XAVIER, CÉLIO.; WIEBECK, HÉLIO.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Obtenção e caracterização por DRX de nanocompósitos debentoita/poli(metacrilato de metila), In: 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro – SP, 2000. Anais... São Pedro – SP, 2000.

SONG, K.; WU, Q.; LI, M.; REN, S.; DONG, L.; ZHANG, X.; LEI, T.; KOJIMAC, Y., 2016. Waterbased bentonite drilling fluids modified by novel biopolymer for minimizing fluid loss and formation damage. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 507, 58– 66.

SOUSA, F. K. A. Estudo de composições de argilas organofílicas para fluidos de perfuração de poços de petróleo em águas ultraprofundas. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, 2010.

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

SOUZA SANTOS, P., 1989. Ciência e tecnologia de Argilas, Editora Edgard Blücher 2, 609, São Paulo.

STANCIK, E. J., & FULLER, G. G. (2004). Connect the drops: Using solids as adhesives for liquids. *Langmuir*, 20(12), 4805–4808. <https://doi.org/10.1021/la049778e>.

STEFFE, J. F. Rheological methods in food process engineering. 2nd ed. East Lansing: Freeman Press, 1996.

STRACHAN, M. F.; KINGSTON, P. F., 2012. A comparative study on the effects of barite, ilmenite and bentonite on four suspension feeding bivalves.

SULAIMON, A. A., ADEYEMI, B. J., & RAHIMI, M. (2017). Performance enhancement of selected vegetable oil as base fluid for drilling HPHT formation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 152, 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.02.006>.

SULTAN, A. Z., SHARIF, S., NOR, F. M., & KURNIAWAN, D. (2019). Minimum quantity of lubricant drilling of stainless steel using refined palm olein: Effect of coating

tool on surface roughness and tool wear. *Procedia Manufacturing*, 30, 427–434. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.02.059>.

TADROS, T. (2004). Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vols. 108–109). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2003.10.025>.

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

TENJARLA, S. Microemulsions: An overview and pharmaceutical applications. *Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier*, v. 16, n. 5, p. 461-521, 1999.

THENG, B.K.G. *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*. Elsevier Scientific. Publishing Company, 1979.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, PETROBRAS, 2001, p. 271.

THUC, C. N. H., GRILLET, A. C., REINERT, L., OHASHI, F., THUC, H. H., & DUCLAUX, L. (2010). Separation and purification of montmorillonite and polyethylene oxide modified montmorillonite from Vietnamese bentonites. *Applied Clay Science*, 49(3), 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.05.011>.

TONG, K., ZHAO, C., & SUN, D. (2016). Formation of nanoemulsion with long chain oil by W/O microemulsion dilution method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 497, 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.02.039>.

TONNESEN, D. A., IURAKUDAHNTYZHBANOINO, L. O, 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*, Ano 28, v. 1, 2012.

TORRES, L. G., ITURBE, R., SNOWDEN, M. J., CHOWDHRY, B. Z., & LEHARNE, S. A. (2007). Preparation of o/w emulsions stabilized by solid particles and their characterization by oscillatory rheology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1–3), 439–448. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.009>.

UTRACKI, L. A. *Clay-containing polymeric nanocomposites*. Vol. 1. Shropshire: Rapra Technology Ltd., 2004.

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

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

VIPULANANDAN, C., & MOHAMMED, A. (2020). Effect of drilling mud bentonite contents on the fluid loss and filter cake formation on a field clay soil formation compared to the API fluid loss method and characterized using Vipulanandan models. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 189, 107029. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107029>

VU, C. M., BACH, Q. V., VU, H. T., NGUYEN, V. H., NGUYEN, D. D., & CHANG, S. W. (2020). Influence of electric field strength on the rheological behavior of electro-rheological fluid based on poly(o-toluidine)-coated silica. *Journal of Molecular Liquids*, 301, 112462. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112462>

WANDERLEY NETO, A. O., DA SILVA, V. L., RODRIGUES, D. V., RIBEIRO, L. S., NUNES DA SILVA, D. N., & DE OLIVEIRA FREITAS, J. C. (2020). A novel oil-in-water microemulsion as a cementation flushing fluid for removing non-aqueous filter cake. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 184(January 2019). <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106536>

WATANABE, E.; BELL, A. E.; BROCKWAY, B. E. The effect of protein disulphide isomerase on dough rheology assessed by fundamental and empirical testing. *Food Chemistry*, v.61, n.4, p. 481-486, 1998.

WITTERN, K.P.; ANSMANN, A.; HUTTINGER, R.; BILLEK, D.; CHARLET, E. SILVA, E.C.; SOARES, I.C. "Tecnologia de emulsões". *Cosmetics & Toietries* (ed. Port.), v.8, n. 5, p. 37-46, 1996.

YARIV, S., CROSS, H. (Eds.). *Organo-clay complexes and interactions*. Hardbound, 688 pp. Marcel Dekker New, 2002.

YEŞILYURT, Z., BOYLU, F., ÇINKU, K., ESENLİ, F., & ÇELİK, M. S. (2014). Simultaneous purification and modification process for organobentonite production. *Applied Clay Science*, 95, 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.008>

YI, H., JIA, F., ZHAO, Y., WANG, W., SONG, S., LI, H., & LIU, C. (2018). Surface wettability of montmorillonite (0 0 1) surface as affected by surface charge and exchangeable cations: A molecular dynamic study. *Applied Surface Science*, 459(July), 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.216>

YUAN, J. S.; ACOSTA, E. J. Extended release of lidocaine from linker-based lecithin microemulsions. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 368, p. 63-71, 2009.

YUAN, Y.; LI, S.M.; MO, F.K; ZHONG, D.F. Investigation of microemulsion system for transdermal delivery of meloxicam. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 321, p. 117-123, 2006.

ZHANG, J.; KOHN, B. M. Investigation of microemulsion microstructures and their relationship to transdermal permeation of model drugs: Ketoprofen, lidocaine, and caffeine. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 421, p. 34- 44, 2011.

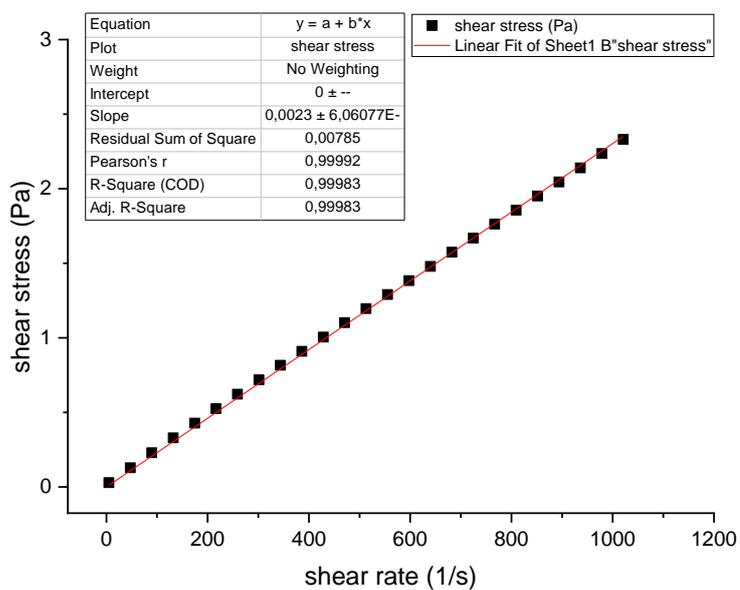
ZHUANG, Guanzheng et al. The structure and rheology of organo-montmorillonite in oil-based system aged under diferente temperatures. *Applied Clay Science*, v. 124, p. 21-30, 2016.

ANEXO

Argila verde-lodo purificada

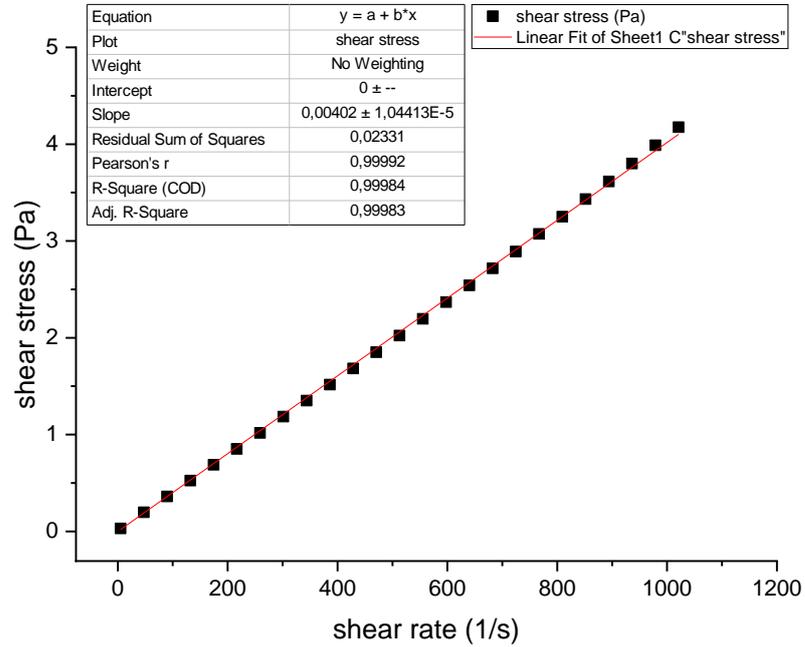
- Concentração de 3000ppm

Figura 33 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)



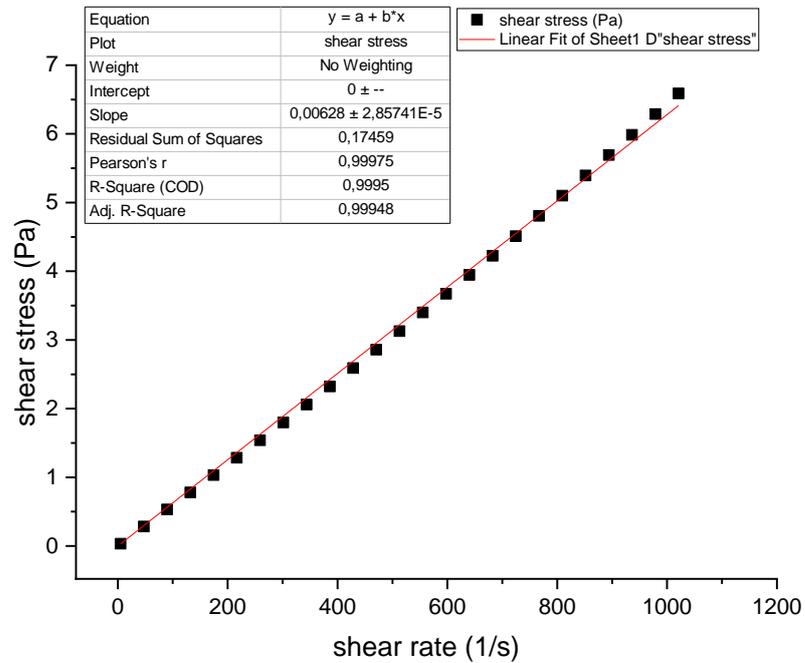
Fonte: Autoria própria

Figura 34 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)



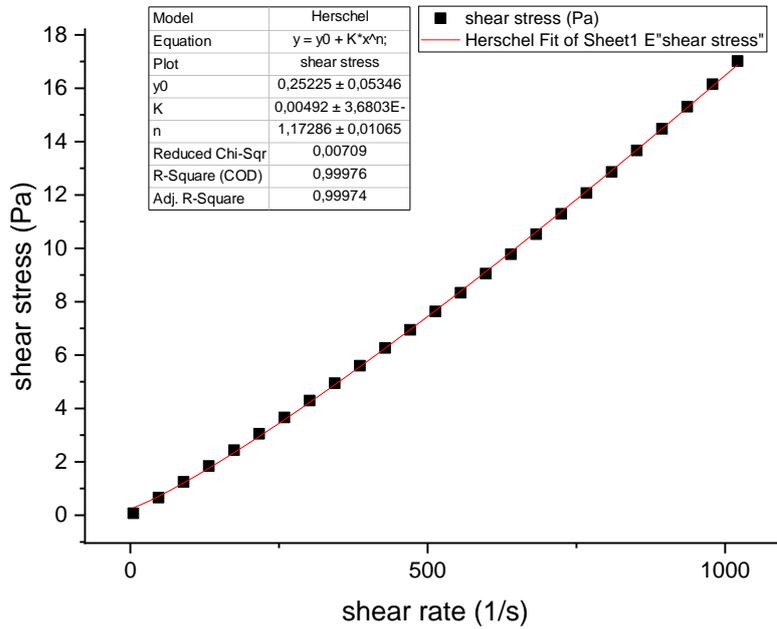
Fonte: Autoria própria

Figura 35 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)



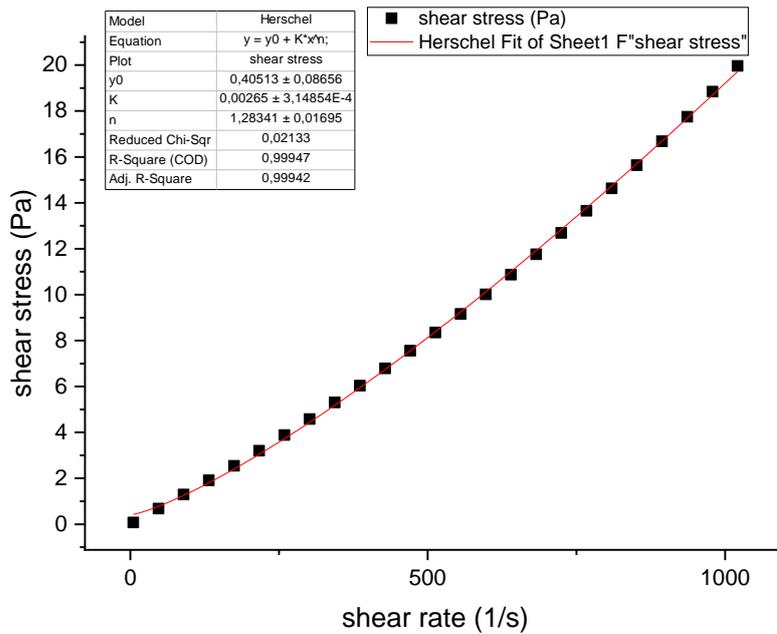
Fonte: Autoria própria

Figura 36 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)



