



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**



## **Trabalho Final de Curso**

**Isaque Augusto Aragão Feitosa**

**Obtenção de argilominerais organofilizados por tensoativo catiônico**

João Pessoa – PB – Brasil  
2024



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**



## **Trabalho Final de Curso**

**Obtenção de argilominerais organofilizados por tensoativo catiônico**

**Isaque Augusto Aragão Feitosa**

Trabalho Final de Curso (TFC) apresentado à Coordenação do Curso de Engenharia Química (CCEQ) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Elson Soares Filho

João Pessoa – PB – Brasil  
2024

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

F311o Feitosa, Isaque Augusto Aragão.

Obtenção de argilominerais organofilizados por  
tensoativo catiônico / Isaque Augusto Aragão Feitosa. -  
João Pessoa, 2024.

51 f. : il.

Orientação: José Elson Soares Filho.

TCC (Graduação) - UFPB/CT.

1. Argilominerais. 2. Organofilização. 3. Fluidos de  
Perfuração. 4. CTAB. I. Soares Filho, José Elson. II.  
Título.

UFPB/BSCT

CDU 621.3(043.2)

**ISAQUE AUGUSTO ARAGÃO FEITOSA**

**OBTENÇÃO DE ARGILOMINERAIS ORGANOFILIZADOS POR TENSOATIVO  
CATIÔNICO**

Trabalho Final de Curso (TFC) apresentado à  
Coordenação do Curso de Engenharia Química  
(CCEQ) da Universidade Federal da Paraíba  
(UFPB) como requisito parcial para obtenção  
do título de Bacharel em Engenharia Química.

APROVADO EM: 19/12/2024

Documento assinado digitalmente  
 **JOSE ELSON SOARES FILHO**  
Data: 23/12/2024 19:32:43-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. José Elson Soares Filho (UFPB)**  
**Orientador (Presidente)**

Documento assinado digitalmente  
 **FABIOLA DIAS DA SILVA CURBELO**  
Data: 24/12/2024 11:53:21-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fabiola Dias da Silva Curbelo (UFPB)**  
**Examinadora (Membro interno)**

Documento assinado digitalmente  
 **MARIA EDUARDA ARAUJO PESSOA**  
Data: 24/12/2024 10:16:52-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Me. Maria Eduarda Araújo Pessoa (UFRN)**  
**Examinadora (Membro externo)**

Documento assinado digitalmente  
 **JOSE CAVALCANTE DE QUEIROZ NETO**  
Data: 24/12/2024 10:20:22-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Eng. José Cavalcante de Queiroz Neto (UFPB)**  
**Examinadora (Membro interno)**

## RESUMO

Argilominerais compõem uma classe versátil de materiais utilizados no design de novos materiais multifuncionais, como novos aditivos viscosificantes para fluidos de perfuração base óleo. A organofilização de argilas visa a modificação de sua superfície para torná-las compatíveis com fases oleosas e ambientalmente amigáveis, como o óleo de soja e o óleo de pinho. Neste trabalho, abordou-se a modificação superficial de argilominerais (bentonita, atapulgita e paligorsquita) avaliando propriedades como capacidade de troca catiônica (CTC), área específica, estabilidade em meio aquoso e dispersão em óleo de soja e de pinho. A CTC foi determinada pelo método de adsorção de azul de metileno, com resultados que evidenciaram a maior capacidade de adsorção para a bentonita (85,29 meq 100g<sup>-1</sup>) em comparação à atapulgita (35,89 meq 100g<sup>-1</sup>) e a paligorsquita (23,86 meq 100g<sup>-1</sup>). A organofilização foi realizada utilizando o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), sendo avaliada pela tensão superficial residual e estimativas de cobertura, que indicaram modificação superficial correspondente a (99,34% para a bentonita, 94,23% para a atapulgita e 93,48% para a paligorsquita). Ensaio de estabilidade demonstraram que os argilominerais organofilizados exibem caráter hidrofóbico, inibindo a dispersão em água, mas apresentaram compatibilidade limitada em óleos (pinho e soja), com variações no índice de dispersão (ID) em função da concentração de CTAB e da natureza do óleo. Os resultados indicam que a estrutura, a área superficial e a química do sistema influenciam diretamente o comportamento de dispersão e a estabilidade dos sistemas organofilizados.

**Palavras-chave:** Argilominerais. Organofilização. Fluidos de Perfuração. CTAB.

## ABSTRACT

Clay minerals comprise a versatile class of materials used to design new multifunctional materials, such as new viscosifying additives for oil-based drilling fluids. Organophilization of clays aims to modify their surface to make them compatible with oily and environmentally friendly phases, such as soybean and pine oil. This study looked at the surface modification of clay minerals (bentonite, attapulgite, and palygorskite), evaluating properties such as cation exchange capacity (CEC), specific area, stability in aqueous media, and dispersion in soybean and pine oil. The CEC was determined using the methylene blue adsorption method, with results that showed the highest adsorption capacity for bentonite (85.29 meq 100 g<sup>-1</sup>) compared to attapulgite (35.89 meq 100 g<sup>-1</sup>) and palygorskite (23.86 meq 100 g<sup>-1</sup>). Organophilization was carried out using the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and was evaluated by residual surface tension and coverage estimates, which indicated surface modification corresponding to (99.34% for bentonite, 94.23% for attapulgite, and 93.48% for palygorskite). Stability tests showed that the modified clay minerals were hydrophobic, inhibiting dispersion in water. Still, they showed limited compatibility in oils (pine and soybean), with variations in the dispersion index (ID) depending on the concentration of CTAB and the nature of the oil. The results indicate that the structure, surface area, and chemistry of the system directly influence the dispersion behavior and stability of modified systems.

**Keywords:** Clay minerals. Organophilization. Drilling fluids. CTAB.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da Bentonita. ....	12
Figura 2. Estrutura da Paligorsquita/Atapulgita. ....	14
Figura 3. Exemplos de tensoativos catiônicos. ....	18
Figura 4. Exemplos de tensoativos aniônicos. ....	18
Figura 5. Exemplos de tensoativos não iônicos. ....	19
Figura 6. Exemplo de tensoativo anfótero. ....	19
Figura 7. Representação de uma superfície sólida molhável por óleo. ....	21
Figura 8. Procedimento geral utilizado para organofilização dos argilominerais atapulgita, bentonita e paligorsquita por brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Fonte: Autoria própria. ....	25
Figura 9. Representação geral para medição do índice de dispersão (ID) dos argilominerais modificados com CTAB. ....	27
Figura 10. Curva de calibração do CTAB determinada através de diferentes soluções com concentrações variando entre $0,025 \text{ g L}^{-1}$ a $2 \text{ g L}^{-1}$ . ....	29
Figura 11. Sistema utilizado para determinação da CTC (a) e pontos de viragem obtidos para a bentonita (I b), atapulgita (II b) e paligorsquita (III b). ....	32
Figura 12. Teste de estabilidade para a bentonita in natura com pH variando entre 3 e 10. ....	32
Figura 13. Teste de estabilidade para a atapulgita in natura com pH variando entre 3 e 10. ....	33
Figura 14. Teste de estabilidade para a paligorsquita in natura com pH variando entre 3 e 10. ....	33
Figura 15. Teste de estabilidade em meio aquoso para a bentonita modificada com CTAB $2 \text{ g L}^{-1}$ com pH variando entre 3 e 10. ....	34
Figura 16. Teste de estabilidade em meio aquoso para a atapulgita modificada com CTAB $6 \text{ g L}^{-1}$ com pH variando entre 3 e 10. ....	34
Figura 17. Teste de estabilidade em meio aquoso para a atapulgita modificada com CTAB $6 \text{ g L}^{-1}$ com pH variando entre 3 e 10. ....	35
Figura 18. Tentativas de dispersão dos argilominerais em óleo de pinho (I A-D) e de soja (II A-D) utilizando 100 mL do respectivo óleo e 5 g de bentogel (A) ou dos argilominerais	

modificados com CTAB explorados neste trabalho (B: bentonita, C: atapulgita e D: paligorsquita). O sistema utilizado está representado em E. ....	36
Figura 19. Resultados obtidos após a tentativa de dispersão dos argilominerais modificados com CTAB e após repouso de 24 h. I: óleo de pinho, II: óleo de soja, A: bentogel, B: bentonita, C: atapulgita e D: paligorsquita. ....	37
Figura 20. Índice de dispersão (ID) para a bentonita modificada com CTAB 2 g L <sup>-1</sup> em óleo de pinho (contorno de imagem e curva laranja) ou em óleo de soja (contorno de imagem e curva azul). A faixa de massa de CTAB adicionada variou entre 0,4 a 1,6 g. 38	
Figura 21. Índice de dispersão (ID) para a atapulgita modificada com CTAB 6 g L <sup>-1</sup> em óleo de pinho (contorno de imagem e curva laranja) ou em óleo de soja (contorno de imagem e curva azul). A faixa de massa de CTAB adicionada variou entre 0,6 a 2 g. . 39	
Figura 22. Índice de dispersão (ID) para a paligorsquita modificada com CTAB 6 g L <sup>-1</sup> em óleo de pinho (contorno de imagem e curva laranja) ou em óleo de soja (contorno de imagem e curva azul). A faixa de massa de CTAB adicionada variou entre 0,6 a 2 g. . 40	
Figura 23. Índice de dispersão (ID) para a bentogel em óleo de pinho (contorno de imagem e curva laranja) ou em óleo de soja (contorno de imagem e curva azul). A faixa de massa de CTAB adicionada variou entre 0,4 a 1,6 g. ....	41
Figura 24. Pastilhas formadas para a análise da molhabilidade por ângulo de contato para os argilominerais in natura (I-III A) e modificadas com CTAB (I-III B). I: atapulgita, II: bentonita e III: paligorsquita. ....	42
Figura 25. Limitações observadas durante a análise de molhabilidade por ângulo de contato para os argilominerais in natura (I-III A) e modificados com CTAB (I-III B). I: atapulgita, II: bentonita e III: paligorsquita. ....	43

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Composição das soluções tampão utilizadas para os testes de estabilidade em função do pH (3-10) com os argilominerais in natura e modificados com CTAB..... 26
- Tabela 2. Resultados obtidos após a organofilização dos argilominerais. A tensão superficial foi determinada com o auxílio de um tensiômetro. A porcentagem de CTAB adsorvida foi determinada através da equação obtida pela curva de calibração. .... 30
- Tabela 3. Resultados obtidos para a determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) dos argilominerais in natura. A CTC foi calculada conforme a Equação 3, enquanto a área específica foi estimada pela relação. .... 31

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>11</b>
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>12</b>
3.1 Argilominerais .....	12
3.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	<b>15</b>
3.3 Organofilização de argilominerais.....	<b>16</b>
3.4 Surfactantes: definição geral, concentração micelar crítica e tensão superficial ....	<b>17</b>
3.4.1 Tensoativos catiônicos .....	17
3.4.2 Tensoativos aniônicos .....	18
3.4.3 Tensoativos não iônicos .....	19
3.5 Molhabilidade e Ângulo de Contato.....	<b>19</b>
3.6 Índice de Dispersão (ID) .....	<b>21</b>
<b>4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>23</b>
4.1 Preparo das amostras de argilominerais.....	23
4.2 Capacidade de troca catiônica (CTC).....	<b>23</b>
4.3 Determinação da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) .....	24
4.4 Modificação superficial dos argilominerais .....	<b>24</b>
4.5 Testes de estabilidade em função do pH .....	<b>25</b>
4.6 Determinação do índice de dispersão (ID) dos argilominerais modificados com CTAB em óleo de soja ou de pinho.....	<b>26</b>
4.7 Ângulo de contato.....	<b>28</b>
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>29</b>
6.1 Concentração micelar crítica (CMC).....	29
6.2 Modificação superficial dos argilominerais com CTAB .....	30
6.3 Capacidade de troca catiônica (CTC) .....	30
6.4 Estabilidade em função do pH .....	32
6.5 Índice de Dispersão (ID) dos argilominerais em óleo de pinho ou óleo de soja ..	35
6.6 Caracterizações dos sólidos e análise da molhabilidade pelo ângulo de contato .	41
<b>7 CONCLUSÕES</b> .....	<b>43</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>45</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os argilominerais são materiais amplamente explorados na ciência e na indústria devido às suas propriedades físico-químicas, como alta área superficial específica, capacidade variável de troca catiônica (CTC) e significativa capacidade de adsorção (XI, MALLAVARAPU, NAIDU, 2010). Esses minerais, que incluem a bentonita, composta predominantemente por montmorilonita, e os minerais fibrosos, como atapulgita e paligorsquita, cujas estruturas únicas conferem características distintas no comportamento em diferentes ambientes químicos (ZHAO *et al.*, 2022; YAN *et al.*, 2023). Devido à sua versatilidade e facilidade de modificação, essas argilas têm sido empregadas em uma ampla gama de aplicações, como adsorventes (XIE *et al.*, 2024), catalisadores (OCHIRKHUYAG, TEMUJIN, 2024) e como promissores aditivos viscosificantes em fluidos de perfuração no setor de perfuração de poços de petróleo (MUHAMMED, OLAYIWOLA, ELKATATNY, 2021).

Nesse contexto, a modificação superficial dos argilominerais é uma estratégia comumente utilizada para aprimorar suas propriedades e expandir sua aplicabilidade em formulações que requerem estabilidade em meio apolar. Em particular, a organofiliação por meio do tratamento com surfactantes catiônicos, utilizando brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) destaca-se por sua capacidade de interagir com os argilominerais por troca catiônica, substituindo íons presentes na estrutura da argila. Esse processo, no qual os grupos hidrofílicos da superfície são substituídos ou cobertos por cadeias alquílicas hidrofóbicas do surfactante, confere caráter hidrofóbico, aumentando a compatibilidade das argilas compostos apolares, ampliando as possibilidades de aplicação (ELEMEN, KUMBASAR, YAPAR, 2012).

Os métodos de organofilização variam de acordo com a natureza do argilomineral e a finalidade desejada. Os processos mais comuns visam a interação entre tensoativo e a argila em suspensão em meio aquoso (LAZORENKO, KASPRZHITSKII, YAVNA, 2020), a intercalação assistida por solventes (FUNES *et al.*, 2020), e ainda, a funcionalização em multi etapas (XIE, CHEN, YANG, 2023), influenciando sua estabilidade térmica, capacidade de adsorção e comportamento mecânico em aplicações específicas.

Neste contexto, buscou-se neste trabalho a obtenção de argilominerais organofílicos a partir da modificação superficial de bentonita, atapulgita e paligorsquita com CTAB, visando explorar suas propriedades em meios aquosos e oleosos. A estabilidade de dispersão das argilas modificadas foi avaliada em função do pH (3 a 10)

em meio aquoso e em óleos vegetais (pinho e soja), determinando-se o índice de dispersão (ID) como uma métrica para quantificar a eficiência da dispersão. Adicionalmente, foram realizados testes com a adição de frações de CTAB sólido para investigar a capacidade do surfactante de melhorar a dispersão e reduzir a separação de fases em sistemas oleosos.

## **2 OBJETIVOS**

Buscou-se realizar a organofilização dos argilominerais atapulgita, bentonita e paligorsquita utilizando o tensoativo catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).

### **2.1 Objetivos Específicos**

- Caracterização dos argilominerais através da análise da Capacidade de Troca Catiônica (CTC);
- Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC) do CTAB a fim de comparar com as tensões superficiais dos sobrenadantes dos ensaios de organofilização;
- Modificação dos argilominerais com CTAB por adsorção;
- Avaliar a influência do pH na estabilidade das dispersões;
- Determinar os índices de dispersão em óleos de pinho e de soja;
- Medição do ângulo de contato após a organofilização dos argilominerais com CTAB.

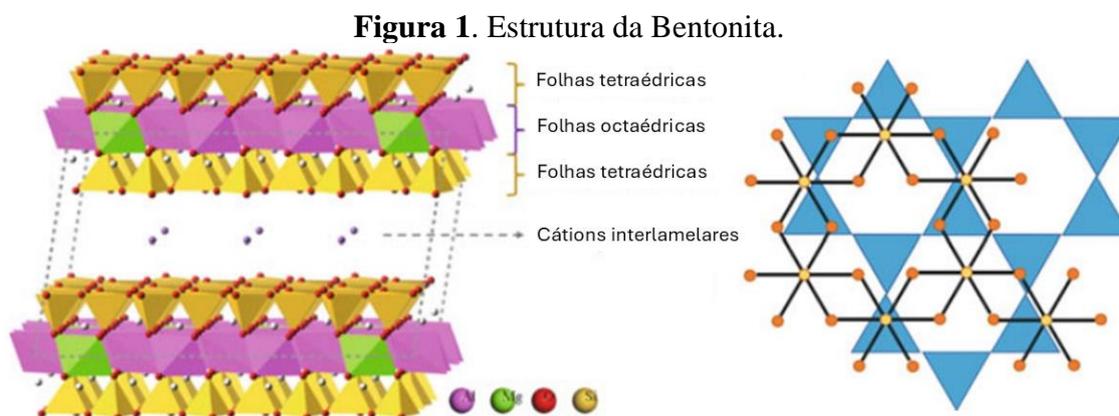
### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Argilominerais

Os argilominerais filossilicatos são silicatos de alumínio hidratados que podem conter elementos alcalinos e/ou alcalino-terrosos, sendo compostos por um ou mais tipos de argilominerais. Esses materiais são classificados com base na organização de suas lamelas (ou camadas) na estrutura cristalina, sendo do tipo 1:1 ou 2:1, de acordo com a proporção de folhas tetraédricas e octaédricas (COELHO *et al.*, 2007).

Nas folhas tetraédricas, um cátion (como  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) está ligado a quatro átomos de oxigênio, enquanto nas folhas octaédricas, um cátion (como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ) está ligado a seis átomos de oxigênio. Estruturas do tipo 1:1 são compostas por uma folha tetraédrica de silício conectada a uma folha octaédrica, enquanto as estruturas do tipo 2:1 consistem em uma folha octaédrica envolvida por duas folhas tetraédricas (BRIGATTI, GALAN, THENG, 2013).

A bentonita (Figura 1) é um argilomineral expansível do tipo 2:1, composta principalmente por montmorilonita, cuja fórmula geral  $\text{Si}_4(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{M}^{n+}_{y/n}$ , em que  $y$  representa a quantidade de cátions trocáveis, como  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ , e  $n$  corresponde à carga do cátion trocável  $M$ , que balanceiam a carga negativa das lamelas. A estrutura da bentonita é organizada em folhas octaédricas de íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , combinados com sítios tetraédricos de  $\text{Si}^{4+}$ . Essa configuração confere a bentonita a capacidade intumescente em meio aquoso, permitindo a intercalação de moléculas de água e cátions entre as lamelas (ZHANG *et al.*, 2020, BERGAYA *et al.*, 2011).



Fonte: Reproduzido de ZHAO *et al.*, 2020.

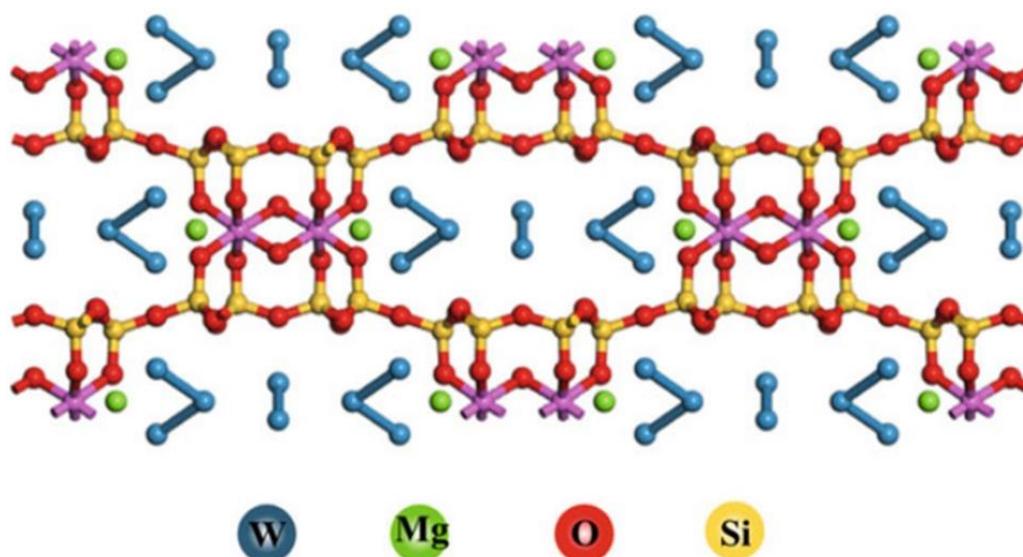
A intensidade do fenômeno de intumescimento é modulada pelo cátion

predominante na composição química da bentonita, classificando a bentonita como sódica (Na) ou cálcica (Ca). A literatura reporta que as bentonitas podem ser classificadas dessa forma quando o teor de íons  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  seja superior a 20% em massa (MAPOSSA *et al.*, 2023). Embora argilas bentoníticas apresentem intumescência, a forte tendência de solvatação dos íons  $\text{Na}^+$  na bentonita sódica lhe confere uma maior capacidade de absorção de água, implicando em um alto intumescimento (PEREIRA *et al.*, 2017). Em contrapartida, a bentonita cálcica, apesar de formar coloides rapidamente, possui menor intumescimento, refletido pela capacidade de troca iônica (CTC) da bentonita cálcica de 50 mmol  $100 \text{ g}^{-1}$ , em comparação aos 60-150 mmol  $100 \text{ g}^{-1}$  da bentonita sódica (MUHAMMAD, SIDDIQUA, 2022).

Essas características têm sido exploradas como estratégias de modificação da química de superfície da bentonita, por meio da substituição por troca catiônica, que influencia a esfera de hidratação, facilitando as interações nas regiões interlamelares quanto nas bordas e superfícies externas da bentonita.

A paligorsquita é um filossilicato do tipo 2:1, invertido, possuindo uma fórmula teórica de  $\text{Si}_8\text{Mg}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Sua estrutura se caracteriza por folhas tetraédricas contínuas de  $[\text{SiO}_4]$ , que se invertem periodicamente (ZHUANG *et al.*, 2024). A paligorsquita apresenta uma estrutura fibrosa, resultado da inversão das folhas tetraédricas, criando um espaço que impede a interação contínua entre as folhas (LIU *et al.*, 2024). Como consequência, essa configuração resulta na formação de canais zeolíticos de dimensões  $6,4 \times 3,7 \text{ \AA}$  (GALAN *et al.*, 1996), onde alguns cátions se localizam, voltados para o interior desses canais e fazendo com que as folhas octaédricas tenham sua continuidade interrompida. Essa estrutura particular permite a movimentação de íons e moléculas através dos canais.

**Figura 2.** Estrutura da Paligorsquita/Atapulgita.



Fonte: Reproduzido de ZHAO *et al.*, 2020.

Ainda, na paligorsquita (Figura 2) identificam-se três tipos de água: água estrutural (-OH), água de coordenação (-OH<sub>2</sub>) e água zeolítica (H<sub>2</sub>O). A água estrutural está incorporada no interior das folhas octaédricas, enquanto a água de coordenação desempenha a função de completar a esfera de coordenação dos cátions octaédricos externos. A água zeolítica, por sua vez, ocupa os canais presentes na estrutura da paligorsquita, onde atua na hidratação dos cátions trocáveis (ZHUAN *et al.*, 2022). A presença dessas fibras e canais conduzem a uma capacidade de absorção relativamente elevada quando comparado com outros argilominerais fibrosos, tornando um material de interesse para diversas aplicações.

Em termos CTC, a paligorsquita apresenta um valor relativamente baixo, de 40 mmol 100 g<sup>-1</sup>, significativamente inferior ao da bentonita. Essa diferença pode ser atribuída ao isomorfismo, que é a substituição de um íon por outro de tamanho semelhante dentro da estrutura cristalina. Embora tanto a bentonita quanto a paligorsquita apresentem esse fenômeno, a bentonita geralmente possui uma carga negativa superficial muito maior em comparação com a paligorsquita. Essa disparidade na carga é frequentemente relacionada às variações na composição mineralógica e na estrutura das folhas de cada material, impactando sua capacidade de interação com cátions e outros compostos no microambiente do cristal (ZHUANG *et al.*, 2017).

A atapulgita (Figura 2) pertence à família da sepiolita, classificada como um argilomineral do tipo 2:1, devido a sua microestrutura e morfologia semelhantes. A sua

fórmula estrutural teórica,  $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Mg}_5(\text{Al})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , é próxima à da paligorsquita, com quem compartilha características na formação de canais e túneis, possuindo uma CTC intermediária entre a bentonita e a paligorsquita. Contudo, a atapulgita diferencia-se por uma estrutura mais reticulada, onde suas fibras se organizam em um padrão cristalográfico denso e interligado, com arranjos que compartilham bordas e faces, formando uma estrutura agregada distinta (LIU *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2022).

A influência do pH sobre as propriedades destes argilominerais pode definir suas capacidades de inchamento, troca catiônica e adsorção. Na bentonita, a variação de pH altera sua solubilidade e a dissolução de íons trocáveis, impactando no mecanismo de inchamento e dispersão (KELESSIDIS, TSAMANTAKI, DALAMARINIS, 2007; CHOO, BAI, 2015; BENNA *et al.*, 1999). Enquanto para a paligorsquita e atapulgita, suas estruturas fibrosas proporcionam maior estabilidade em ambientes alcalinos e neutros, com uma maior suscetibilidade à floculação em pH ácido, devido a redução de mobilidade dos cátions nos canais internos (FERRAZ *et al.*, 2021; SRASRA-FRINI, KRIAA, SRASRA, 2007; ZHAO *et al.*, 2020). Essas características podem fornecer ferramentas poderosas na otimização funcional destes argilominerais.

### **3.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)**

A capacidade de troca catiônica (CTC) indica a quantidade máxima de cátions que um argilomineral pode adsorver por meio de transformações químicas, sem comprometer sua estrutura cristalina. Essa propriedade está relacionada aos íons presentes na superfície do argilomineral, nas lamelas e nos canais do retículo cristalino, que podem ser trocados por cátions de uma solução aquosa. Expressa em miliequivalentes por grama ( $\text{meq g}^{-1}$ ), a CTC varia conforme o tipo de argilomineral, refletindo suas características estruturais e químicas (RHOADES *et al.*, 1982).

O desequilíbrio de cargas elétricas nos argilominerais, decorrente de substituições isomórficas, é o principal fator que confere essa propriedade. Essa substituição ocorre quando íons de menor carga substituem íons de maior carga na estrutura cristalina, gerando uma deficiência de cargas positivas, que é compensada por cátions hidratados. Em contato com água, esses cátions se hidratam, aumentando o espaçamento basal e tornando-os suscetíveis à troca por outros cátions. O processo de troca catiônica segue uma relação estequiométrica, em que cada cátion adsorvido provoca a liberação de um equivalente do cátion anteriormente alocado na estrutura do argilomineral. Esse processo

é fundamental para diversas aplicações, como a organofuncionalização de argilas, onde cátions inorgânicos interlamelares são substituídos por cátions orgânicos, modulando as propriedades hidrofóbicas do material (SUMNER, MILLER, 1996).

Diversos métodos são empregados para determinar a CTC, como a saturação do material com uma solução aquosa de azul de metileno, onde o íon azul de metileno ( $C_{16}H_{18}N_3S^+$ ) troca com os cátions dos argilominerais ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $H_3O^+$ ), ocorrendo um processo de adsorção irreversível, alterando a molhabilidade do material (CHOO, BAI, 2016; YUKSELEN, KAYA, 2008).

### 3.3 Organofilização de argilominerais

A organofilização torna argilominerais naturalmente hidrofílicos, como bentonita, paligorsquita e atapulgita, compatíveis com meios orgânicos. Esse processo consiste na modificação das superfícies das argilas por meio de interações com surfactantes, como o CTAB e outros sais quaternários de amônio.

A literatura destaca a eficácia da organofilização na modificação das propriedades de argilominerais. Ratkievicius *et al.* (2017) demonstraram o sucesso na modificação da bentonita com CTAB, aplicando-a como aditivo viscosificante em fluidos de perfuração à base de óleo, utilizando óleo de soja como fase contínua. Observou-se que o tratamento com CTAB melhorou significativamente a molhabilidade da organobentonita pelo óleo mineral, resultando em desempenho reológico superior e favorecendo a eficiência na separação do fluido.