Fonte: Autoria própria

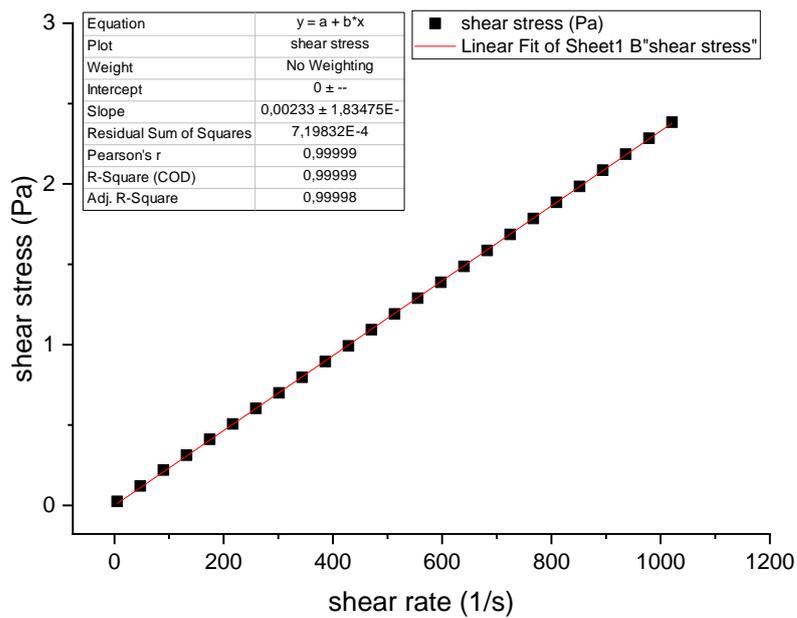
Figura 37 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)



Fonte: Autoria própria

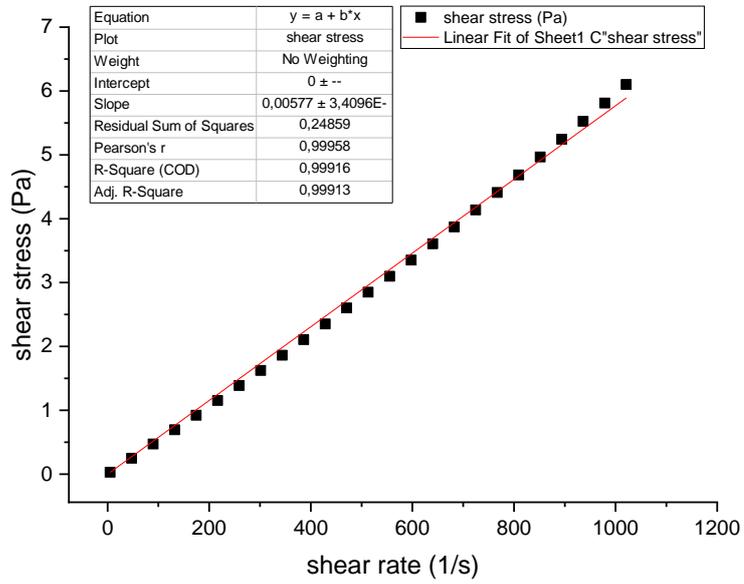
- Concentração de 6000ppm

Figura 38 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)



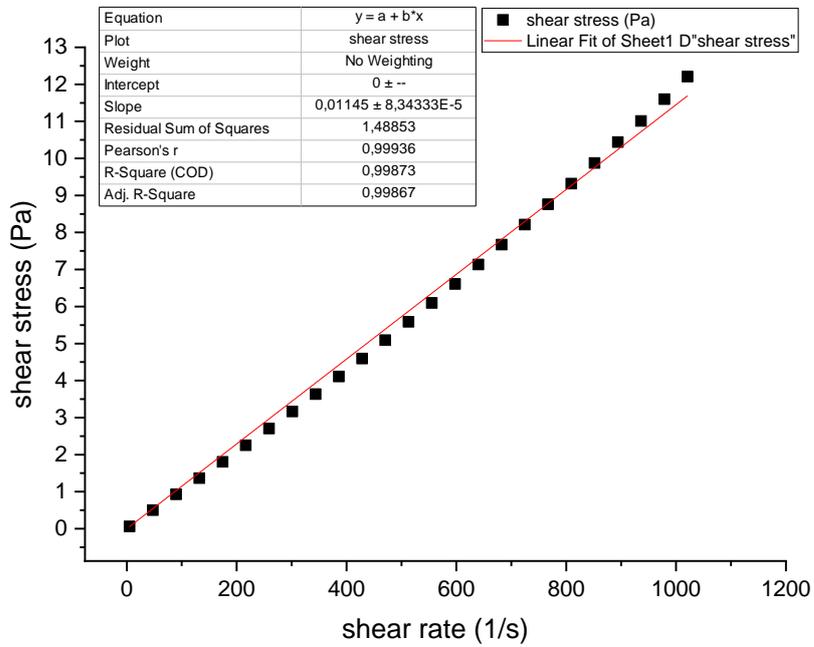
Fonte: Autoria própria

Figura 39 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)



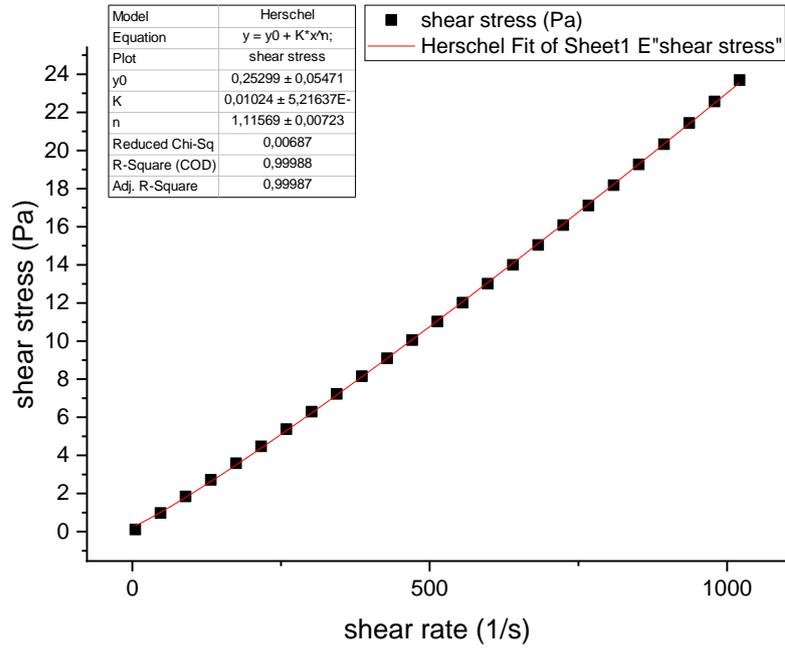
Fonte: Autoria própria

Figura 40 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)



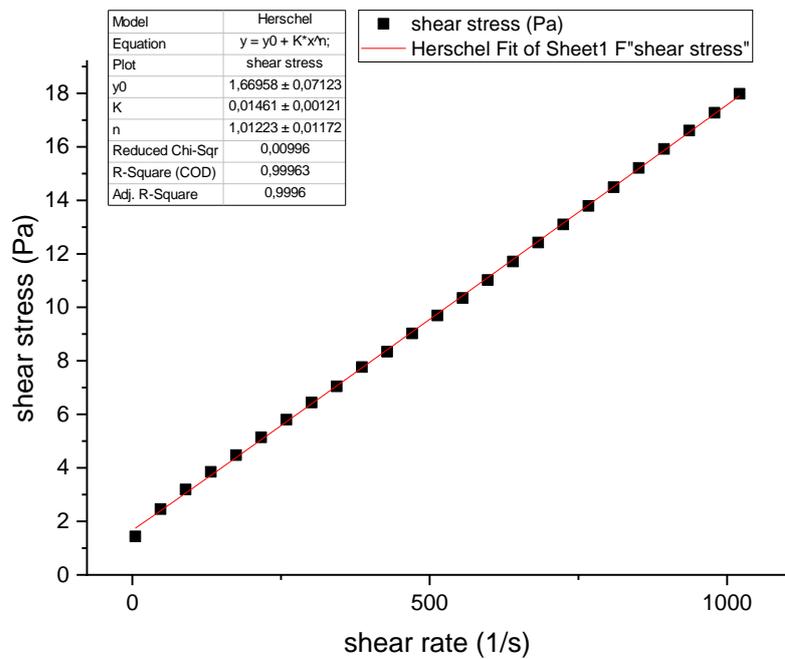
Fonte: Autoria própria

Figura 41 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)



Fonte: Autoria própria

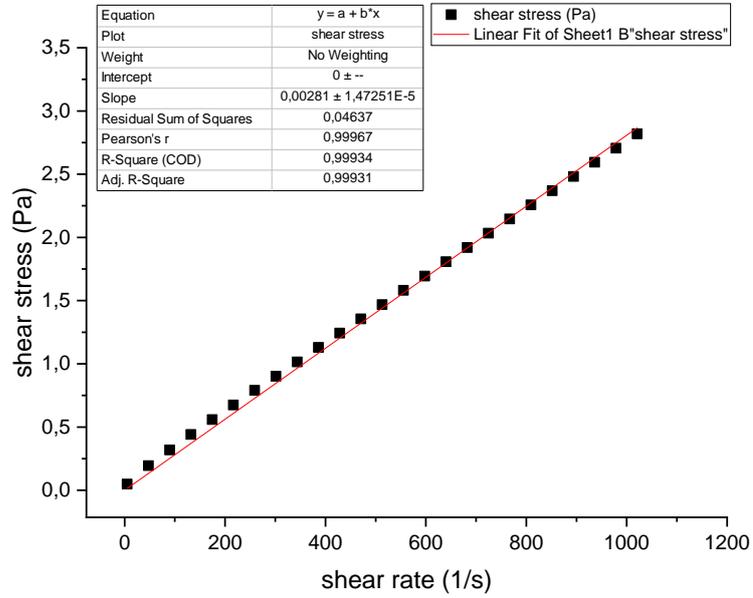
Figura 42 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)



Fonte: Autoria própria

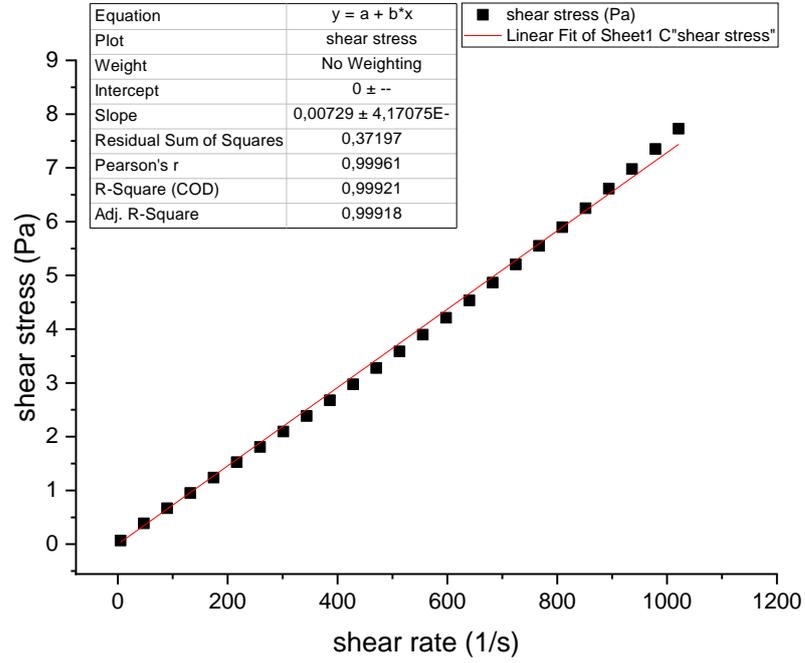
- Concentração de 20.000ppm

Figura 43 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)



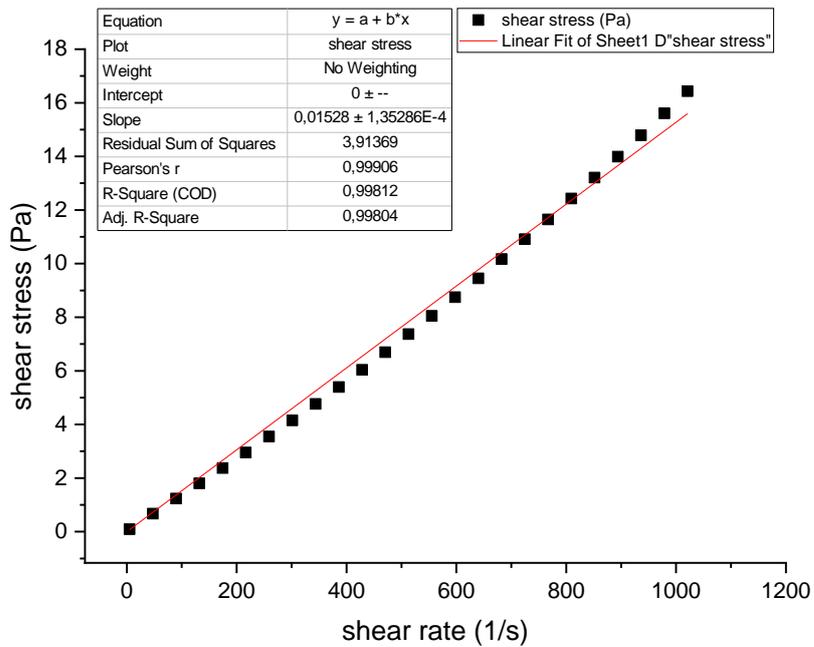
Fonte: Autoria própria

Figura 44 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)



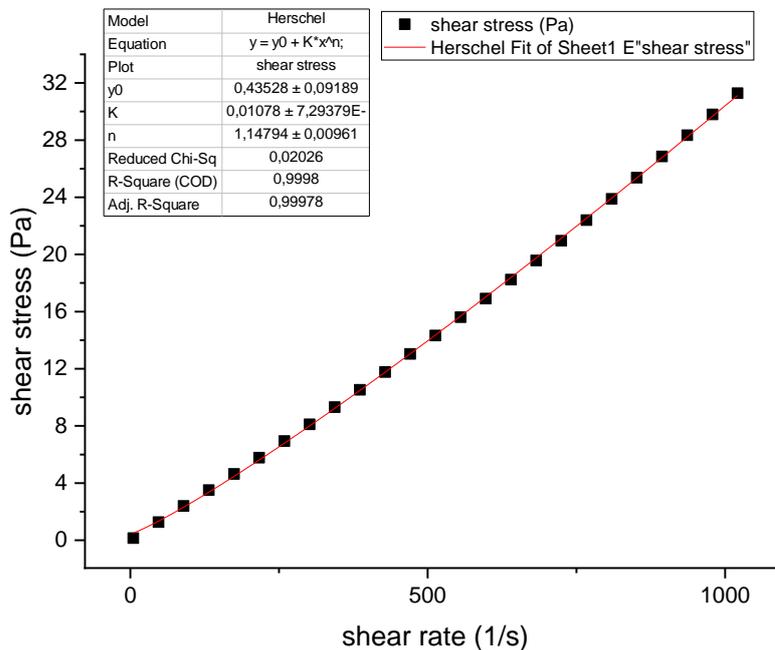
Fonte: Autoria própria

Figura 45 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)



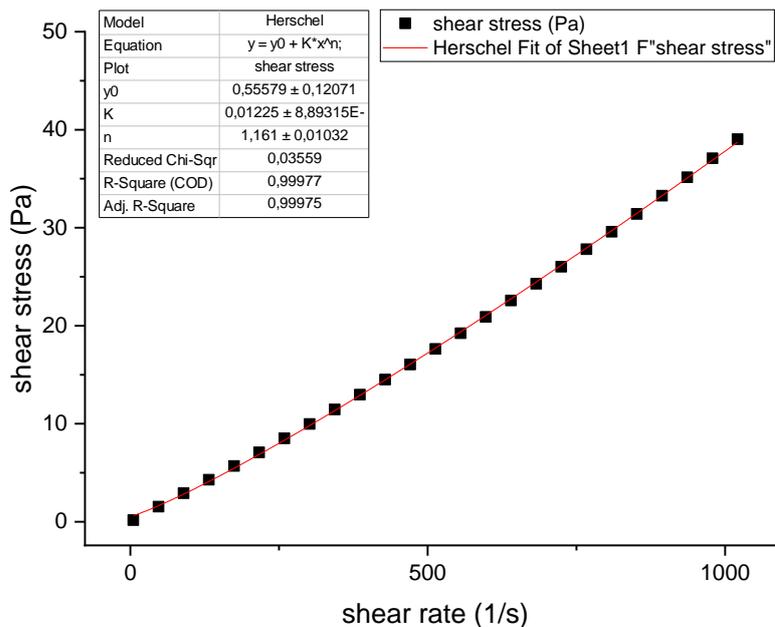
Fonte: Autoria própria

Figura 46 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)



Fonte: Autoria própria

Figura 47 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)

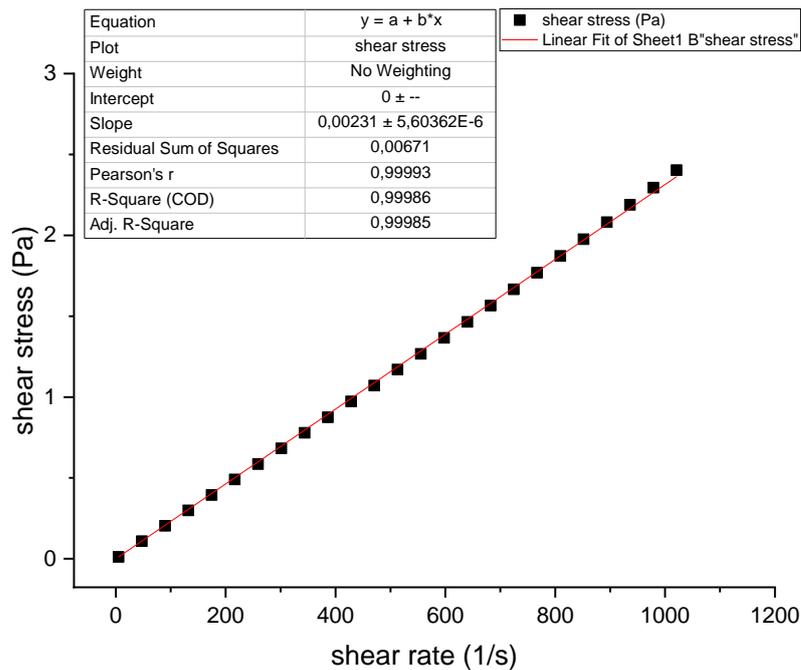


Fonte: Autoria própria

Argila verde-lodo organofílica

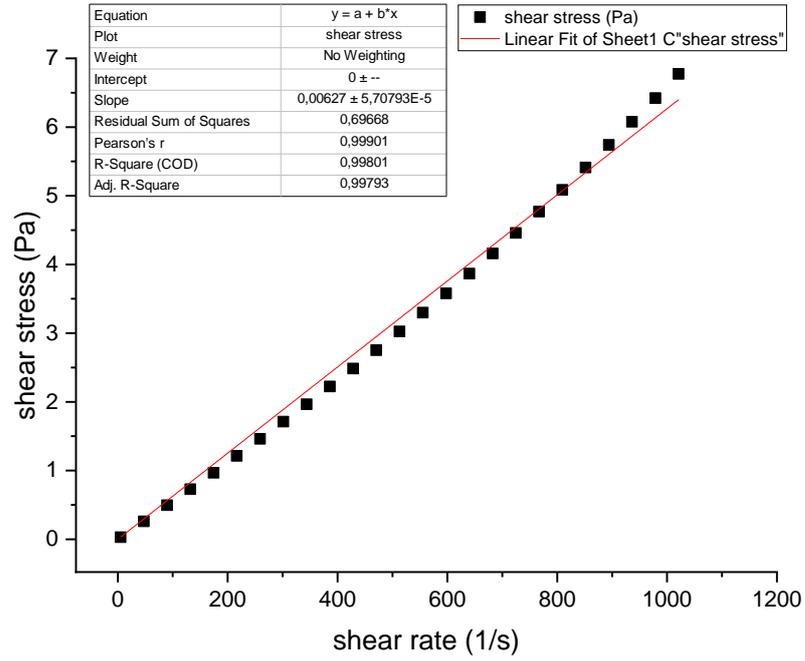
- Concentração de 3000ppm

Figura 48 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)



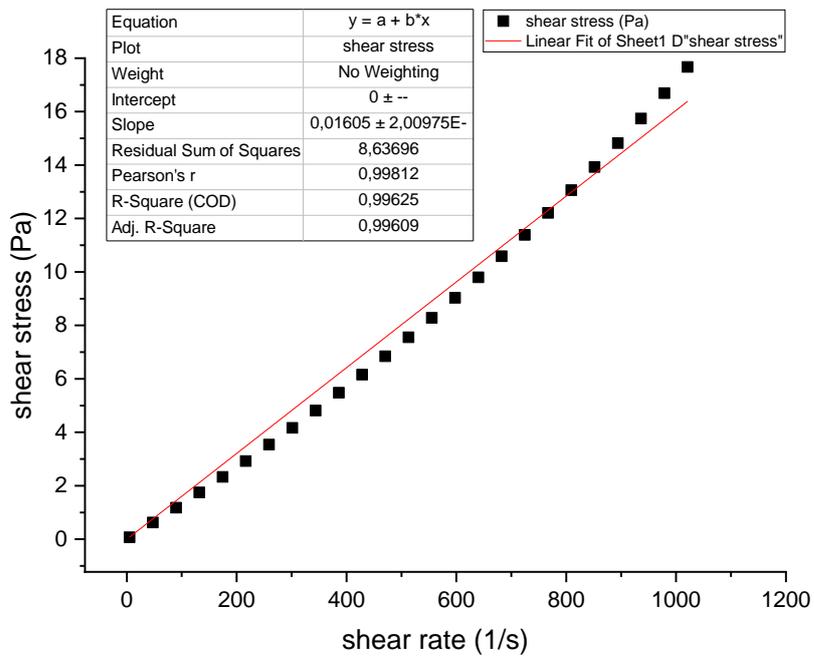
Fonte: Autoria própria

Figura 49 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)



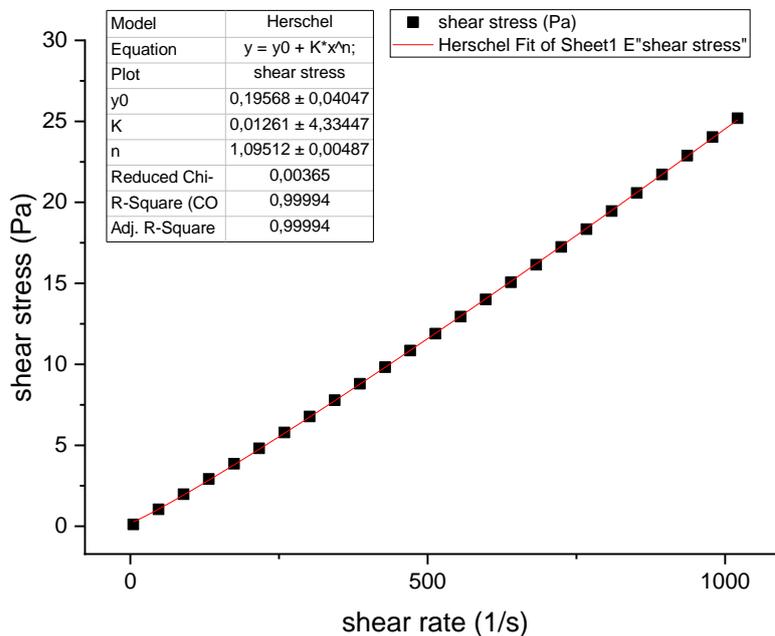
Fonte: Autoria própria

Figura 50 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)



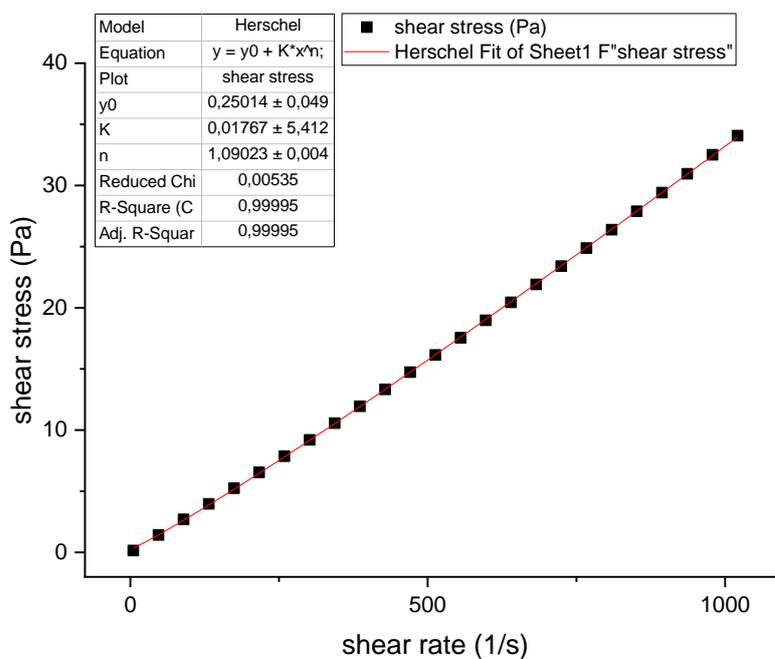
Fonte: Autoria própria

Figura 51 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)