Da mesma forma, Silva *et al.* (2021; 2023) investigaram a modificação superficial da paligorsquita e avaliaram suas propriedades de molhabilidade. Os resultados indicaram que a organofilização com CTAB reduziu as interações da organopaligorsquita com a água, aumentando sua afinidade pela fase oleosa, confirmando seu caráter hidrofílico, com manutenção da sua estrutura cristalina. A análise reológica confirmou que a modificação proporcionou maior compatibilidade com sistemas não aquosos, evidenciando o potencial da organopaligorsquita para aplicações em fluidos de perfuração e outras formulações baseadas em óleo.

As aplicações de organoatapulgitas baseadas em CTAB é observada na produção de pesticidas(LIU, BAI, ZHANG, 2023) ou ainda na produção de nanocompósitos de epóxi(WANG et al., 2012). Os estudos reportam a facilidade de incorporação do CTAB, com propriedades estruturais preservadas durante a modificação.

### **3.4 Surfactantes: definição geral, concentração micelar crítica e tensão superficial**

Surfactantes são compostos químicos de natureza anfifílica que apresentam regiões de polaridade distinta, onde os surfactantes monoméricos são compostos com uma cabeça polar e uma cauda apolar.

A cabeça polar é responsável pela interação com fases aquosas e pode conter grupos catiônicos, aniônicos, não iônicos ou grupos com cargas positivas e negativas separadas por um grupo espaçador, sendo, por isso, classificados como surfactantes catiônicos, aniônicos, não iônicos e anfóteros (zwitteriônicos), enquanto a cauda apolar (cadeia alquílica), possui afinidade por fases orgânicas ou lipofílicas (OLKOWSKA, POLKOWSKA, NAMIESNIK, 2011).

Essas estruturas singulares permitem que os surfactantes reduzam efetivamente a tensão superficial e interfacial entre fases imiscíveis, como água e óleo, promovendo sua miscibilidade. Do ponto de vista da química de superfície, esses compostos tendem a se auto-organizar em estruturas chamadas micelas, cujo tamanho e forma variam de acordo com a natureza química e as condições de cada sistema (MOUALLEM et al., 2024).

A tensão superficial surge na interface entre dois meios, como ar ou líquido, devido às forças intermoleculares. No interior do líquido, as moléculas interagem igualmente em todas as direções. Na superfície, essas moléculas experimentam uma força resultante dirigida para o interior do líquido, criando uma barreira energética que tende a minimizar a área superficial.

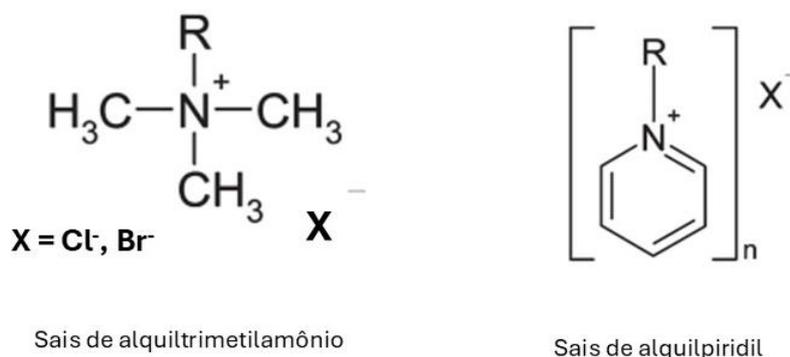
Nesse aspecto, os tensoativos se acumulam na interface e ao atingir a concentração micelar crítica (CMC), as moléculas de tensoativo remanescentes formam micelas ao interagirem entre si, com suas porções hidrofóbicas voltadas para fora da fase aquosa e as hidrofílicas em contato com ela. Esse processo reduz a energia coesiva da superfície, diminuindo a tensão superficial de forma progressiva a medida que mais tensoativo é adicionado a uma solução (ZDZIENNICKA et al., 2012; RUCKENSTEIN, NAGARAJAN, 1981; SHABAN, KANG, KIM, 2020; GHOSH, RAY, PRAMANIK, 2020).

#### *3.4.1 Tensoativos catiônicos*

São moléculas (Figura 3) que ao se dissociar em meio aquoso, resultando na formação de cátions na superfície ativa (ZAKHAROVA et al., 2019). Os tensoativos de amônio quaternário constituem a grande maioria dos surfactantes catiônicos, possuindo o

grupo amônio como grupo polar e cadeia alquílica variável. Eles são sintetizados por diferentes rotas, a partir de álcoois graxos, ácidos graxos ou alfa-olefinas (GONÇALVES, HOLMBERG, LINDMAN, 2023). O brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) é um exemplo de amônio quaternário e tem sido utilizado na adsorção de diversas superfícies, permitindo o avanço de sistemas baseados em materiais funcionais avançados (CHAMORRO, LERMA, PALENCIA, 2024; AL-JANABI et al., 2022; KOOLIVAND, MAZINANI, SHARIF, 2023).

**Figura 3.** Exemplos de tensoativos catiônicos.

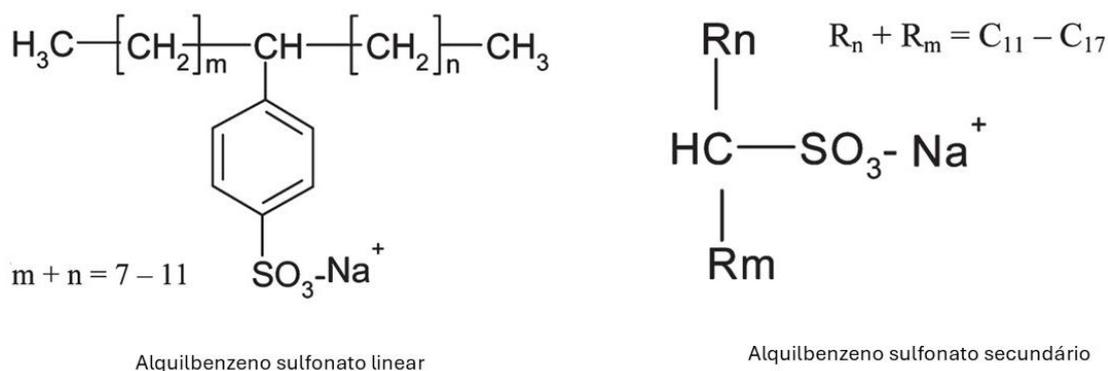


Fonte: Reproduzido de (OLKOWSKA, POLKOWSKA, NAMIESNIK, 2011).

### 3.4.2 Tensoativos aniônicos

São compostos (Figura 4) que ao se dissociar em meio aquoso, resultando na formação de espécies carregadas negativamente na superfície ativa e podem melhorar o controle da molhabilidade de superfícies rochosas (LI *et al.*, 2022).

**Figura 4.** Exemplos de tensoativos aniônicos.

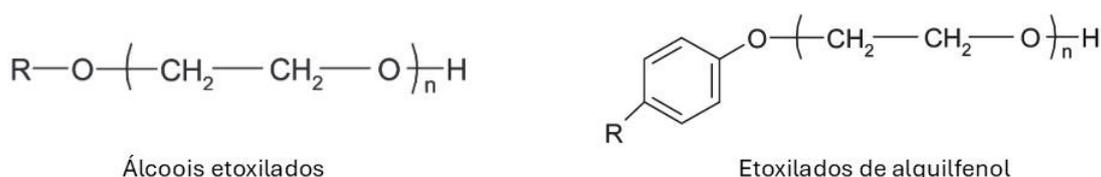


Fonte: Reproduzido de (OLKOWSKA, POLKOWSKA, NAMIESNIK, 2011).

### 3.4.3 Tensoativos não iônicos

Tensoativos não iônicos (Figura 5) são compostos com carga neutra na região de caráter polar da molécula, que podem conter em sua porção polar grupos como ésteres carboxílicos, álcoois alifáticos etoxilados e amidas carboxílicas, sendo derivados de óxidos de etileno e/ou propileno, que lhe conferem uma capacidade hidrofílica (FARN et al., 2006; KHARAZI, SAIEN, ASADABADI, 2021).

**Figura 5.** Exemplos de tensoativos não iônicos.

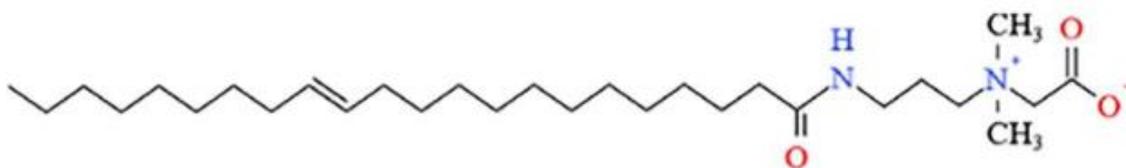


Fonte: Reproduzido de (OLKOWSKA, POLKOWSKA, NAMIESNIK, 2011).

### 3.4.4 Tensoativos anfóteros (zwitteriônicos)

Os surfactantes anfóteros (zwitteriônicos) (Figura 6), respondem ao pH de forma diferente, podendo atuar como tensoativos catiônicos, aniônicos ou não iônicos, mudando suas cargas conforme o ambiente químico. Abaixo do ponto isoelétrico, ficam carregados positivamente, enquanto acima do ponto isoelétrico podem ser negativos ou neutros (não iônicos). Tolerantes a altas temperaturas e salinidade, são promissores na recuperação avançada de petróleo, reduzindo a tensão interfacial óleo-água a níveis ultrabaixos (WU et al., 2022).

**Figura 6.** Exemplo de tensoativo anfótero.



Fonte: Reproduzido de WU et al., 2022).

## 3.5 Molhabilidade e Ângulo de Contato

A molhabilidade é definida como a capacidade de um líquido permanecer em contato com uma superfície sólida, formando interfaces em um meio inerte. Quanto maior

a aderência na interface entre o líquido e a superfície, maior será a área de contato da gota, indicando uma melhor molhabilidade do líquido (SILVA, 2003).

A caracterização do grau de hidrofobicidade de um material através da sua molhabilidade pode subsidiar estudos na formulação de fluidos de perfuração para poços de petróleo. Essa análise permite investigar a interação entre argilominerais, frequentemente utilizados como agentes viscosificantes em fluidos, e o meio aquoso ou oleoso de interesse.

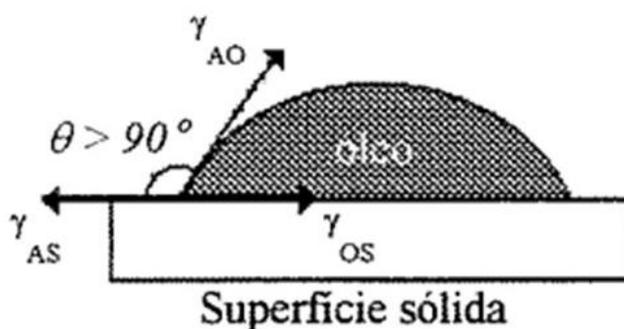
O método mais utilizado para quantificação da molhabilidade de uma superfície é a técnica de ângulo de contato, que avalia a molhabilidade de um material a partir da aplicação de pequenas quantidades de líquido sobre sua superfície. A análise tangencial da gota em relação à superfície sólida revela o grau de interação entre o fluido e o material. Este fenômeno é influenciado pelas diferentes naturezas químicas das fases em contato e pode ser descrito pela relação de Young, fundamentada no princípio de minimização de energia livre associada à formação da interface entre o líquido e a superfície sólida, ilustrada pela Equação 1 (SANTOS, 2003; COUTINHO, 2007).

**Equação 1.** Relação de Young para a determinação do ângulo de contato.

$$\cos \theta_Y = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}}$$

Neste contexto, ângulos de contato inferiores a 90° indicam uma natureza hidrofílica do líquido, isto é, refletindo em uma maior molhabilidade. Em contraste, ângulos de contato superiores a 90° são característicos de líquidos hidrofóbicos, evidenciando uma menor molhabilidade do líquido em função de uma menor interação com a superfície, como ilustrado pela Figura 7 (KARMAKOV, 2000).

**Figura 7.** Representação de uma superfície sólida molhável por óleo.



Fonte: Reproduzido de (SANTOS, 2003).

Dentre os métodos de medição utilizando a técnica de ângulo de contato, o método da gota séssil é o mais difundido e considerado um método simples. Nesse método, uma gota é depositada em uma superfície sólida, e sua imagem é capturada. O ângulo de contato é então determinado pelo ajuste da relação de Young em relação aos contornos da gota formada (CHAVES, 2004).

### 3.6 Índice de Dispersão (ID)

O índice de dispersão de argilas organofílicas em óleos vegetais, como o óleo de soja ou o óleo de pinho pode ser uma métrica relevante para caracterizar a interação entre esses materiais e a sua capacidade de formar dispersões estáveis.

Diferentemente de uma emulsão, que consiste como um sistema onde um líquido é disperso em outro, geralmente imiscível e estabilizadas por emulsificantes ou tensoativos que reduzem a tensão interfacial entre as fases, uma dispersão sólida envolve partículas sólidas em uma fase líquida, como ocorre na interação entre argilas organofílicas e óleos (GOODARZI, ZENDEHBOUDI, 2018; WHITBY, FORNASIERO, RALSTON, 2008).

De forma similar a sistemas emulsificados, o índice de dispersão (ID) pode ser utilizado para avaliar a capacidade do sistema (argila organofílica, óleo e tensoativo) de formar e estabilizar dispersões. Esse índice é determinado pela razão entre a altura da camada de dispersão e a altura total da amostra, sendo expresso em porcentagem.

Valores elevados de ID indicam maior eficiência da dispersão, enquanto valores baixos refletem menor estabilidade ou capacidade dispersante. O comportamento do ID é função da concentração do tensoativo. Em baixas concentrações, geralmente a

estabilização da emulsão é limitada, resultando em baixos valores de ID. À medida que a concentração de tensoativo aumenta, o índice pode apontar melhores desempenhos. Contudo, em concentrações excessivas, o sistema pode saturar, desestabilizando a dispersão devido a alterações no equilíbrio interfacial (PEDRO *et al.*, 2024).

## **4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

### **4.1 Preparo das amostras de argilominerais**

As amostras de atapulgita, bentonita e paligorsquita foram preparadas através das etapas sequenciais de secagem, moagem e peneiramento. O preparo de amostra foi realizado no Laboratório de Termodinâmica (LABTERMO), no Laboratório de Operações Unitárias (LABOP) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) e no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Inicialmente, a secagem foi realizada em estufa a 110 °C por 1 hora. Em seguida, as amostras foram submetidas à de maceração com o auxílio de um almofariz e pistilo e moagem em um moinho de bolas durante 30 minutos. Posteriormente, as argilas com granulometria reduzida passaram por um processo de peneiramento individual, com o auxílio de uma mesa agitadora equipada com um conjunto de peneiras de 100 (0,150 mm), 200 (0,074 mm) mesh, além de uma bandeja coletora.

### **4.2 Capacidade de troca catiônica (CTC)**

A capacidade de troca catiônica (CTC) dos argilominerais foi determinada pelo método de adsorção de azul de metileno, conforme descrito na literatura (FERREIRA *et al.*, 1972). A determinação da CTC foi realizada no Laboratório de Petróleo (LAPET), do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

O ensaio consistiu em suspender 0,5 g do argilomineral (atapulgita, bentonita ou paligorsquita) em 300 mL de água destilada, sob agitação magnética. Antes do contato da suspensão com a solução de azul de metileno, o pH da suspensão foi ajustado para 9, utilizando uma solução 1 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sob agitação mantida por 5 minutos. Em seguida, foi adicionada uma solução de HCl 1 N até que o pH atingisse 3,5, para o posterior gotejamento do azul de metileno (condição na qual se considera que o azul de metileno esteja em sua forma monomolecular).

A titulação com a solução de azul de metileno 0,01 N foi iniciada após o ajuste do pH, adicionando-se alíquotas de 2 mL. Após cada adição, a mistura foi agitada por 5 minutos e, com o auxílio de um bastão de vidro, uma gota da suspensão foi depositada em um filtro de papel Whatman nº 50. O procedimento foi repetido até que uma leve coloração surgisse ao redor do ponto onde a gota foi aplicada. A formação de um anel

azulado persistente indicou o ponto de viragem do sistema. A CTC foi então calculada por meio da Equação 2, de tal modo que CTC indica a capacidade de troca catiônica do argilomineral, V indica o volume de azul de metileno utilizado em mL, C a concentração normal do azul de metileno e m a massa do argilomineral utilizada. Adicionalmente, a área específica (AE), expressa em  $m^2 g^{-1}$ , foi estimada pela Equação 3.

**Equação 2.** Relação para determinação da capacidade de troca catiônica (CTC).

$$CTC = \frac{V * C * 100}{m}$$

**Equação 3.** Relação para determinação da área específica (AE) através da CTC.

$$AE = CTC * 7,8043$$

#### **4.3 Determinação da concentração micelar crítica (CMC) do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)**

Determinou-se uma curva de calibração utilizando 10 soluções aquosas com diferentes concentrações de CTAB variando de  $0,025 g L^{-1}$  a  $2 g L^{-1}$ .

Os valores de tensão superficial adquiridos foram plotados em relação à concentração de CTAB a fim de verificar a CMC do CTAB e, posteriormente, comparar com as tensões superficiais dos sobrenadantes dos ensaios de organofilização e das lavagens com água destilada dos materiais gerados. A determinação da concentração micelar crítica (CMC) foi realizada no Laboratório de Petróleo (LAPET), do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

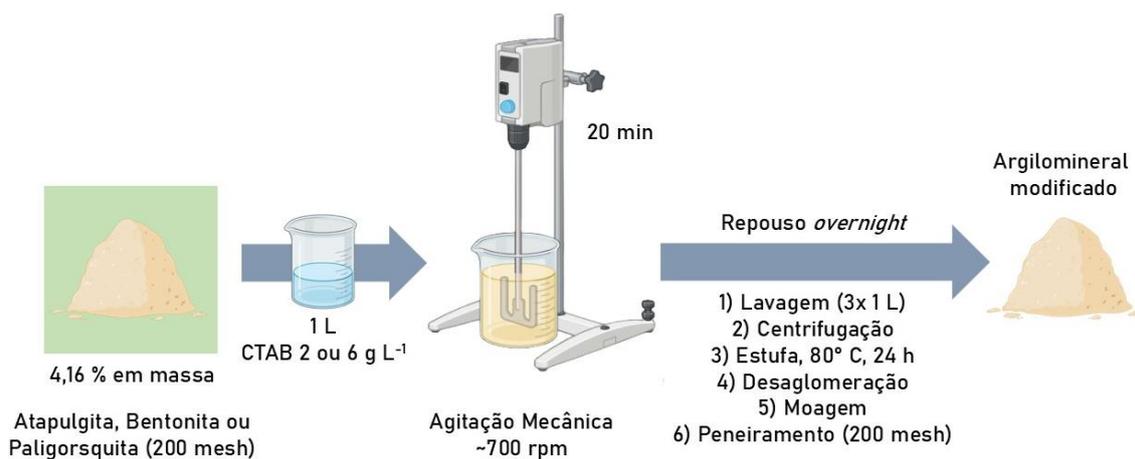
As soluções de CTAB resultantes tiveram suas tensões superficiais medidas por um tensiômetro (SensaDyne Fluid Surface Tensiometer, marca: SensaDyne Instrument Division; modelo: QC6000), utilizando o método da pressão máxima de bolha, por meio do borbulhamento de nitrogênio na solução.

#### **4.4 Modificação superficial dos argilominerais**

Os ensaios de organofilização seguiram metodologia reportada na literatura (RATKIEVICIUS *et al.*, 2017). Os ensaios foram realizados em duplicata para cada argilomineral, utilizando soluções de CTAB foram preparadas anteriormente, para os

ensaios de organofilização dos argilominerais. A preparação da solução de brometo de cetiltrimetilamônio (Dinâmica, 98 %) ocorreu em um balão volumétrico de 1 litro, com concentrações acima da CMC, correspondendo a  $1,3 \text{ g L}^{-1}$ ,  $2 \text{ g L}^{-1}$  e  $6 \text{ g L}^{-1}$  (SILVA *et al.*, 2021; 2023). O procedimento está ilustrado na Figura 8.

**Figura 8.** Procedimento geral utilizado para organofilização dos argilominerais atapulgita, bentonita e paligorsquita por brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Fonte: Autoria própria.



Fonte: Autoria própria.

O ensaio consistiu no contato entre 4,16 % em massa do argilomineral previamente seco, com 1 litro da solução do tensoativo catiônico, sob agitação mecânica a 750 rpm e aquecimento a 80 °C durante 20 minutos. Ao término de cada ensaio, deixou-se o sistema em repouso durante 24 h e procedeu-se com duas lavagens sucessivas de 1,5 L de água destilada, totalizando 3 L por batelada. Em seguida, os materiais gerados foram recuperados por centrifugação (6000 rpm, 5 min) e levados para secagem em estufa a 65 °C - 70 °C durante 48 horas. Os materiais secos foram desagregados por maceração, moídos em moinho de bolas durante 30 minutos e peneirados para 200 mesh (0,074 mm) para posterior aplicação em diferentes testes.

#### 4.5 Testes de estabilidade em função do pH

Os ensaios de estabilidade foram realizados em provetas distintas, para cada um dos argilominerais *in natura* ou modificados com CTAB, contendo 10 mL de diferentes soluções tampão com pH variando entre 3 a 10, e 500 mg do respectivo argilomineral. A mistura heterogênea foi agitada e deixada em repouso por 24 horas e teve sua tendência

de sedimentação avaliada em função do pH. As soluções tampão foram preparadas de acordo com a literatura e estão dispostas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição das soluções tampão utilizadas para os testes de estabilidade em função do pH (3-10) com os argilominerais in natura e modificados com CTAB.

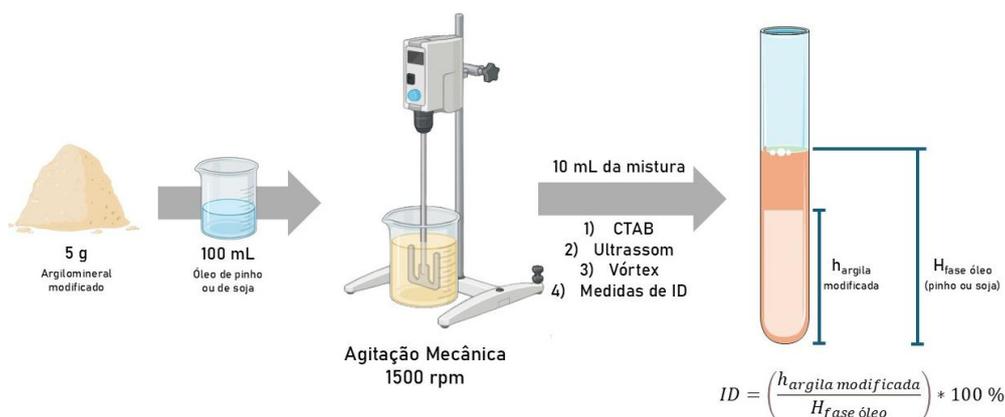
<b>Solução</b>	<b>pH</b>	<b>Composição (soluções aquosas)</b>
1	3	100 mL de biftalato de potássio 0,1 mol L <sup>-1</sup> + 44,60 mL de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>
2	4	100 mL de biftalato de potássio 0,1 mol L <sup>-1</sup> + 0,20 mL de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>
3	5	100 mL de biftalato de potássio 0,1 mol L <sup>-1</sup> + 45,20 mL de NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup>
4	6	50 mL de fosfato de potássio 0,2 mol L <sup>-1</sup> + 5,70 mL de NaOH 0,2 mol L <sup>-1</sup>
5	7	50 mL de fosfato de potássio 0,2 mol L <sup>-1</sup> + 29,63 mL de NaOH 0,2 mol L <sup>-1</sup>
6	8	50 mL de fosfato de potássio 0,2 mol L <sup>-1</sup> + 46,80 mL de NaOH 0,2 mol L <sup>-1</sup>
7	9	100 mL de bórax 0,025 mol L <sup>-1</sup> + 9,2 mL de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>
8	10	100 mL de bórax 0,025 mol L <sup>-1</sup> + 36,6 mL de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup>

Fonte: <http://delloyd.50megs.com/moreinfo/buffers2.html>

#### **4.6 Determinação do índice de dispersão (ID) dos argilominerais modificados com CTAB em óleo de soja ou de pinho**

A determinação do índice de dispersão (ID) dos materiais modificados foi avaliada conforme a literatura (PEDRO *et al.*, 2024), a partir de testes de dispersão dos argilominerais modificados em óleo de soja ou de pinho, como ilustrado na Figura 9.

**Figura 9.** Representação geral para medição do índice de dispersão (ID) dos argilominerais modificados com CTAB.



Fonte: Autoria própria.

Os testes para determinação do ID foram realizados através da mistura estoque que, consiste em 5 g do material modificado (atapulgita, bentonita ou paligorsquita) e 100 mL do óleo de soja ou de pinho, sob agitação mecânica a 1500 rpm durante 1 hora, permanecendo sob repouso por 24 h. Uma argila bentogel, com caráter hidrofóbico, cedida pelo Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira (DEMAT-CT-UFPB), foi utilizada como referência e foi aplicada seguindo os mesmos procedimentos descritos.

A partir da mistura estoque, o sistema foi agitado manualmente. Em seguida, foram coletados 80 mL dessa mistura e distribuídos em 8 tubos de ensaio. Em cada tubo, 10 mL da mistura estoque foram reservados e foram adicionados diferentes quantidades de massa de CTAB. Para a atapulgita e paligorsquita modificadas com CTAB a  $6\text{ g L}^{-1}$  e para a bentogel, utilizou-se uma faixa de massa de CTAB correspondendo a 0,6-2,0 g (0,6, 0,8, 1, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8 e 2), enquanto para a bentonita modificada com CTAB a  $2\text{ g L}^{-1}$ , utilizou-se uma faixa de 0,4-1,8 g (0,4, 0,6, 0,8, 0,9, 1, 1,, 1,4 e 1,6). Essa nova mistura foi então levada ao ultrassom durante 1 h e ao fim, foi agitado no vórtex durante 3 minutos. Finalmente, o sistema foi deixado sob repouso durante 24 h e teve seu índice de dispersão avaliado pela Equação 4.

**Equação 4.** Relação para determinação da área específica (AE) através da CTC.

$$ID = \left( \frac{h_{argila\ modificada}}{H_{fase\ óleo}} \right) * 100 \%$$

#### 4.7 Ângulo de contato

A medição do ângulo de contato foi realizada utilizando o método da gota séssil, empregando pastilhas obtidas a partir dos argilominerais *in natura* ou modificados com CTAB. O preparo das amostras seguiu um protocolo adaptado da literatura para o preparo de plugues de rochas (DANTAS *et al.*, 2021). As pastilhas foram confeccionadas pela compactação de 130 mg dos argilominerais passados em uma peneira de 200 mesh e secados a 65 °C durante 24 h, utilizando uma prensa hidráulica Shimadzu, modelo SSP-10A, sob uma força de 100 kN, resultando em pastilhas com diâmetro de 1 cm e 0,2 cm de espessura. As pastilhas foram preparadas no Laboratório de Síntese Orgânica e Medicinal (LASOM), do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Após a preparação das amostras, o ângulo de contato foi determinado com o auxílio de um goniômetro Krüss, modelo DSA100. Primeiramente, foi realizada uma medição de referência entre uma gota do óleo de pinho e a superfície do material. Utilizando uma seringa, uma gota de 5 µm de óleo de pinho foi transferida para a superfície da pastilha, onde uma câmera acoplada ao equipamento determinou o ângulo formado entre a superfície e a gota, permitindo avaliar a molhabilidade dos materiais *in natura* ou modificados com CTAB.