Fonte: Autoria própria

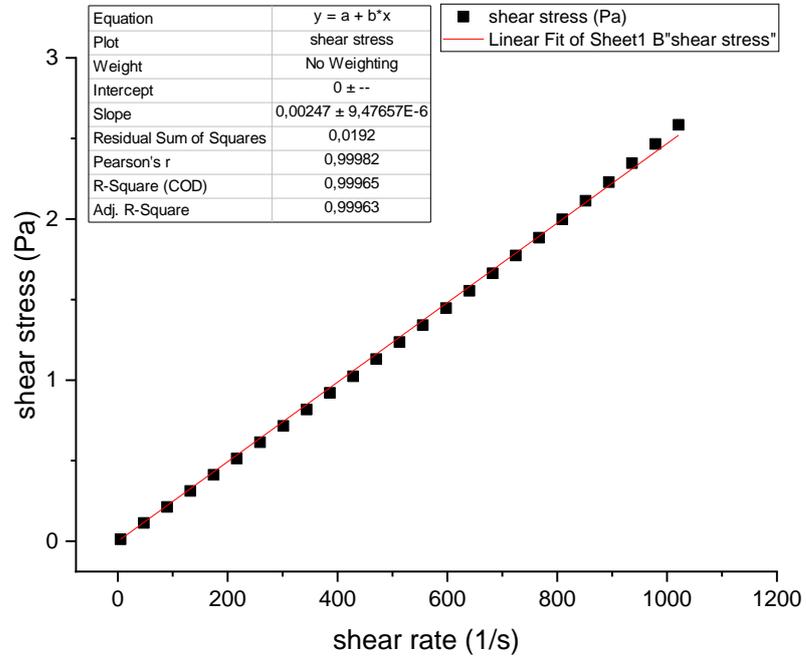
Figura 52 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)



Fonte: Autoria própria

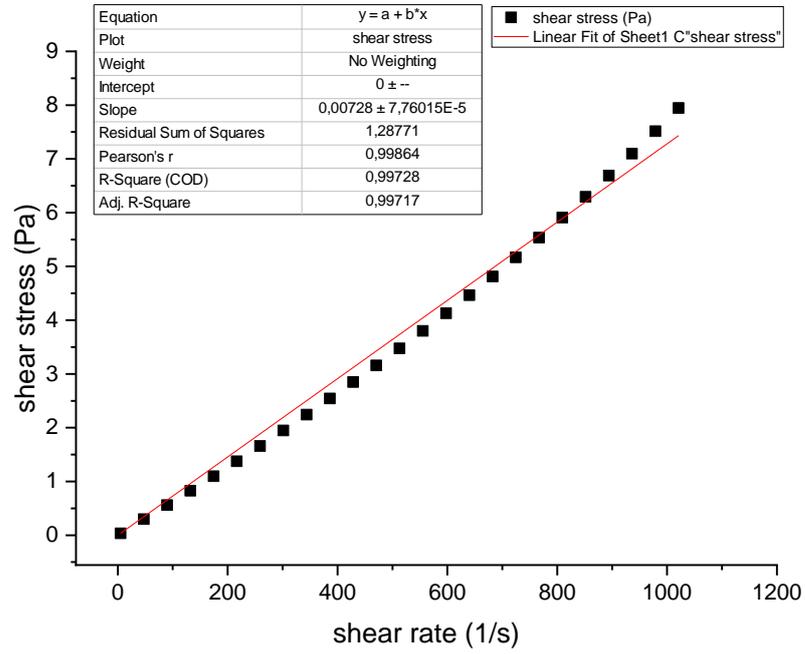
- Concentração de 6000ppm

Figura 53 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)



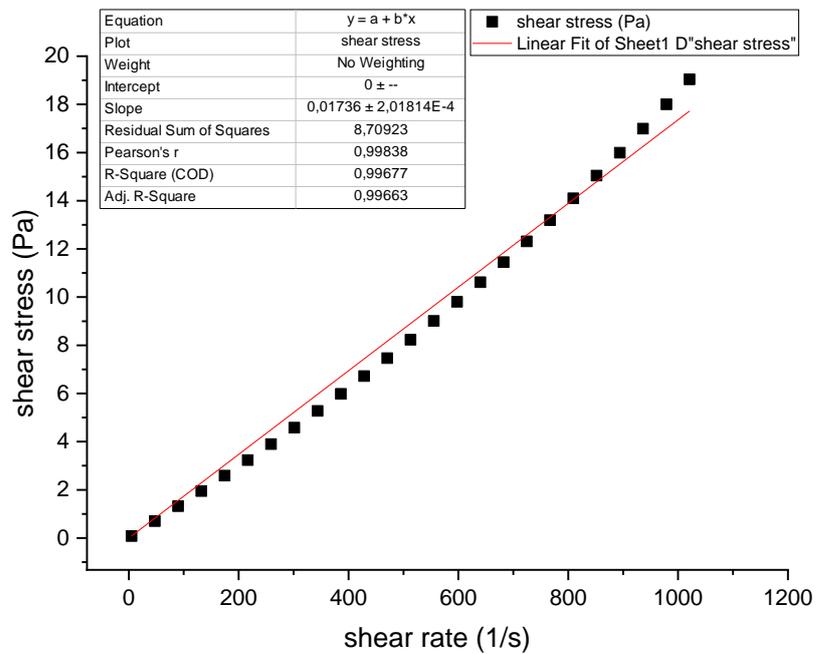
Fonte: Aatoria própria

Figura 54 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)



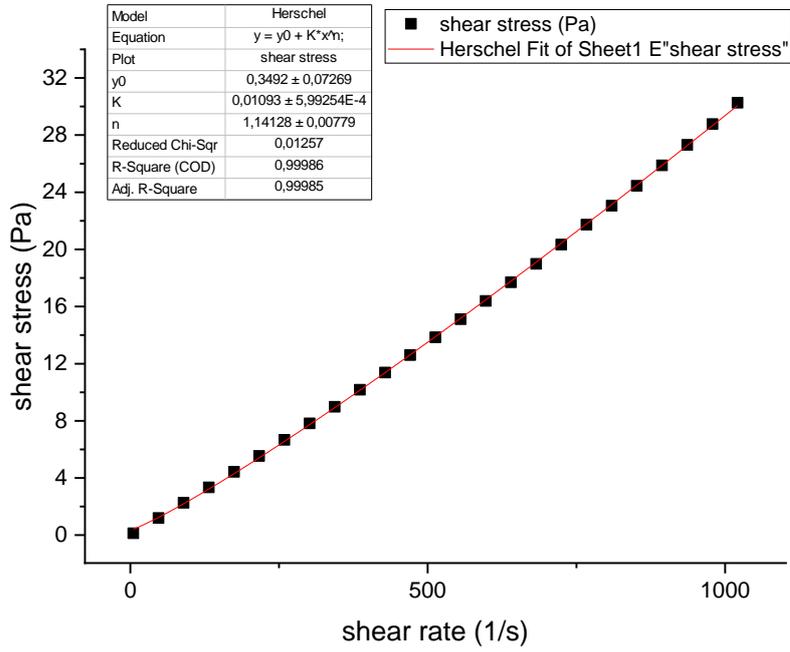
Fonte: Autoria própria

Figura 55 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)



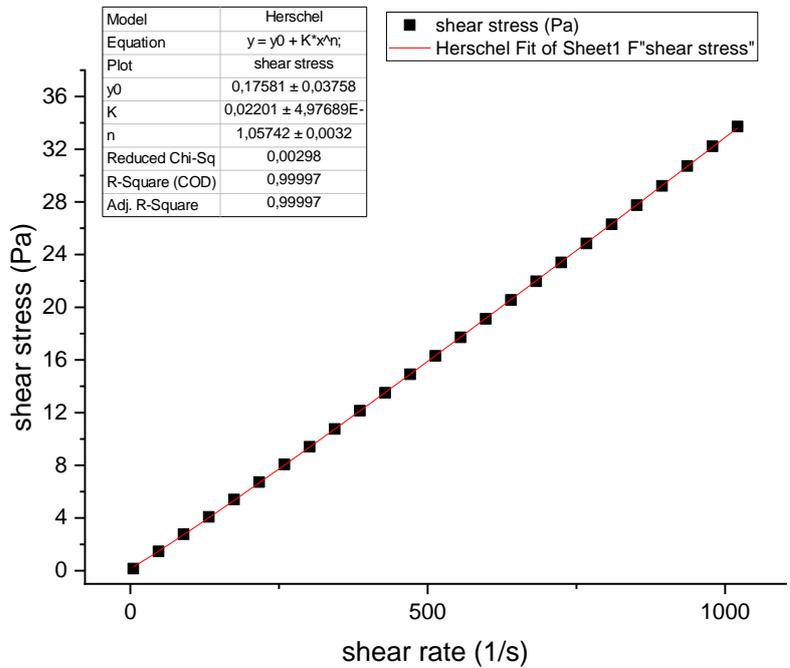
Fonte: Autoria própria

Figura 56 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)



Fonte: Autoria própria

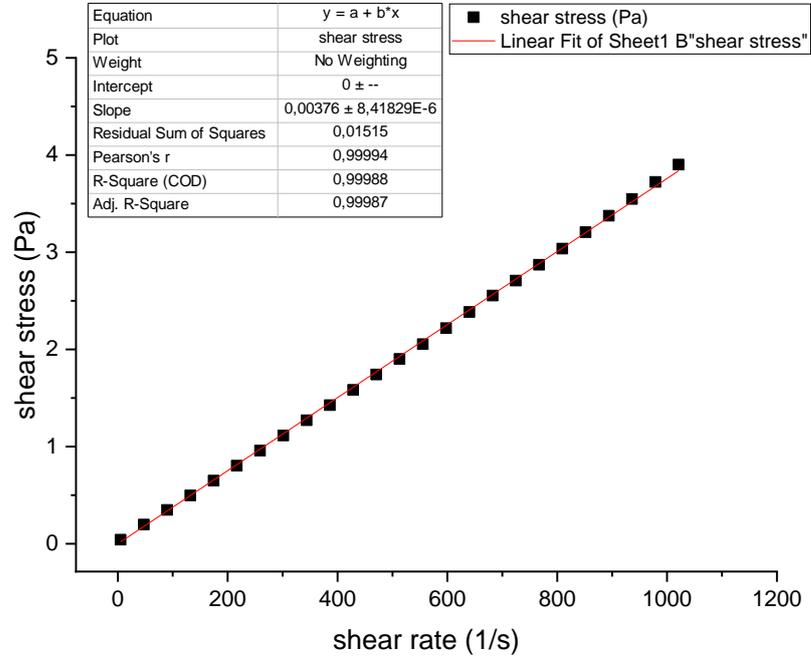
Figura 57 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)



Fonte: Autoria própria

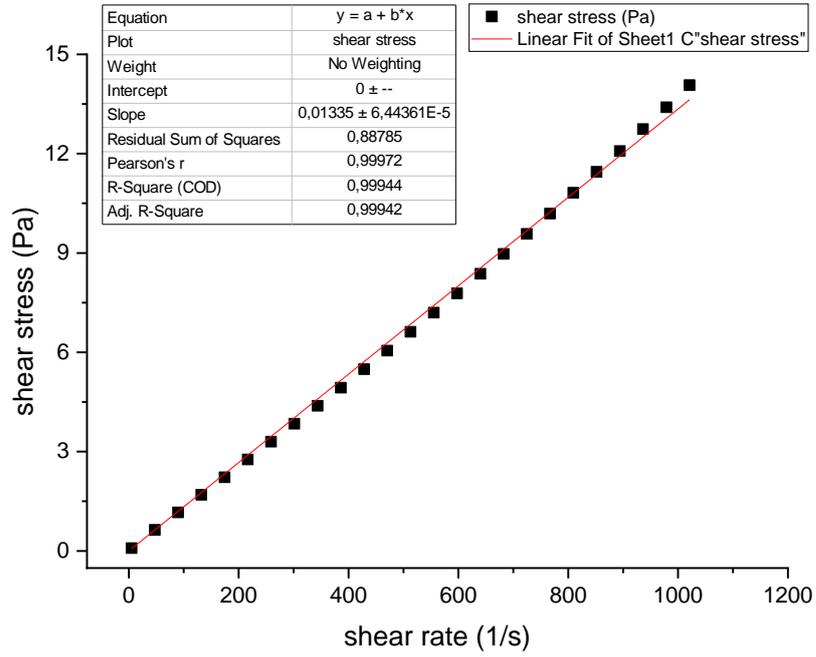
- Concentração de 20.000ppm

Figura 58 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)



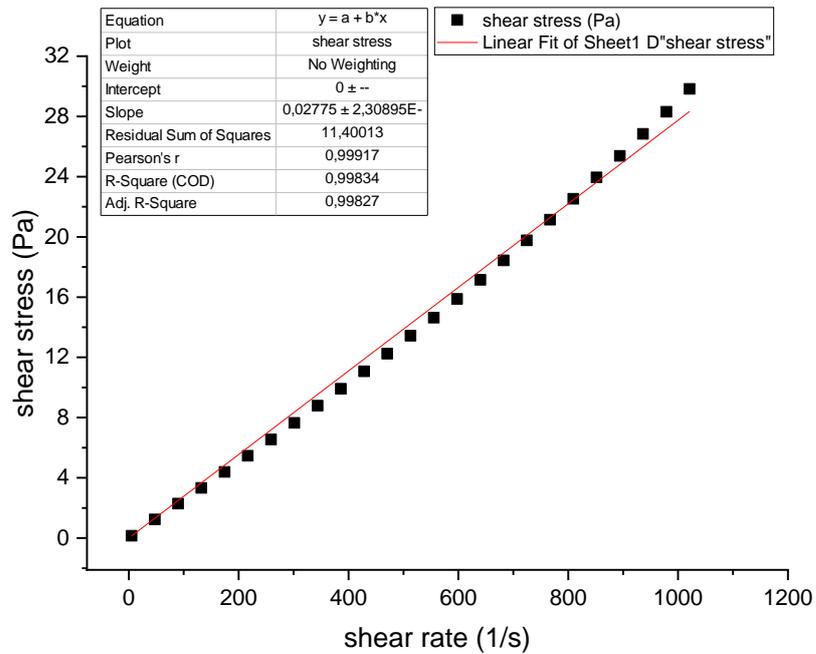
Fonte: Autoria própria

Figura 59 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)