Posteriormente, as pastilhas foram saturadas em n-hexano, sendo armazenadas por 24 h em um recipiente fechado à temperatura ambiente. Em seguida, realizou-se as medidas de molhabilidade com o óleo de soja novamente. Todas as medidas (de referência e de molhabilidade com o óleo de soja após a saturação em n-hexano) foram registradas em 10s, 30s e 60s. As inspeções do ângulo de contato foram conduzidas no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação (LTT), do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

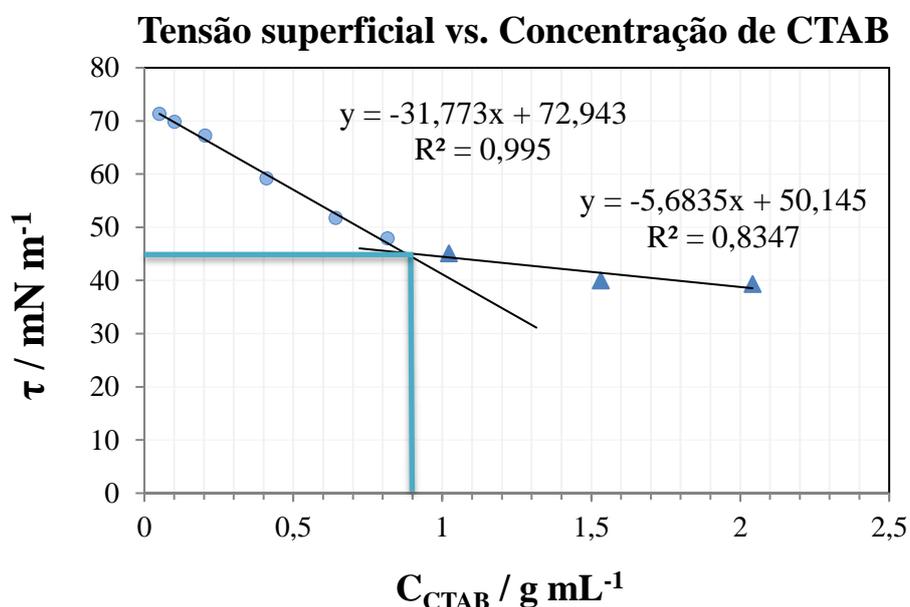
### 6.1 Concentração micelar crítica (CMC)

Através da curva de calibração ilustrada pela Figura 10, verificou-se que o ponto de formação de micela encontra-se em  $0,9 \text{ g L}^{-1}$ , determinado através da igualdade entre as duas equações da reta obtidas pela curva.

Desta forma, determinou-se um valor de concentração de referência, correspondendo a um valor de 40% maior em relação ao CMC determinado, isto é,  $1,3 \text{ g L}^{-1}$  a ser utilizada nos ensaios iniciais de organofilização dos argilominerais.

No entanto, ao se realizar testes de dispersão em água, visando avaliar o caráter hidrofóbico dos materiais organofilizados em uma concentração de  $1,3 \text{ g L}^{-1}$ , foi possível verificar uma boa dispersão dos materiais em meio aquoso, indicando que a organofilização não foi efetiva. Dessa forma, estabeleceu-se ensaios adicionais de organofilização, utilizando diferentes concentrações para a bentonita ( $2 \text{ g L}^{-1}$ ) e para a paligorquita e atapulgita ( $6 \text{ g L}^{-1}$ ).

**Figura 10.** Curva de calibração do CTAB determinada através de diferentes soluções com concentrações variando entre  $0,025 \text{ g L}^{-1}$  a  $2 \text{ g L}^{-1}$ .



Fonte: Autoria própria

## 6.2 Modificação superficial dos argilominerais com CTAB

Os resultados obtidos para a modificação superficial dos argilominerais em termos de concentração estão dispostos na Tabela 2. A estimativa de CTAB adsorvido foi determinado através das tensões superficiais iniciais e finais (dos filtrados).

**Tabela 2.** Resultados obtidos após a organofilização dos argilominerais. A tensão superficial foi determinada com o auxílio de um tensiômetro. A porcentagem de CTAB adsorvida foi determinada através da equação obtida pela curva de calibração.

Argilomineral	Concentração inicial / g L <sup>-1</sup>	Tensão superficial inicial / dina cm <sup>-1</sup>	Tensão superficial dos filtrados / dina cm <sup>-1</sup>	Estimativa de CTAB adsorvido / %
Bentonita	2	38,13	71,68	99,34%
Atapulgita	6	37,17	60,00	94,23%
Paligorsquita	6	37,19	61,47	93,48%

Fonte: Autoria própria

Os resultados obtidos indicam uma excelente quantidade de CTAB adsorvido na superfície dos argilominerais com CTAB, provavelmente associado a efeitos de carga, vinculado ao pH do sistema, o que pode ter conduzido a adsorção de moléculas de CTAB na superfície do argilomineral.

Ainda, ao se comparar com os valores de CTC e de área específica estimada, esperava-se que a arquitetura do material, assim como valores de área superficial convergissem para ótimos teores de adsorção de CTAB sobre as superfícies dos argilominerais. Embora a literatura indique que parâmetros como CTC e área superficial não implicam necessariamente em trocas catiônicas eficientes, devido a fatores como a distribuição heterogênea de sítios ativos nas superfícies, assim como a acessibilidade a estes sítios e a dinâmica de interação entre as espécies químicas envolvidas (SILVA, 2011), foi possível observar que tais características podem ter influenciado na dinâmica de adsorção do CTAB nos argilominerais.

## 6.3 Capacidade de troca catiônica (CTC)

O sistema para realização do CTC e os resultados estão expressos na Figura 11 e Tabela 3, respectivamente.

**Tabela 3.** Resultados obtidos para a determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) dos argilominerais in natura. A CTC foi calculada conforme a Equação 3, enquanto a área específica foi estimada pela relação.

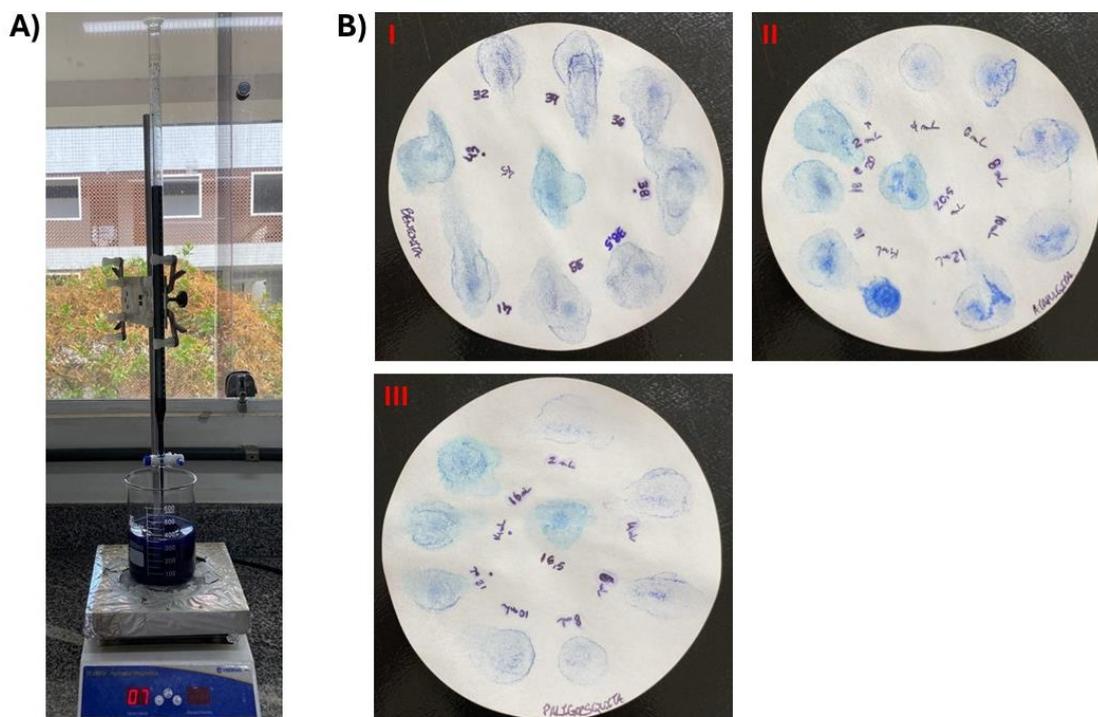
Argilomineral	Concentração de azul de metileno / N	Quantidade de argila seca / g	Volume de azul de metileno utilizado / mL	Capacidade de troca catiônica (CTC) / meq 100g <sup>-1</sup>	Área específica estimada / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Bentonita		0,5030	43	85,29	6,6
Atapulgita	0,01	0,5043	18	35,89	2,8
Paligorsquita		0,5016	12	23,86	1,9

Fonte: Autoria própria

Os resultados obtidos para a CTC e a área específica estimada dos argilominerais indicam variações significativas nas suas propriedades de adsorção. A avaliação do ponto de viragem ocorreu a partir do gotejamento de azul de metileno sobre o filtro de papel, com o auxílio de um bastão de vidro, após a adição de alíquotas de azul de metileno e a formação de um “eclipse” acompanhando a parte externa do círculo, formado pelo gotejamento, sobre o filtro de papel indica o ponto de viragem, como observado na Figura 11b (I: bentonita, II: atapulgita e III: paligorquita), com pontos de viragens se traduzindo em 43 mL, 18 mL e 12 mL, respectivamente.

A bentonita apresentou uma maior CTC, correspondendo a 85,29 meq de azul de metileno por 100 g de amostra, com uma área específica de 6,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, sugerindo uma ampla superfície disponível para adsorção. Este valor de CTC para a bentonita está relacionada a bentonitas sódicas e a sua característica propriedade de inchamento, estando de acordo com a literatura (RAMALHO, 2018). A atapulgita, contudo, apresentou valores de capacidade intermediária de adsorção e de área específica, enquanto a paligorquita apresentou os menores valores de capacidade, correlacionada a sua estrutura fibrosa e área superficial limitada. Estes valores de CTC para a atapulgita e paligorsquita se encontram próximos a capacidades de adsorção reportadas na literatura (MUSLIM *et al.*, 2023).

**Figura 11.** Sistema utilizado para determinação da CTC (a) e pontos de viragem obtidos para a bentonita (I b), atapulgita (II b) e paligorsquita (III b).

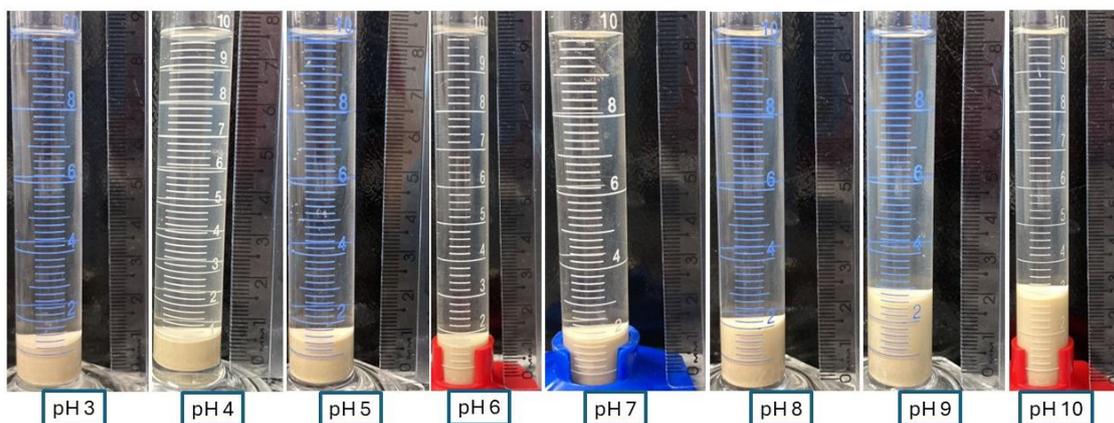


Fonte: Autoria própria.

#### 6.4 Estabilidade em função do pH

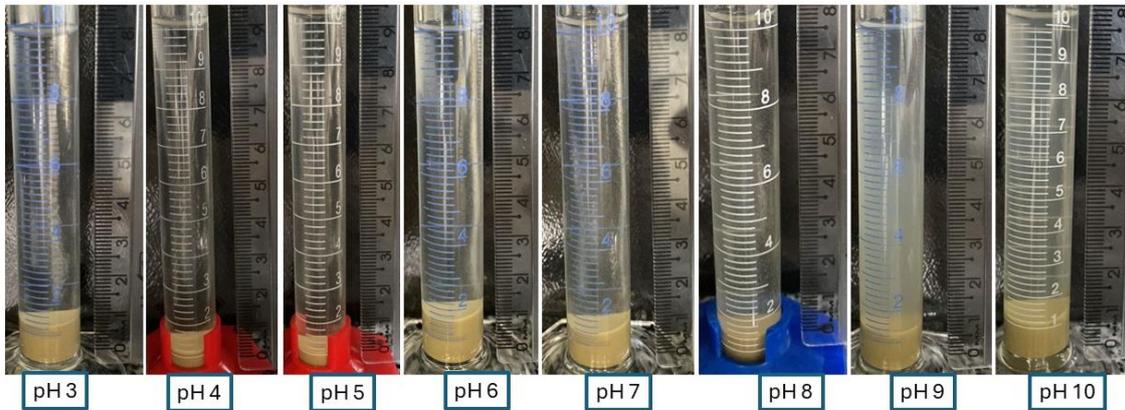
Os materiais organofilizados foram avaliados quanto a sua capacidade de dispersão em meio aquoso na faixa de pH entre 3-10, para as argilas *in natura* e seus derivados modificados com CTAB (bentonita 2 g L<sup>-1</sup>, atapulgita e paligorsquita 6 g L<sup>-1</sup>). As Figuras 12, 13 e 14 ilustram os resultados obtidos para os argilominerais *in natura*, enquanto as Figuras 15, 16 e 17, os resultados os argilominerais modificados com CTAB.

**Figura 12.** Teste de estabilidade para a bentonita *in natura* com pH variando entre 3 e 10.



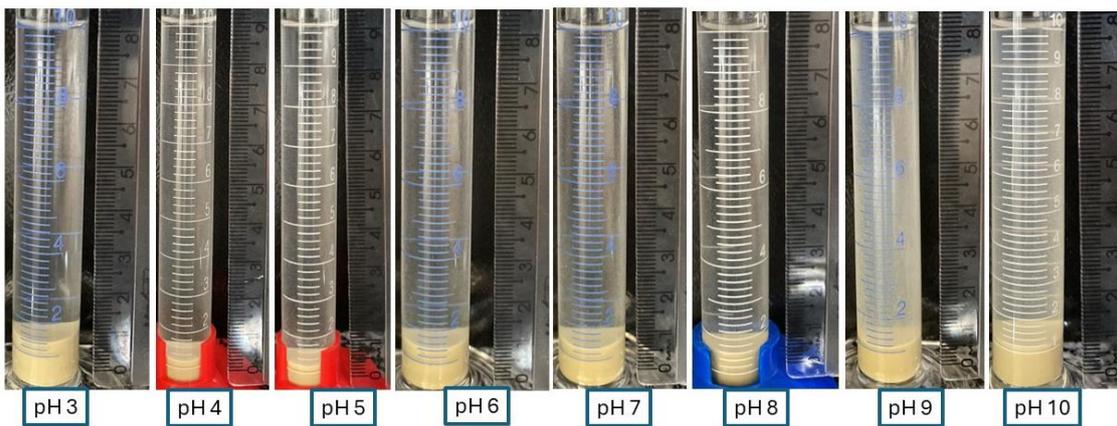
Fonte: Autoria própria.

**Figura 13.** Teste de estabilidade para a atapulgita in natura com pH variando entre 3 e 10.



Fonte: Autoria própria.

**Figura 14.** Teste de estabilidade para a paligorsquita in natura com pH variando entre 3 e 10.



Fonte: Autoria própria.

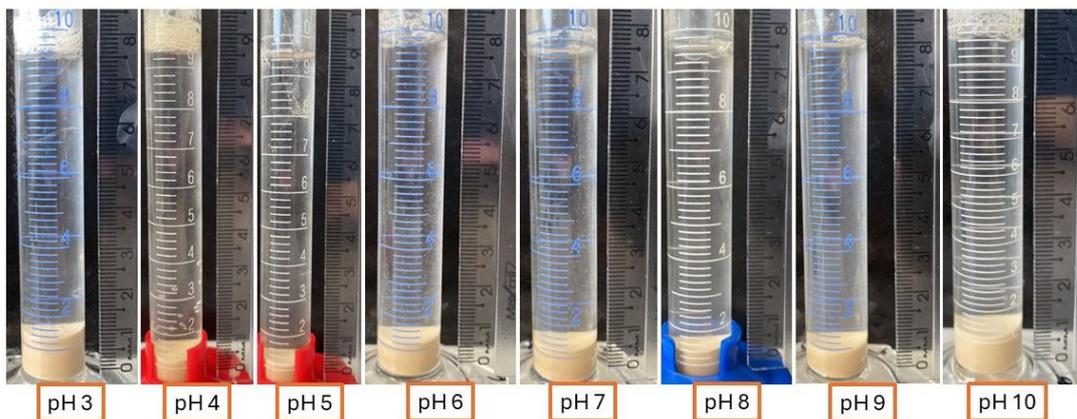
As argilas *in natura* (Figura 12, 14 e 16) apresentaram uma tendência de dispersão no pH entre 4 e 10, sendo observada uma maior dispersão entre os pH 9 e 10. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento de carga negativa na superfície dos argilominerais em pH mais alcalino, devido à dissociação de íons presentes na superfície da argila, como os íons hidroxila. A carga favorece a repulsão eletrostática entre as partículas, resultando em uma dispersão mais eficiente.

Entre as três argilas estudadas, a paligorsquita e a atapulgita apresentaram um melhor perfil de dispersão em relação à bentonita, sendo este comportamento podendo ser atribuído à morfologia e a estrutura das argilas fibrosas presentes na paligorsquita e

atapulgita, favorecendo a interação com o meio aquoso, enquanto a bentonita, uma argila lamelar, pode apresentar uma maior propensão de aglomeração em função do pH e da concentração de íons no meio.

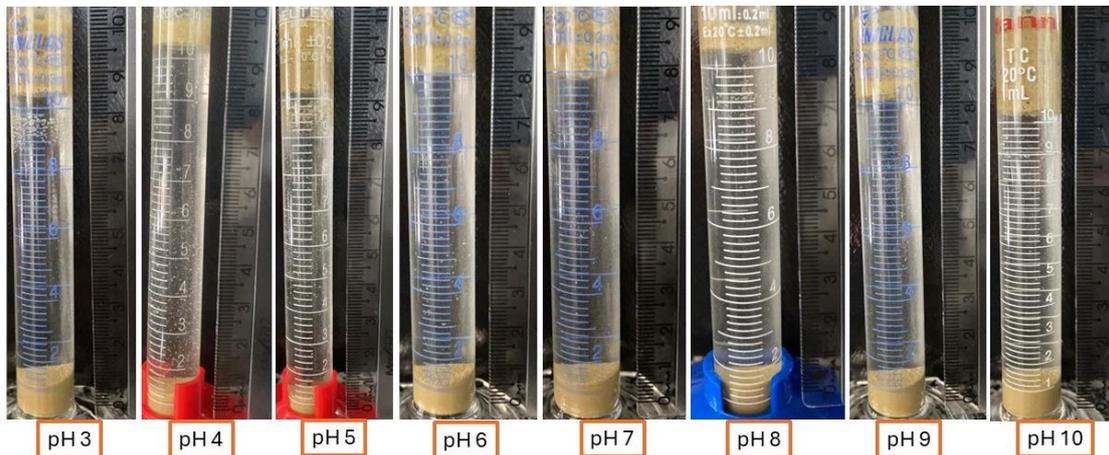
Adicionalmente, os testes de estabilidade foram realizados com os argilominerais modificados com CTAB (Figuras 15, 16 e 17).

**Figura 15.** Teste de estabilidade em meio aquoso para a bentonita modificada com CTAB 2 g L-1 com pH variando entre 3 e 10.



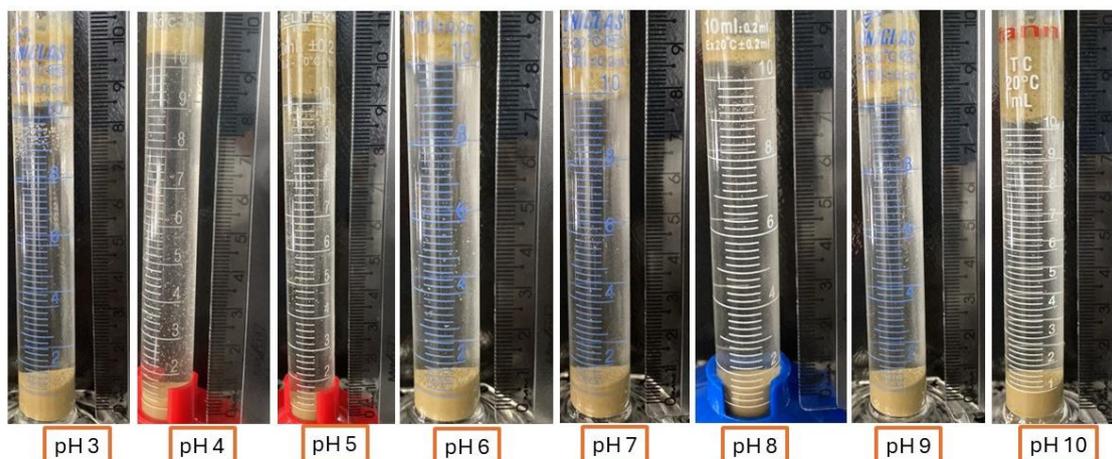
Fonte: Autoria própria.

**Figura 16.** Teste de estabilidade em meio aquoso para a atapulgita modificada com CTAB 6 g L-1 com pH variando entre 3 e 10.



Fonte: Autoria própria.

**Figura 17.** Teste de estabilidade em meio aquoso para a atapulgita modificada com CTAB 6 g L-1 com pH variando entre 3 e 10.



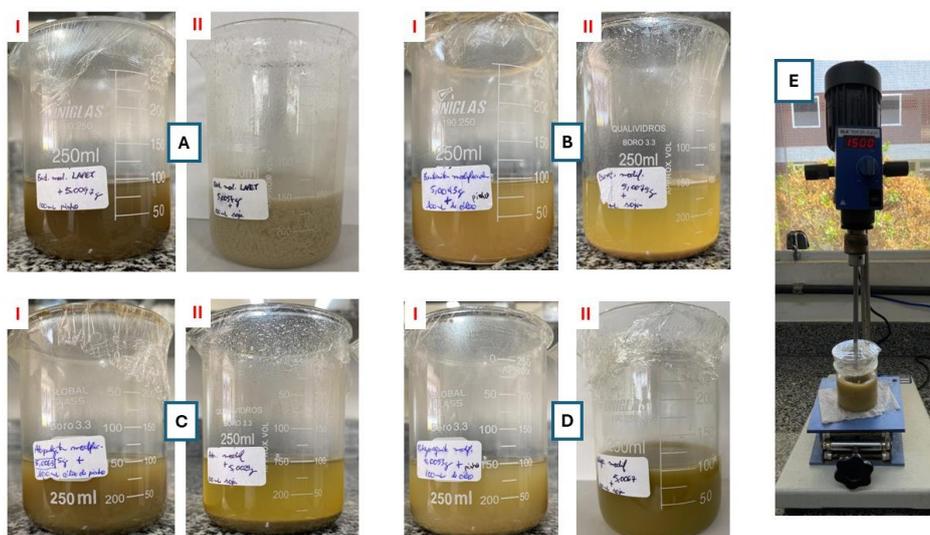
Fonte: Autoria própria.

É possível observar nas Figuras 15, 16 e 17, que nenhuma das argilas modificadas dispersou na faixa de pH avaliada. Esse fenômeno está relacionado com o processo de organofilização da superfície dos argilominerais, onde ocorre a troca catiônica entre íons trocáveis da superfície (como  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) por íons CTAB, formando uma porção com caráter hidrofóbico, reduzindo a afinidade dos argilominerais modificados com o meio aquoso, inibindo a dispersão mesmo em condições de pH variado.

### 6.5 Índice de Dispersão (ID) dos argilominerais em óleo de pinho ou óleo de soja

Estudos quanto à tendência de dispersão em meio oleoso (óleo de pinho ou óleo de soja) foram conduzidos inicialmente pela tentativa de dispersão de 5 g do argilomineral (atapulgita, bentonita ou paligorsquita) modificados com CTAB em 100 mL de óleo de soja ou de pinho, conforme ilustrado pela Figura 14a-d.

**Figura 18.** Tentativas de dispersão dos argilominerais em óleo de pinho (I A-D) e de soja (II A-D) utilizando 100 mL do respectivo óleo e 5 g de bentogel (A) ou dos argilominerais modificados com CTAB explorados neste trabalho (B: bentonita, C: atapulgita e D: paligorsquita). O sistema utilizado está representado em E.

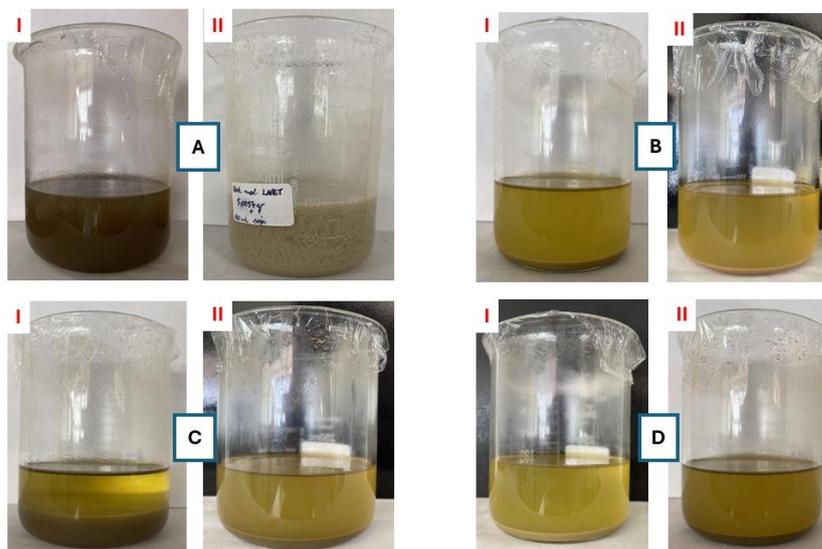


Fonte: Autoria própria.

Os experimentos realizados revelaram diferenças significativas na dispersão e estabilidade da suspensão após agitação mecânica e repouso, como observado na Figura 15a-d. Apesar das propriedades hidrofóbicas previamente observadas dos argilominerais em meio aquoso, verificou-se que a compatibilidade entre os argilominerais modificados e o meio oleoso foi limitada, resultando em uma separação parcial (para a bentogel em óleo de soja, A-II; Figura 15a) ou total (para os demais sistemas), evidenciando que a natureza do óleo pode influenciar diretamente a estabilidade da suspensão, mesmo para argilominerais hidrofóbicos e que a cobertura parcial da superfície nos argilominerais foi insuficiente para manter as interações hidrofóbicas (van der Waals e dispersões de London) estáveis e garantir a estabilidade da suspensão, especialmente no óleo de pinho, que contém compostos aromáticos e terpenos.

**Figura 19.** Resultados obtidos após a tentativa de dispersão dos argilominerais modificados com CTAB e após repouso de 24 h. I: óleo de pinho, II: óleo de soja, A: bentogel, B: bentonita, C: atapulgita e D: paligorsquita.

**Figura 19.** Resultados obtidos após a tentativa de dispersão dos argilominerais modificados com CTAB e após repouso de 24 h. I: óleo de pinho, II: óleo de soja, A: bentogel, B: bentonita, C: atapulgita e D: paligorsquita.



Fonte: Autoria própria.

Neste sentido, foram conduzidos ensaios a partir de uma fração de 10 mL da mistura entre o argilomineral e óleo de soja ou de pinho e a adição de CTAB sólido em diferentes quantidades de massa em tubos de ensaios distintos, conforme descrito na Seção 4.6. A mistura do argilomineral em meio oleoso e o CTAB foi performada utilizando-se ultrassom e vórtex. Após a condução dos experimentos, o sistema foi deixado em repouso por 48 horas para aferição do índice de dispersão (ID).