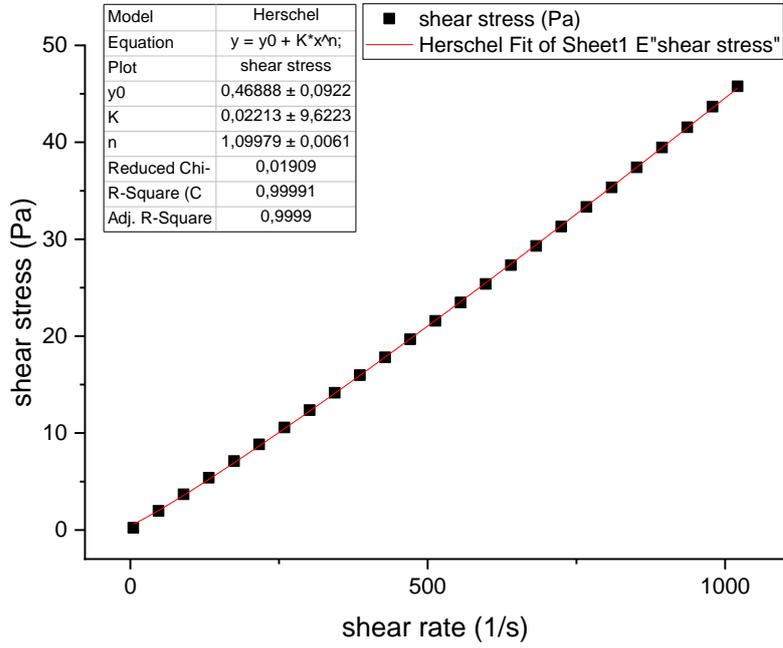
Fonte: Autoria própria

Figura 60 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)



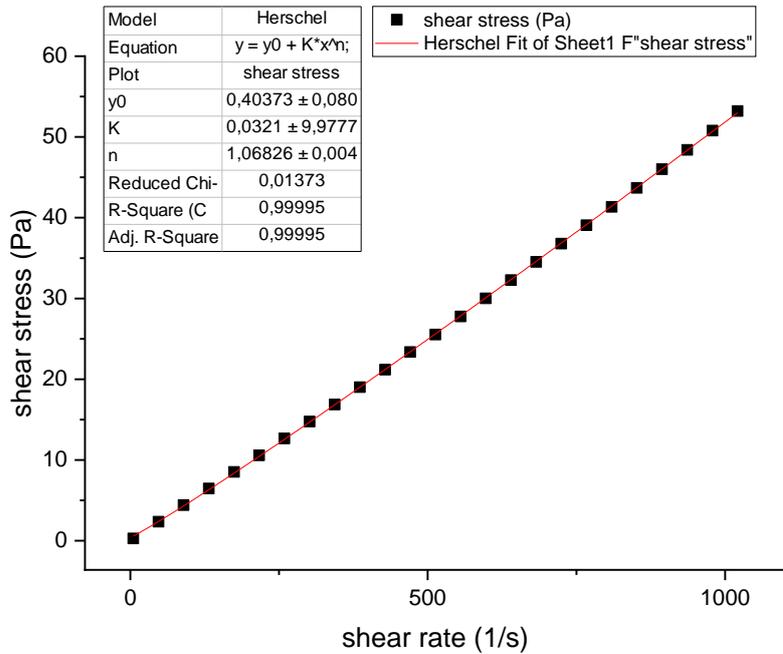
Fonte: Autoria própria

Figura 61 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)



Fonte: Autoria própria

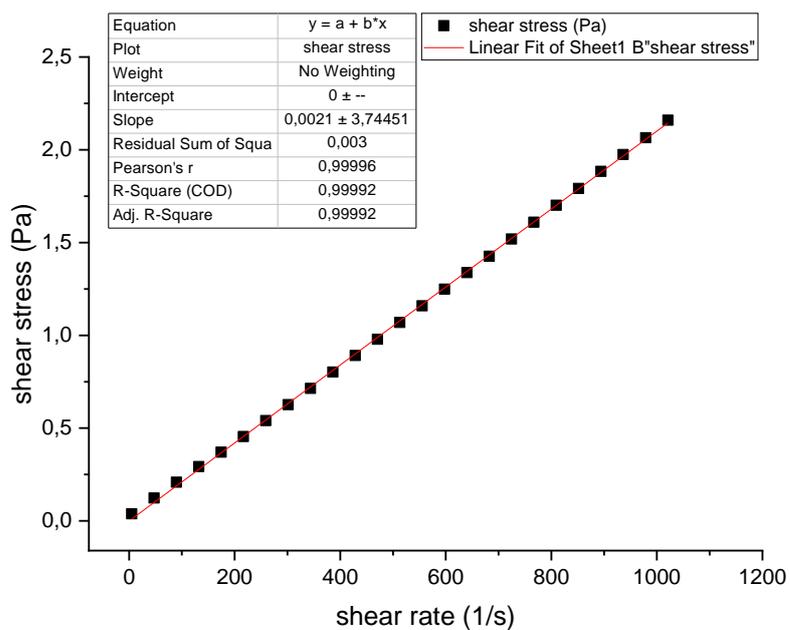
Figura 62 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)



Fonte: Autoria própria

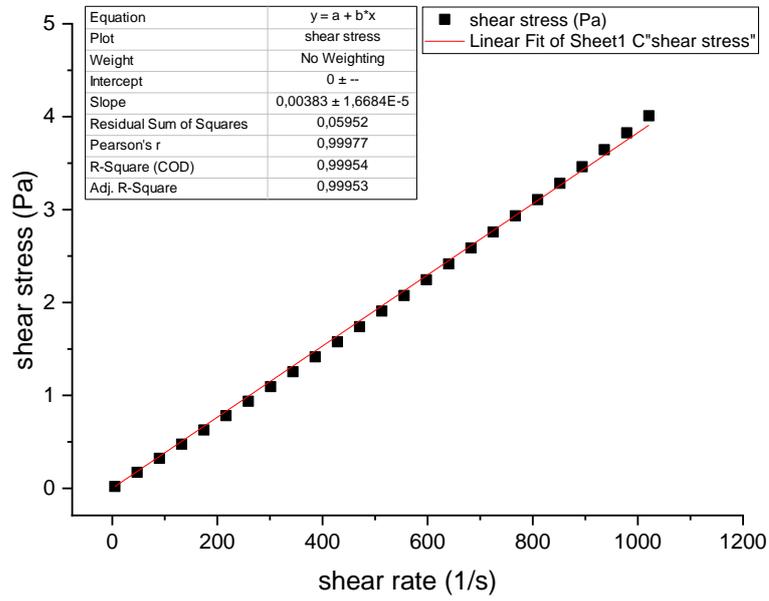
Argila Cloisite Na+

- Concentração de 3000ppm

Figura 63 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)

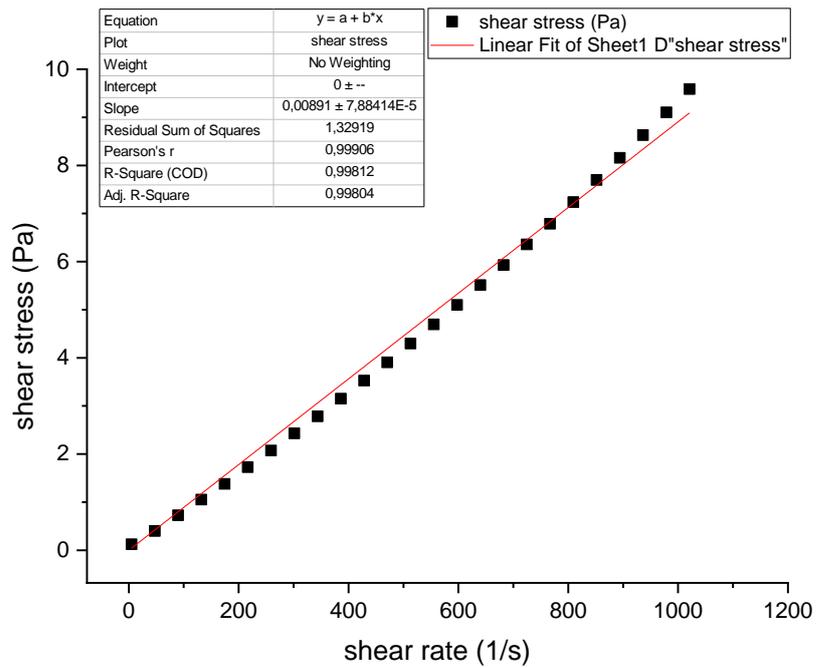
Fonte: Autoria própria

Figura 64 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)



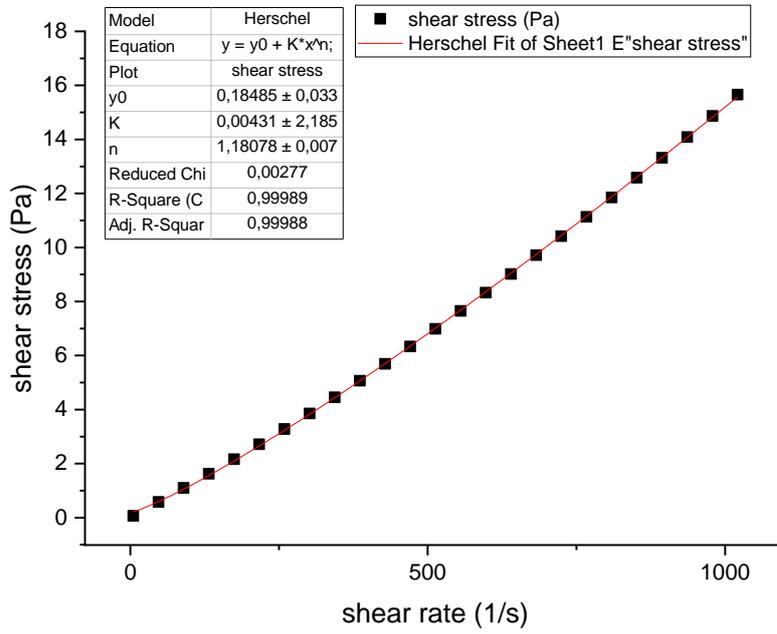
Fonte: Autoria própria

Figura 65 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)



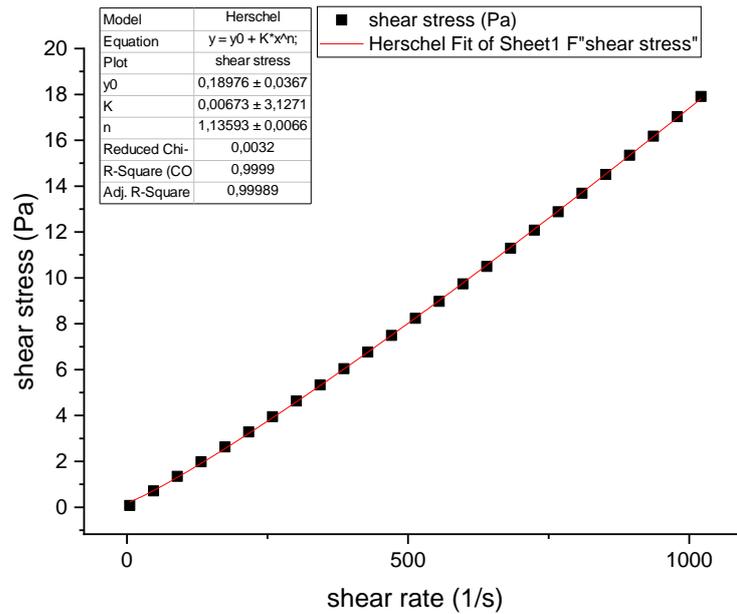
Fonte: Autoria própria

Figura 66 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)



Fonte: Autoria própria

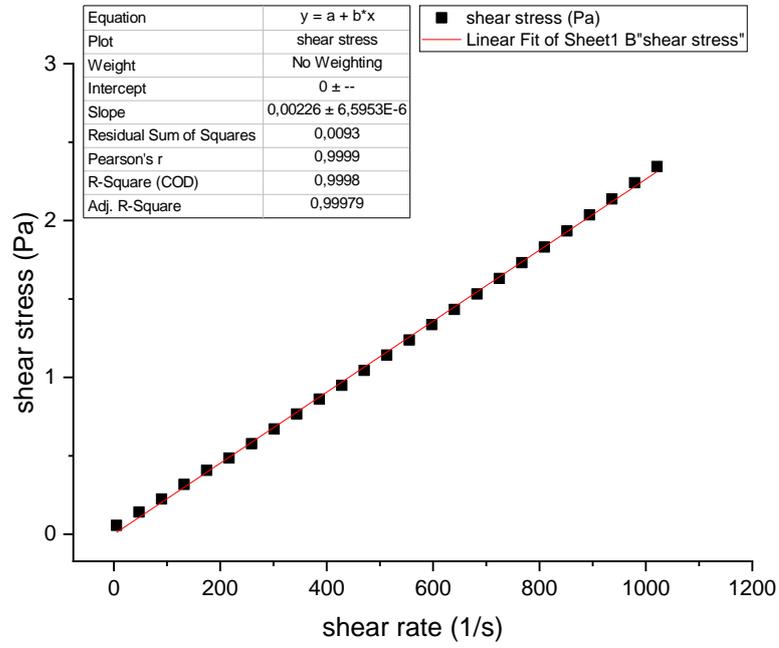
Figura 67 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)