As Figuras 20, 21, 22 e 23 demonstram os resultados de ID obtidos para os argilominerais modificados e da bentogel de referência para ambos os meios oleosos (soja ou pinho) em função da massa de CTAB (0,2 a 1,8 g ou 0,6 g a 2 g).

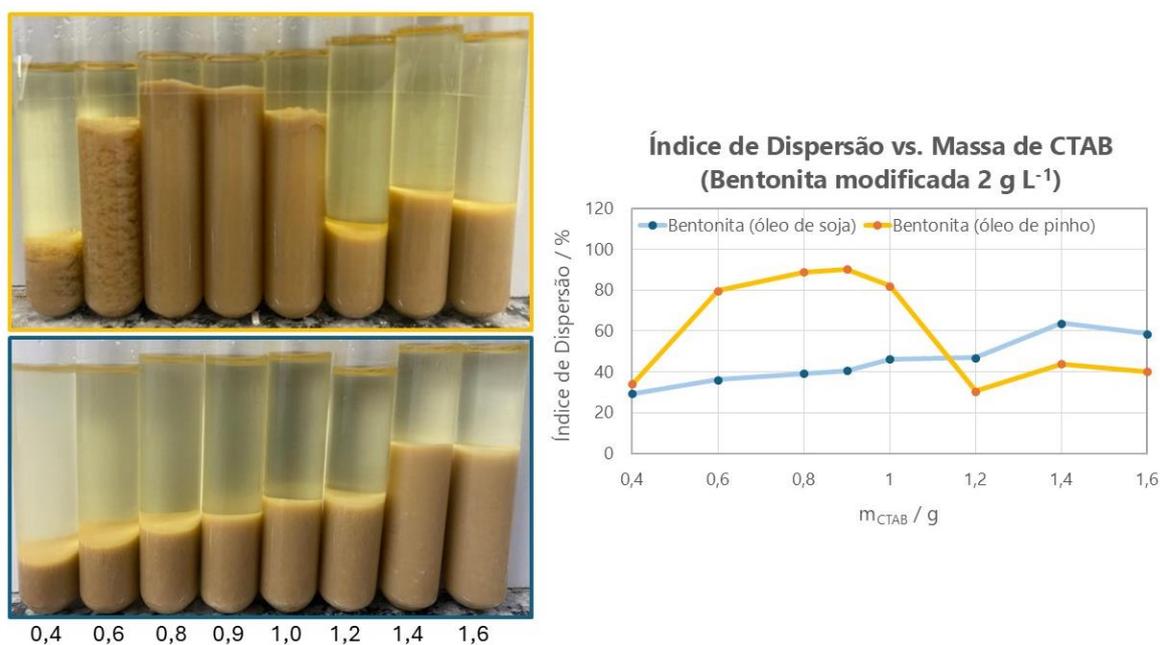
Os resultados obtidos (Figuras 20, 21, 22 e 23) para o índice de dispersão (ID) mostraram uma influência direta da concentração de CTAB, a compatibilidade química dos óleos e as propriedades específicas das argilas. Observou-se que o óleo de pinho proporcionou uma melhor solubilização do CTAB em comparação com o óleo de soja, fato que se deve à maior afinidade química entre os compostos apolares presentes no óleo de pinho e as cadeias alquílicas do tensoativo.

Durante o período de repouso de 48 horas as dispersões apresentaram sinais de destabilização, a partir do fenômeno de aglomeração e separação de fases, pronunciando a camada não dispersa, indicando que determinadas concentrações de CTAB não foram

suficientes para interagir, resultando em uma maior coalescência e eventual separação de fases, que também está relacionada com a solubilização e afinidade química do CTAB com o óleo, especialmente, o de soja, devido à sua composição rica em triglicerídeos e parcialmente polar.

A variação do índice de dispersão em função da concentração em massa de CTAB indicou que existe uma faixa ideal de concentração para cada argila e óleo, onde o surfactante consegue estabilizar eficientemente a dispersão. Para a bentonita modificada (Figura 20), os melhores resultados foram observados com quantidades de massa entre 0,8 e 0,9 g de CTAB no óleo de pinho, enquanto no óleo de soja, o melhor desempenho ocorreu com 1,4 g.

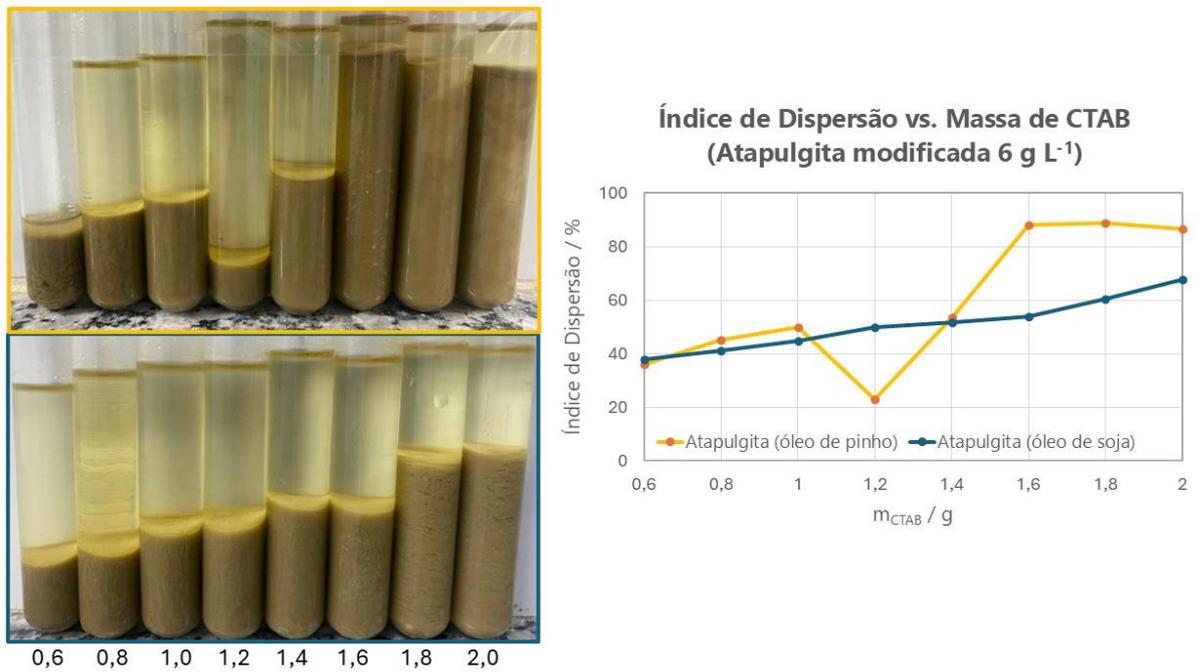
**Figura 20.** Índice de dispersão (ID) para a bentonita modificada com CTAB  $2 \text{ g L}^{-1}$  em óleo de pinho (contorno de imagem e curva laranja) ou em óleo de soja (contorno de imagem e curva azul). A faixa de massa de CTAB adicionada variou entre 0,4 a 1,6 g.



Fonte: Autoria própria.

No caso da atapulgita (Figura 21), os melhores ID no óleo de pinho foram alcançados com concentrações entre 1,6 e 2 g de CTAB, enquanto no óleo de soja foi observada uma tendência linear de aumento no ID com a acréscimo de CTAB, embora a solubilização tenha permanecido insatisfatória.

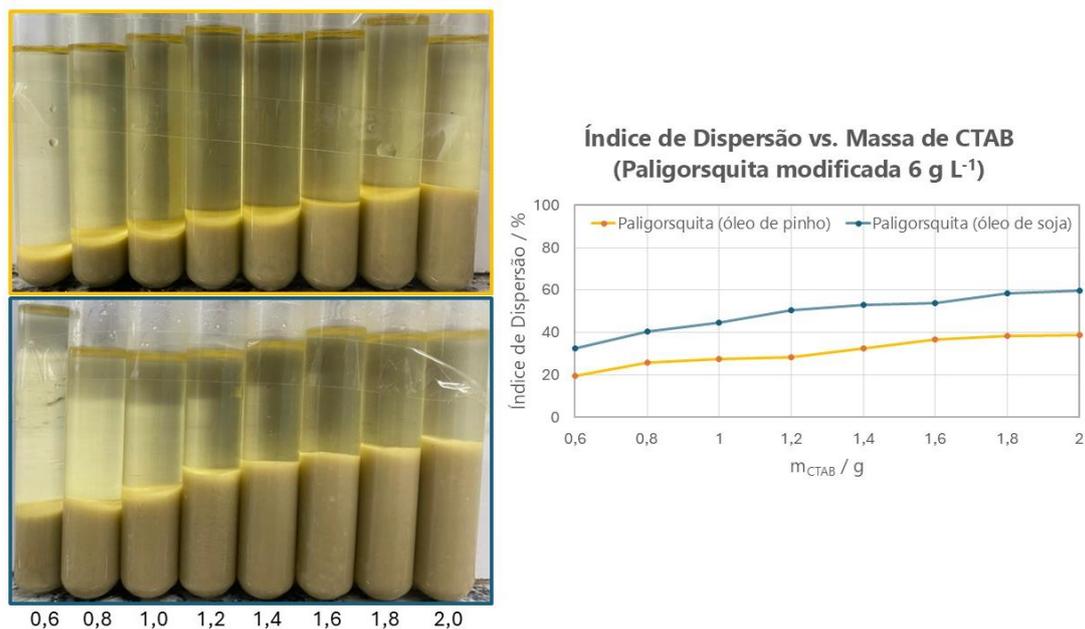
**Figura 21.** Índice de dispersão (ID) para a atapulgita modificada com CTAB  $6 \text{ g L}^{-1}$  em óleo de pinho (contorno de imagem e curva laranja) ou em óleo de soja (contorno de imagem e curva azul). A faixa de massa de CTAB adicionada variou entre 0,6 a 2 g.



Fonte: Autoria própria.

A paligorsquita (Figura 22) apresentou comportamento semelhante, com dispersão linearmente crescente em ambos os óleos, com melhor solubilização e ID no óleo de pinho.

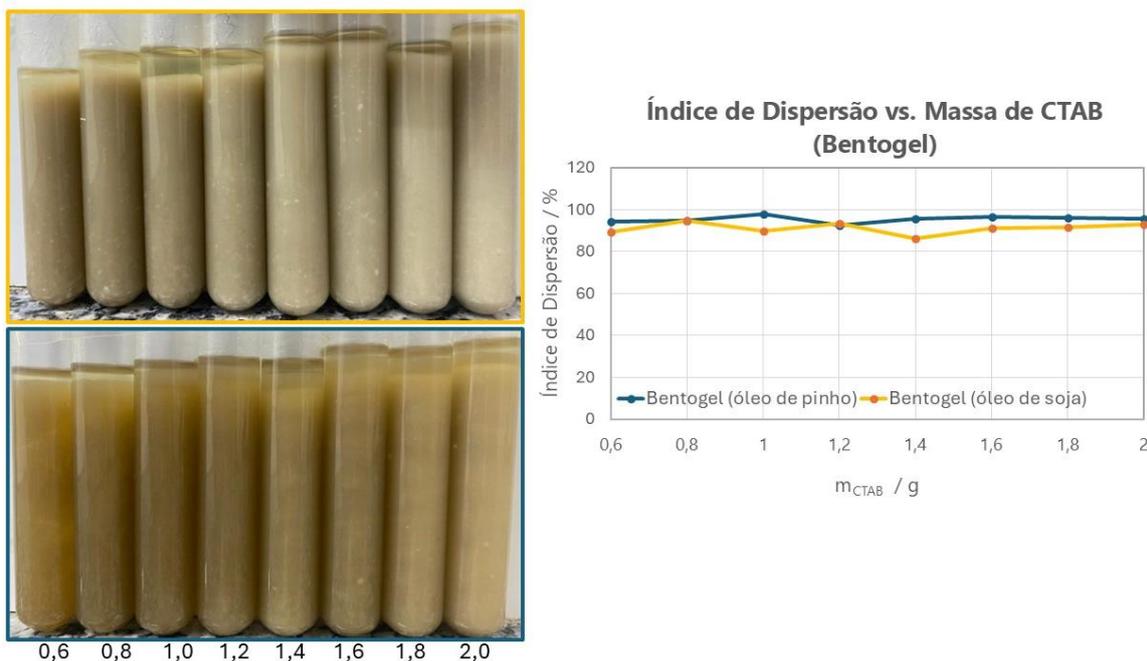
**Figura 22.** Índice de dispersão (ID) para a paligorsquita modificada com CTAB 6 g L<sup>-1</sup> em óleo de pinho (contorno de imagem e curva laranja) ou em óleo de soja (contorno de imagem e curva azul). A faixa de massa de CTAB adicionada variou entre 0,6 a 2 g.



Fonte: Autoria própria.

Já a bentogel (Figura 23) apresentou os melhores ID (90-97 %) em ambos os óleos, com melhor desempenho no óleo de pinho, devido a melhor solubilização do surfactante.

**Figura 23.** Índice de dispersão (ID) para a bentogel em óleo de pinho (contorno de imagem e curva laranja) ou em óleo de soja (contorno de imagem e curva azul). A faixa de massa de CTAB adicionada variou entre 0,4 a 1,6 g.



Fonte: Autoria própria.

Esses resultados podem ser explicados considerando as propriedades estruturais e interfaciais de cada sistema. As argilas de estrutura fibrilar, como a atapulgita e paligorsquita exigem maiores quantidades de CTAB para a estabilização devido à menor área específica disponível para adsorção do surfactante. Além disso, a maior densidade das partículas de argila em relação aos óleos favorece a sedimentação, especialmente quando o surfactante não está suficientemente dissolvido para formar uma camada estável. No óleo de pinho, a boa solubilização do CTAB entre os sistemas favoreceu a interação com as superfícies hidrofóbicas das argilas, resultando em uma maior estabilização das dispersões, enquanto no óleo de soja, a baixa solubilidade do CTAB comprometeu a formação de interfaces estáveis, limitando o ID.