Fonte: Autoria própria

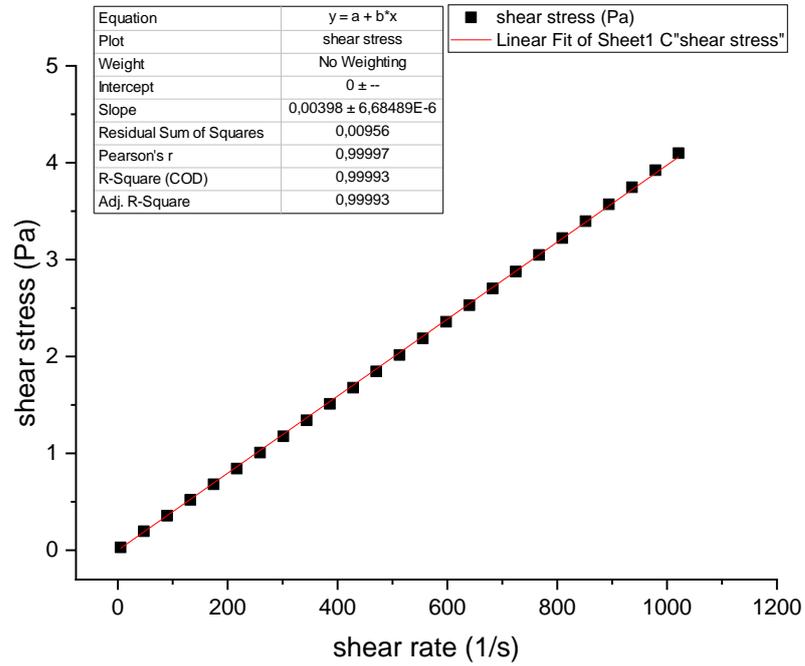
- Concentração de 6000ppm

Figura 68 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)



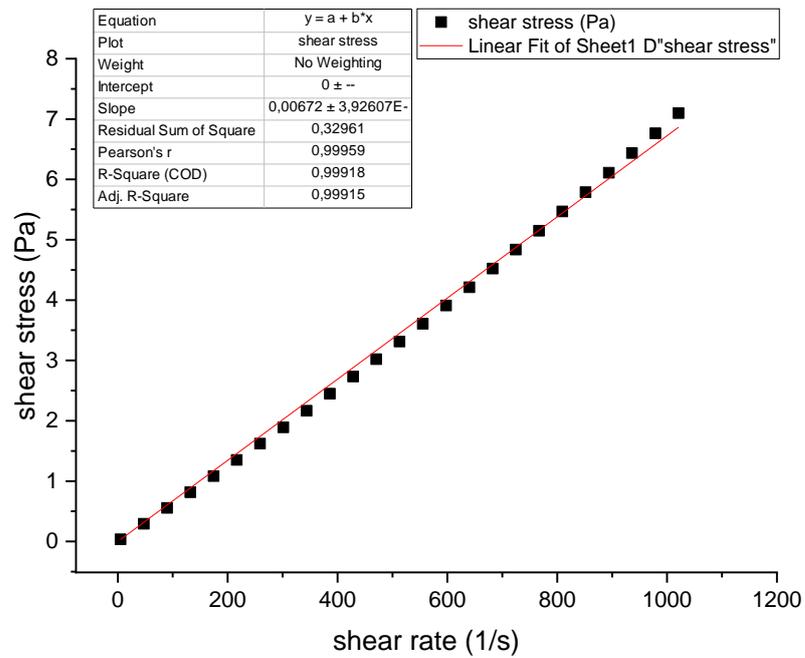
Fonte: Autoria própria

Figura 69 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)



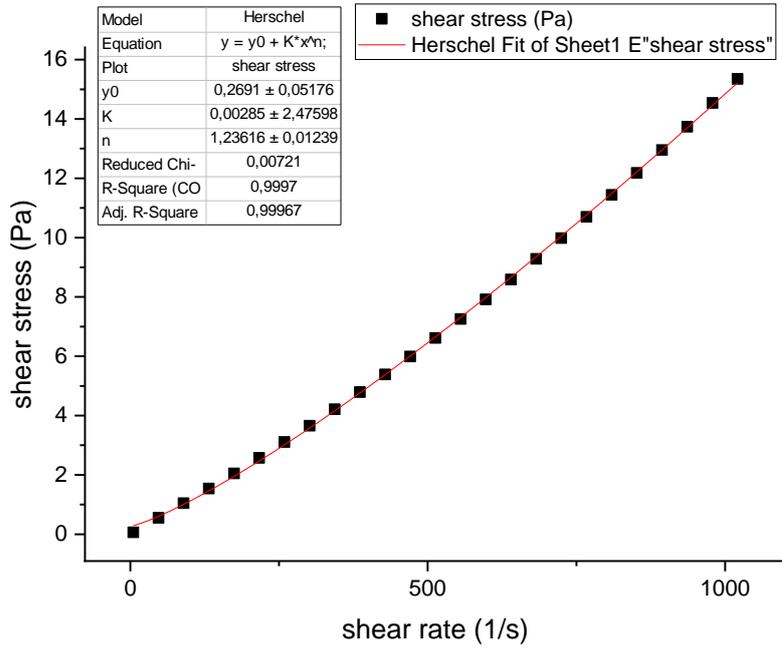
Fonte: Autoria própria

Figura 70 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)



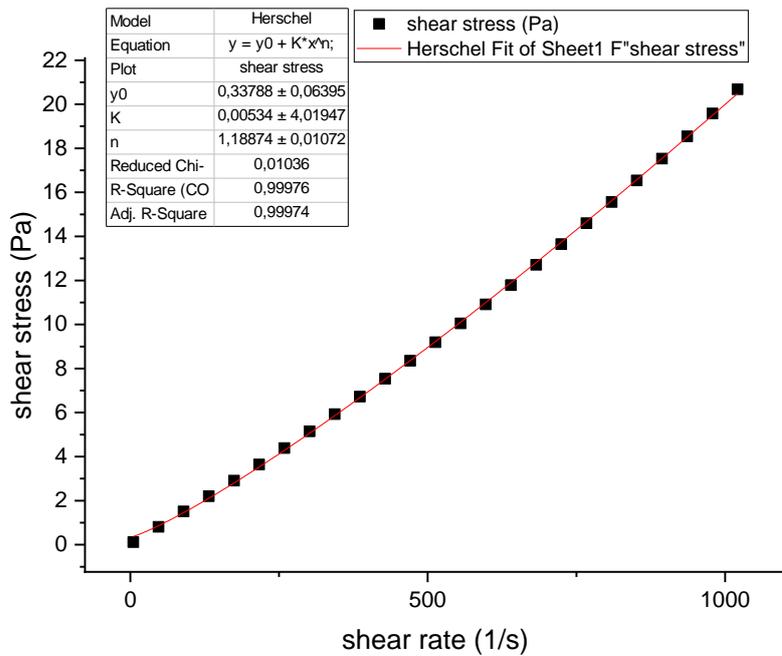
Fonte: Autoria própria

Figura 71 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)



Fonte: Autoria própria

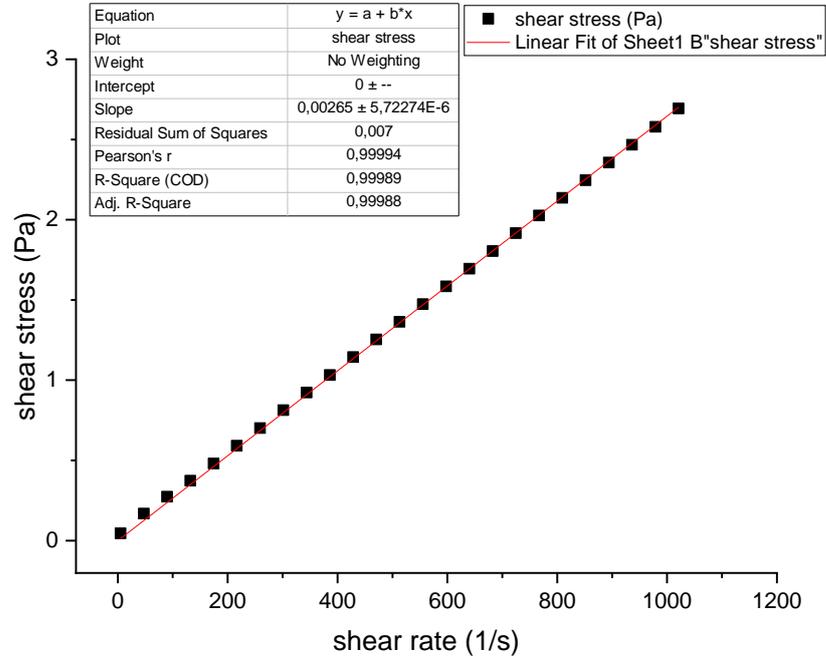
Figura 72 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)



Fonte: Autoria própria

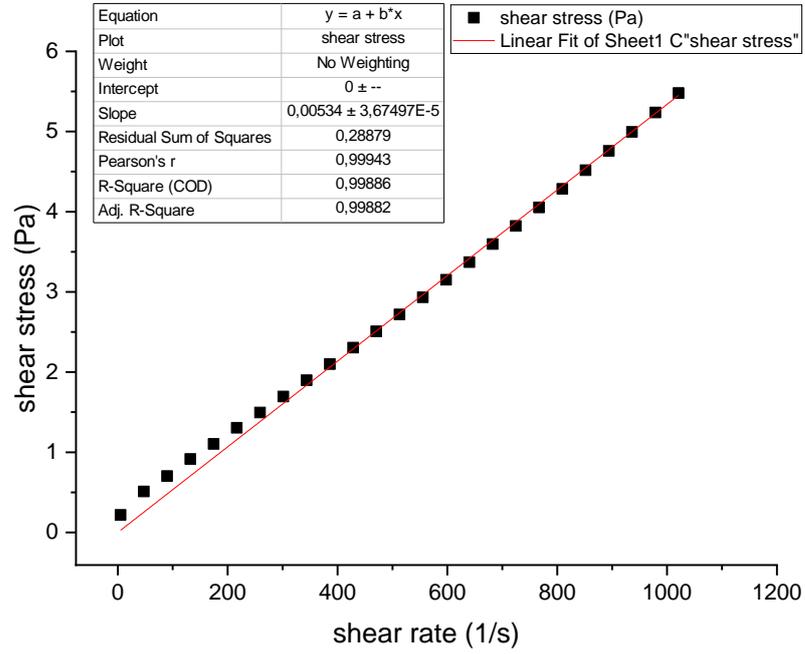
- Concentração de 20.000ppm

Figura 73 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)



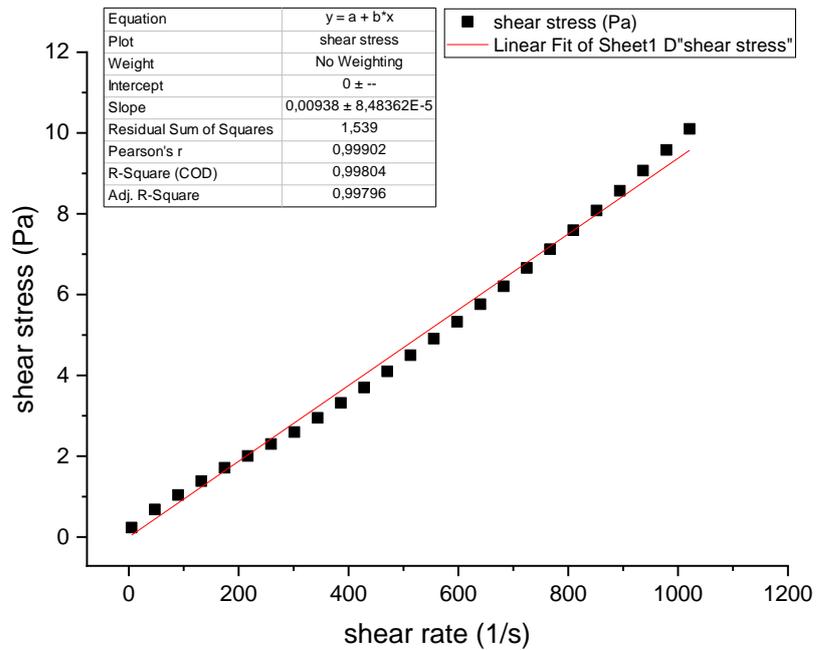
Fonte: Autoria própria

Figura 74 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)



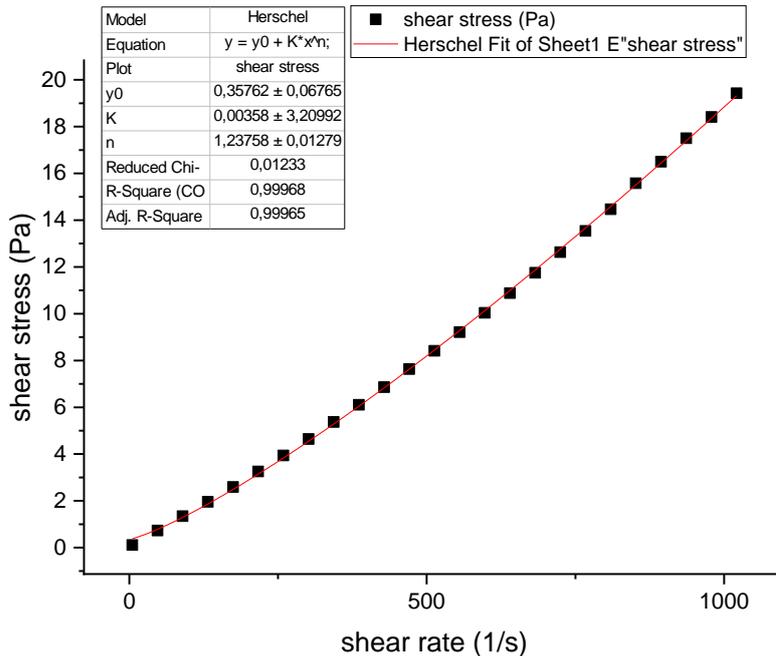
Fonte: Autoria própria

Figura 75 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)



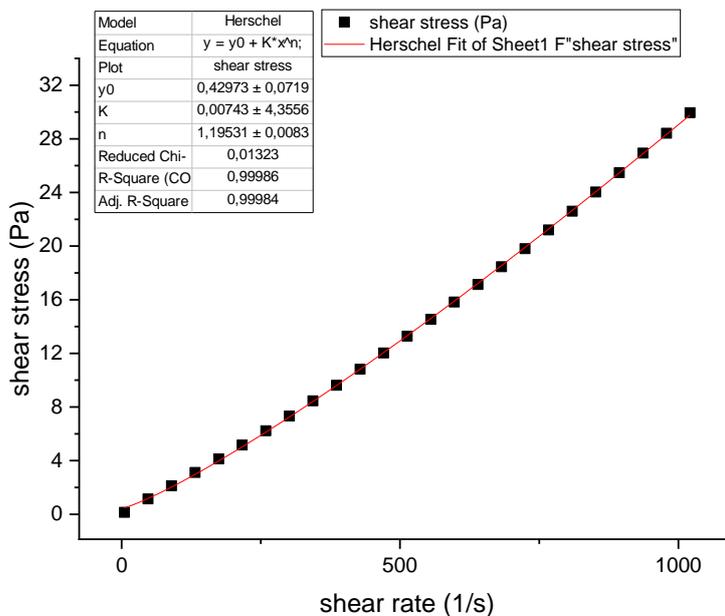
Fonte: Autoria própria

Figura 76 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)



Fonte: Autoria própria

Figura 77 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)

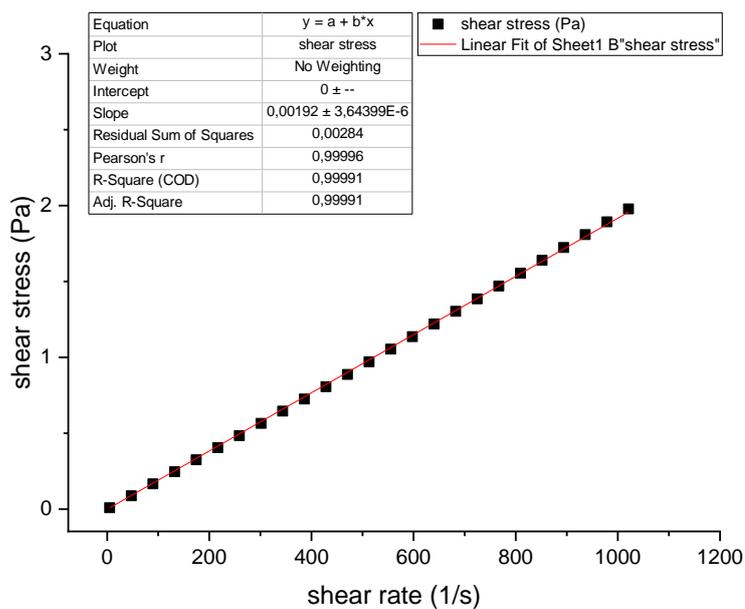


Fonte: Autoria própria

Argila Cloisite 20A

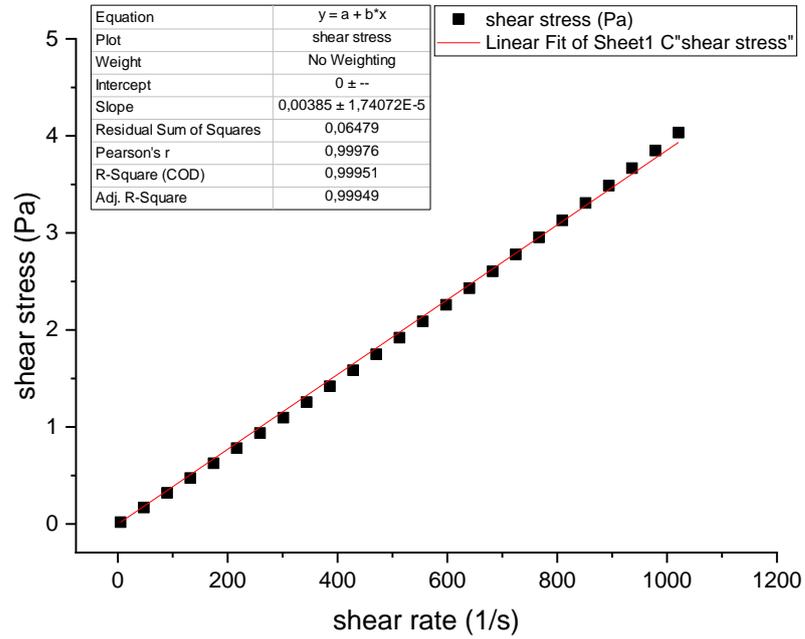
- Concentração de 3000ppm

Figura 78 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)



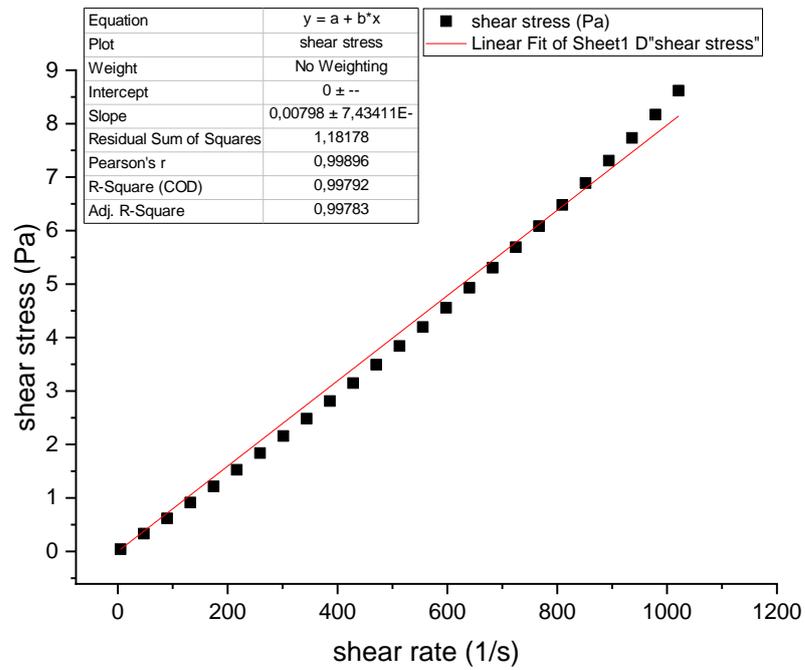
Fonte: Autoria própria

Figura 79 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)



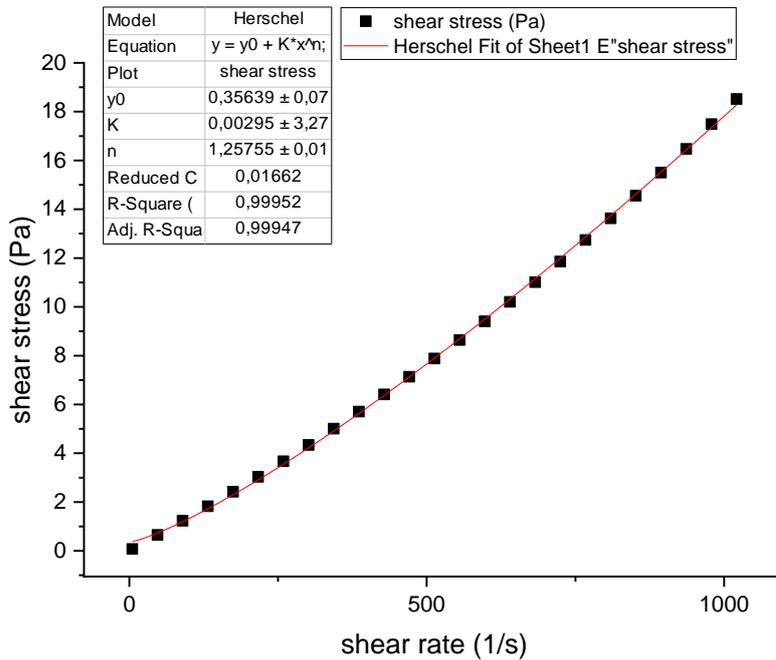
Fonte: Autoria própria

Figura 80 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)



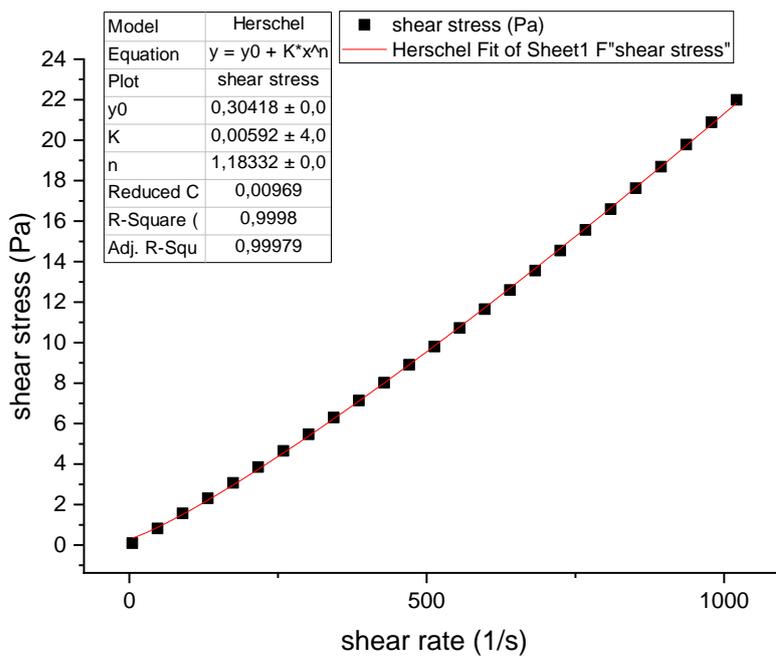
Fonte: Autoria própria

Figura 81 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)



Fonte: Autoria própria

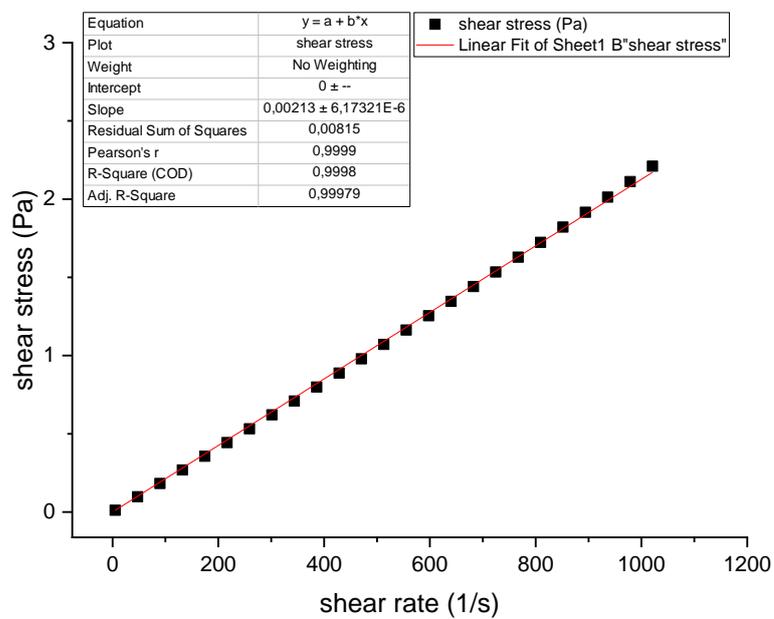
Figura 82 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)



Fonte: Autoria própria

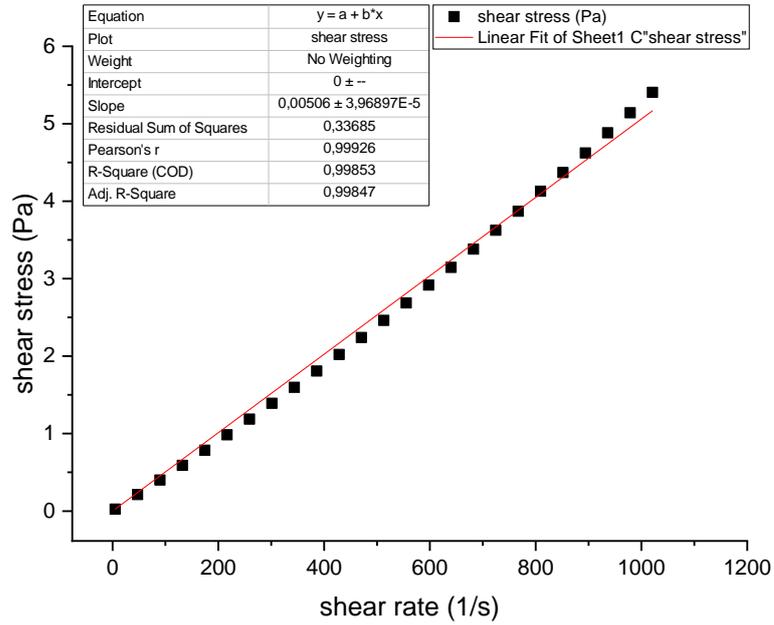
- Concentração de 6000ppm

Figura 83 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)



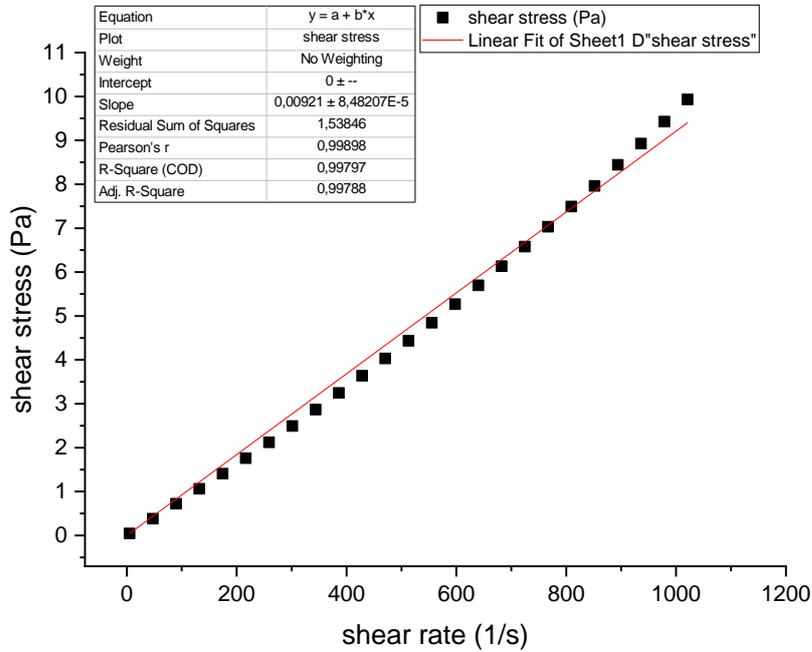
Fonte: Autoria própria

Figura 84 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)



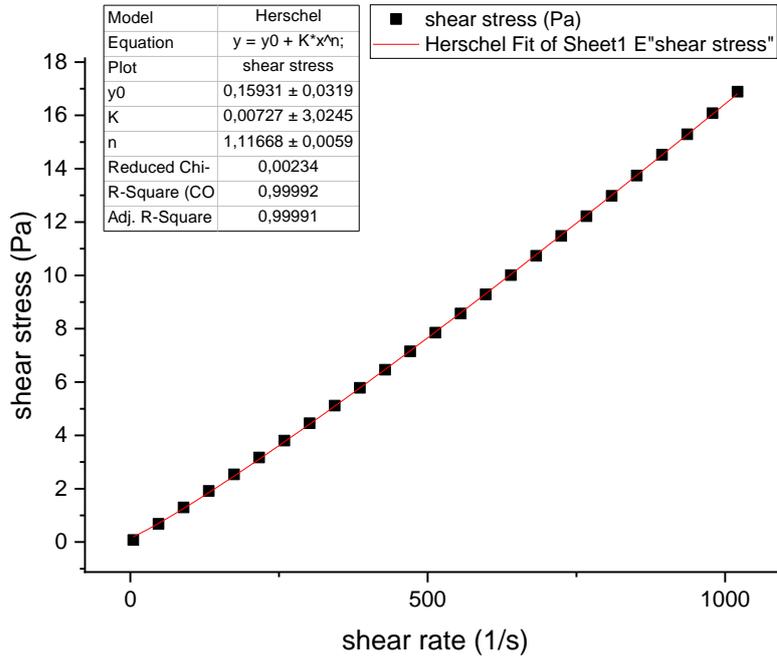
Fonte: Autoria própria

Figura 85 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)



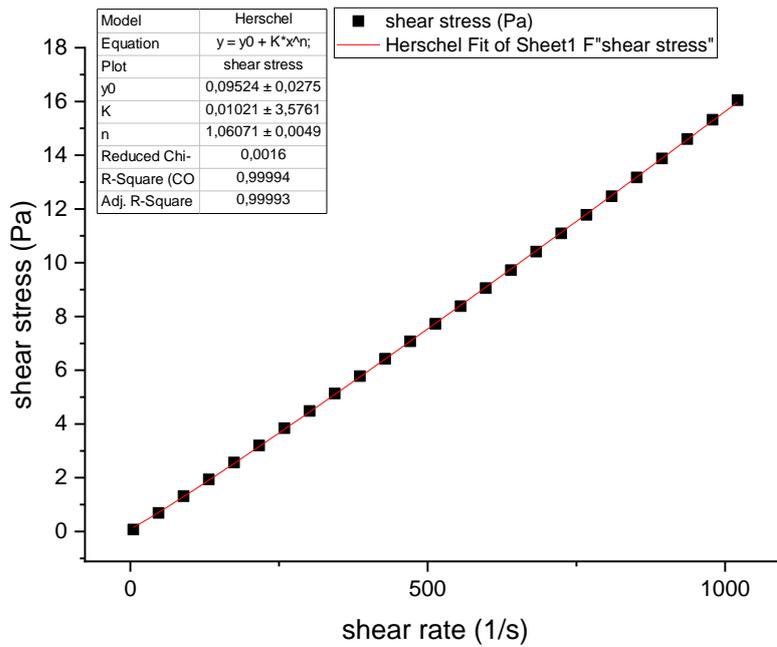
Fonte: Autoria própria

Figura 86 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)



Fonte: Autoria própria

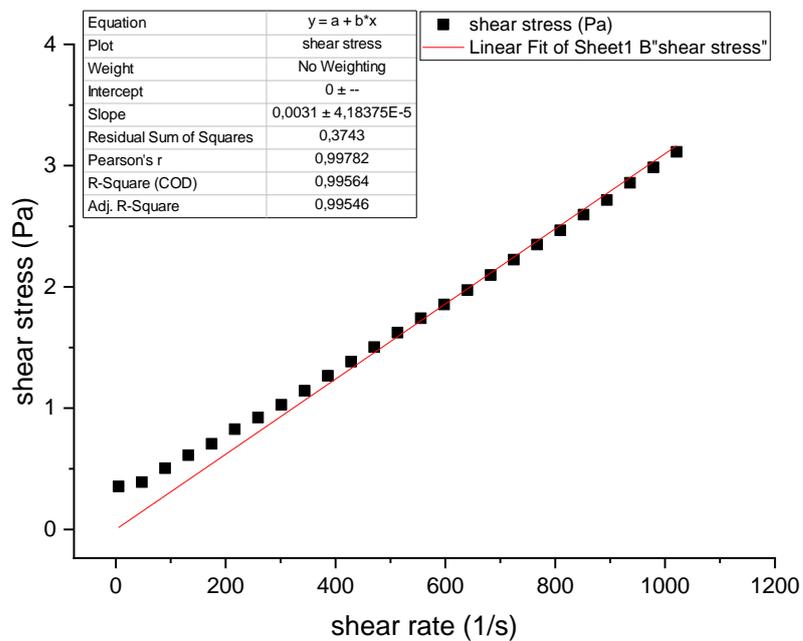
Figura 87 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)



Fonte: Autoria própria

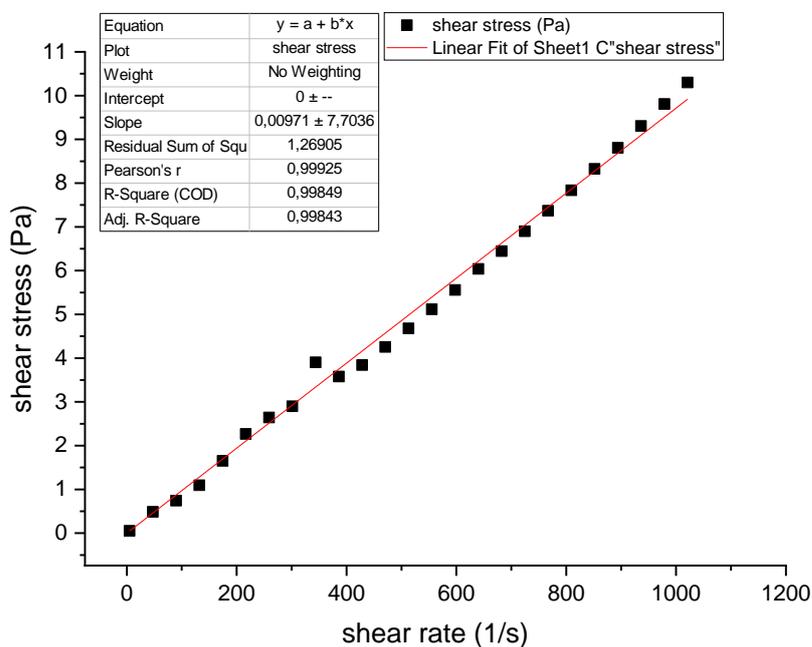
- Concentração de 20.000ppm

Figura 88 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 50/50 (O/W)



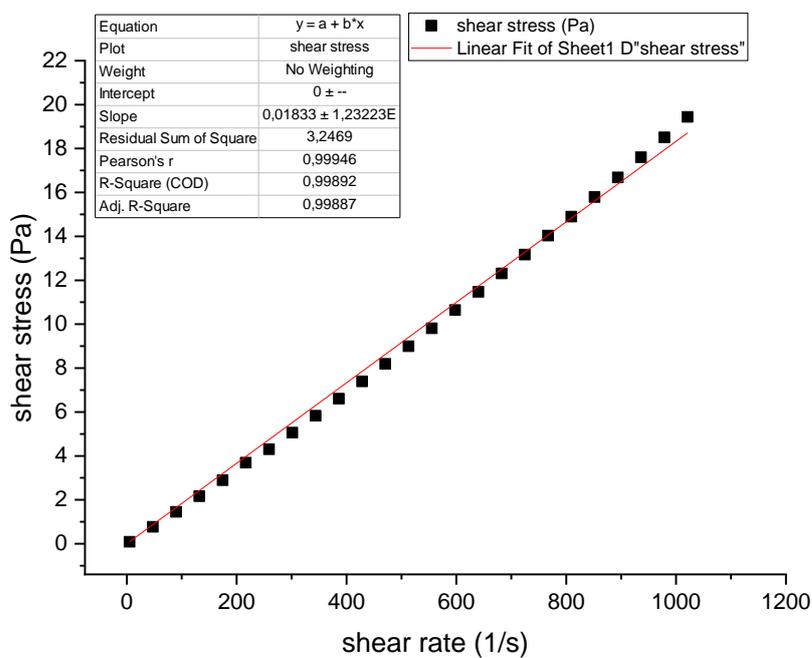
Fonte: Autoria própria

Figura 89 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 70/30 (O/W)



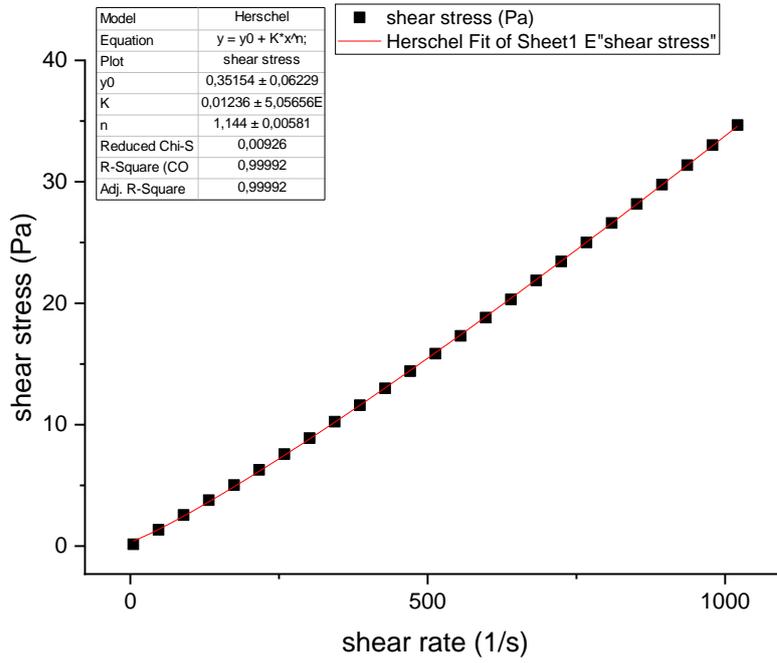
Fonte: Autoria própria

Figura 90 - Ajuste ao modelo Newtoniano da proporção mássica 80/20 (O/W)



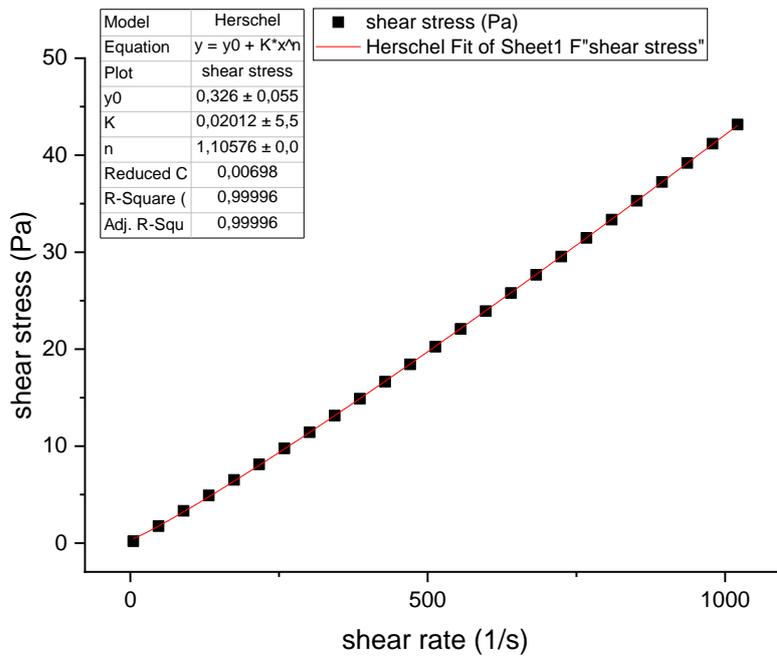
Fonte: Autoria própria

Figura 91 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 90/10 (O/W)



Fonte: Autoria própria

Figura 92 - Ajuste ao modelo Herschel-Buckley da proporção mássica 95/05 (O/W)



Fonte: Autoria própria