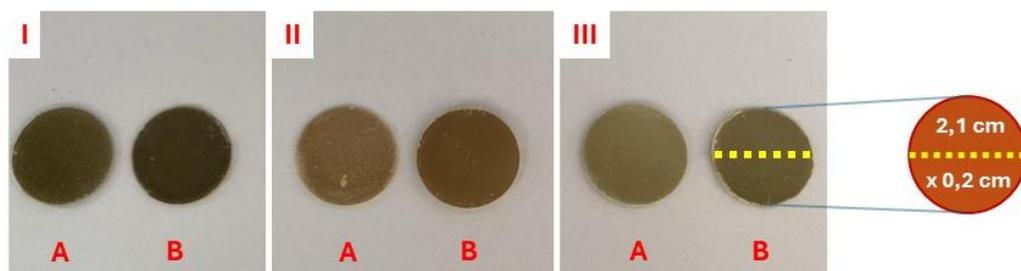
## 6.6 Caracterizações dos sólidos e análise da molhabilidade pelo ângulo de contato

Adicionalmente, tentativas de análise da molhabilidade das pastilhas dos materiais *in natura* e modificados (**Figura 18**) foram conduzidos em óleo de pinho, devido seu desempenho observado nos testes para determinação do índice de dispersão (ID).

Contudo, foram observadas limitações na análise, ocorrendo a quebra de pastilha ou a penetração total da gota de óleo depositada sobre a superfície do material *in natura* ou modificado, indicando que os materiais tratados ou não tratados com CTAB se mostraram molháveis (ângulo zero) para o óleo de pinho, podendo estar correlacionado com o recobrimento parcial de CTAB na etapa de organofilização.

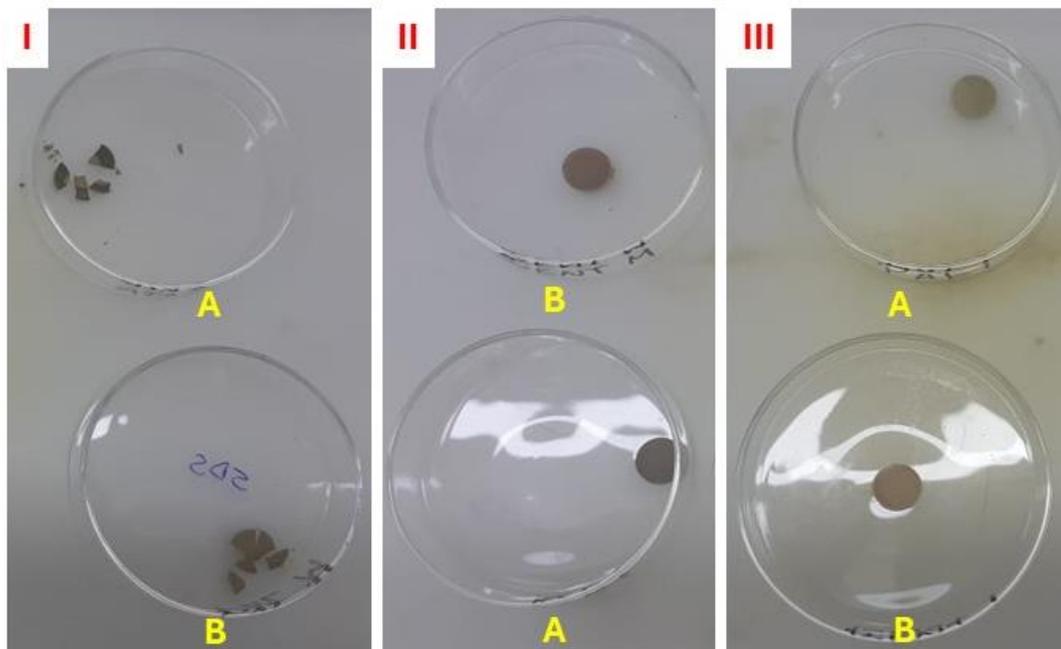
Ainda, o preparo de amostra pode ter influenciado na análise (**Figura 19**), limitando-a devido a espessura da pastilha formada (0,2 cm), ocorrendo a quebra das pastilhas de atapulgita na etapa de saturação com n-hexano. Além disso, a limitação na análise pode ser explicada devido a uma possível formação de meso e/ou microporos em função da pressão incidida sobre a amostra durante a formação da mesma, indicando que o método de preparo de amostra não foi eficiente, necessitando de ajustes na quantidade de massa de amostra e pressão indecisa.

**Figura 24.** Pastilhas formadas para a análise da molhabilidade por ângulo de contato para os argilominerais *in natura* (I-III A) e modificadas com CTAB (I-III B). I: atapulgita, II: bentonita e III: paligorsquita.



Fonte: Autoria própria.

**Figura 25.** Limitações observadas durante a análise de molhabilidade por ângulo de contato para os argilominerais in natura (I-III A) e modificados com CTAB (I-III B). I: atapulgita, II: bentonita e III: paligorsquita.



Fonte: A autoria própria.

## 7 CONCLUSÕES

Os estudos realizados evidenciaram diferenças significativas entre os argilominerais estudados quanto à capacidade de troca catiônica, área superficial e comportamento de dispersão.

A bentonita apresentou os maiores valores de CTC e área específica, enquanto a atapulgita e a paligorsquita demonstraram propriedades intermediárias e menores, respectivamente. A modificação superficial com CTAB foi parcialmente efetiva, conferindo caráter hidrofóbico às superfícies, mas não garantiu uma dispersão uniforme em óleos de soja ou pinho, indicando que a interação entre o surfactante e a superfície do argilomineral pode ser limitada por fatores como carga superficial, morfologia estrutural e afinidade química do meio e elucidando a necessidade da otimização do processo via quimiometria. O índice de dispersão (ID) demonstrou que a estabilidade dos sistemas depende de concentrações ideais de CTAB, as quais são diretamente influenciadas pela natureza do óleo utilizado e pela estrutura dos argilominerais explorados.

Finalmente, este estudo visou contribuir para o entendimento das interações entre argilominerais organofílicos, surfactantes e fases oleosas, com vistas à otimização de

formulações de fluidos de perfuração e o uso de fases oleosas contínuas ambientalmente amigáveis.

## REFERÊNCIAS

AL-JANABI, S. A., HUSSIN, M., ABDULLAH, Z. M., ISMAIL, A. M. Effect of CTAB surfactant on the stability and thermal conductivity of mono and hybrid systems of graphene and FMWCNT nanolubricant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 648, 129275, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129275>

BENNA, M., KBIR-ARIGUIB, N., MAGNIN, A., BERGAYA, F. Effect of pH on Rheological Properties of Purified Sodium Bentonite Suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 218, 2, 442-455, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6420>

GALIMBERTI, M. **Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications.**, 2011.

BRIGATTI, M. F., **Developments in Clay Science**, 5, 21-81, 2013.

CHAMORRO, F. A., LERMA, A. T., PALENCIA, M. CTAB Surfactant Promotes Rapid, Efficient, and Simultaneous Removal of Cationic and Anionic Dyes through Adsorption on Glycerol/Citrate Polyester. **Water**, 16, 16, 1860, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/w16131860>

CHAVES, L. C. D. **Estudo da cinética de formação de biofilmes em superfícies em contacto com água potável.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia do Ambiente) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Biológica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Braga, Portugal, 2004.

CHOO, Y. K., BAI, K. Effects of bentonite concentration and solution pH on the rheological properties and long-term stabilities of bentonite suspensions. **Applied Clay Science**, 108, 182-190, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.023>

CHOO, Y. K., BAI, K. The effect of the mineralogical composition of various bentonites on CEC values determined by three different analytical methods. **Applied Clay Science**, 126, 153-159, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.010>

COELHO, V. C. A., SANTOS, S. P., SANTOS, S. H. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. **Química Nova**, 30, 5, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500042>

COUTINHO, M. P. **Influência da morfologia da superfície na molhabilidade do titânio comercialmente puro.** Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro/RJ, 2007.

DANTAS, C. N. T., VIANA, F. F., SOUZA, C. T. T., NETO, D. A. A., AUM, P. T. P. Study of single-phase polymer-alkaline-microemulsion flooding for enhancing oil recovery in sandstone reservoirs. **Fuel**, 02, 121176, 2021. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121176>

ELEMEN, S., KUMBASAR, A. P. E., YAPAR, S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. **Dyes and Pigments**, 95, 1, 102-111, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.03.001>

FARN, J. R. **Chemistry and Technology of Surfactants**, 2006.

FERRAZ, E., ALVES, L., SANGUINO, P., SANTARÉN, J., RASTEIRO, G. M., GAMELAS, F. A. J. Stabilization of Palygorskite Aqueous Suspensions Using Bio-Based and Synthetic Polyelectrolytes. **Polymers**, 13, 1, 129, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13010129>

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

FRINI-SRASRA, N., KRIAA, A., SRASRA, E. Acid-base properties of Tunisian palygorskite in aqueous medium. **Russian Journal of Electrochemistry**, 43, 795-802, 2007. DOI: 10.1134/S1023193507070099

FUNES, A. G. I., PERALTA, E. M., PETTINARI, R. G., CARLOS, L., PAROLO, E. M. Facile modification of montmorillonite by intercalation and grafting: The study of the binding mechanisms of a quaternary alkylammonium surfactante. **Applied Clay Science**, 195, 105738, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105738>

GALAN, E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. **Clay Minerals**, 31, 4, 443-453, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1180/claymin.1996.031.4.01>

GHOSH, S., RAY, A., PRAMANIK, N. Self-assembly of surfactants: An overview on general aspects of amphiphiles. **Biophysical Chemistry**, 265, 106429, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2020.106429>

GONÇALVES, A. R., HOLMBERG, K., LINDMAN, B. Cationic surfactants: A review. **Journal of Molecular Liquids**, 375, 121335, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121335>

GOODARZI, F., ZENDEHBOUDI, S. A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and Energy Industries. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 97, 281-309, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/cjce.23336>

KARMAKOV, I., Wetting or non-wetting liquid?. **Physics Education**, 35, 435-438, 2000. DOI: 10.1088/0031-9120/35/6/310

KELESSIDIS, C. V., TSAMANTAKI, C., DALAMARINIS, P. Effect of pH and electrolyte on the rheology of aqueous Wyoming bentonite dispersions. **Applied Clay Science**, 38, 1-2, 86-96, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.01.011>

KHARAZI, M., SAIEN, J., ASADABADI, S. Review on Amphiphilic Ionic Liquids as

New Surfactants: From Fundamentals to Applications. **Topics in Current Chemistry**, 380, 5, 2022. DOI: 10.1007/s41061-021-00362-6

KOOLIVAND, H., MAZINANI, S., SHARIF, F. Surface activity of N-graphene quantum dot in presence of CTAB surfactant. **Surfaces and Interfaces**, 37, 102714, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102714>

LAZORENKO, G., KASPRZHITSKII, A., YAVNA, V. Comparative Study of the Hydrophobicity of Organo-Montmorillonite Modified with Cationic, Amphoteric and Nonionic Surfactants. **Minerals**, 10, 9, 732, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/min10090732>

LI, L., JIN, X., CHEN, J., WANG, Z., WU, Y., ZHAO, M., DAI, C. Anionic surfactant with enhanced interfacial wettability control capability for residual oil development. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 655, 130073, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130073>

LIU, J., BAI, R., ZHANG, X. Fabrication of the Pesticide-Attapulgite composites regulated by mixed-surfactants. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 119, 461-475, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.11.068>

LIU, J., ZHONG, J., CHEN, Z., MAO, J., LIU, J., ZHANG, Z., LI, X., REN, S. Preparation, Characterization, Application and Structure Evolution of Attapulgite: From Nanorods to Nanosheets. **Applied Surface Science**, 565, 150398, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150398>

LIU, X., ZHANG, P., LIU, H., LIAO, L. Quantitative phase analysis method of palygorskite based on XRD orientational sample analysis and Rietveld full spectrum fitting. **Applied Clay Science**, 248, 107222, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107222>

LLOYD, D. Preparation of pH buffer solutions. Disponível em: <http://delloyd.50megs.com/moreinfo/buffers2.html>. Acesso em: 02 nov. 2024.

MAPOSSA, B. A., JÚNIOR, S. H. A, OLIVEIRA, S. R. C., MHIKE, W. Thermal, Morphological and Mechanical Properties of Multifunctional Composites Based on Biodegradable Polymers/Bentonite Clay: A Review. **Polymers**, 15, 16, 3443, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15163443>

MOUALLEM, J., MUHAMAD, A., RAZA, A., GLATZ, G., RAHMAN, M. M., MAHMOUD, M., IGLAUER, S. Critical review and meta-analysis of the interfacial tension of CO<sub>2</sub>-brine and H<sub>2</sub>-brine systems: Implications for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> geo-storage. **Fuel**, 356, 129575, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129575>

MUHAMMAD, N., SIDDIQUA, S. Calcium bentonite vs sodium bentonite: The potential of calcium bentonite for soil foundation. **Materials Today: Proceedings**, 48, 4, 822-827, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.386>

MUHAMMED, S. N., OLAYIWOLA, T., ELKATATNY, S. A review on clay chemistry,

characterization and shale inhibitors for water-based drilling fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 206, 109043, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109043>

MUSIM, A. W., AL-NASRI, A. S., ALBAYATI, M. T., SALIH, K. I. Attapulgit as an eco-friendly adsorbent in the treatment of real radioactive wastewater. **Water Practice and Technology**, 18, 9, 2068-2079, 2023. DOI: <https://doi.org/10.2166/wpt.2023.131>

OCHIRKHUYAG, A., TEMUJIN, J. The Catalytic Potential of Modified Clays: A Review. **Minerals**, 14, 6, 629, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/min14060629>

OLKOWSKA, E., POLKOWSKA, Z., NAMIESNIK, J. Analytics of Surfactants in the Environment: Problems and Challenges. **Chemical Reviews**, 111, 9, 5667-5700, 2011. DOI: 10.1021/cr100107g

PEDRO, S. M., FEITOSA, L. F. D., FILHO, C. B. D. J., RIOS, S. N., SANTOS, S. E., SOUZA, S. F. D., PADILHA, A. E. C., OLIVEIRA, A. J. Synthesis of Lignin Nanoparticles and Their Application in the Stabilization of Water-in-Water Pickering Emulsions: A New Technology for Valorization of Lignin from Sugarcane Bagasse. **International Journal of Chemical Engineering**, 7072901, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1155/2024/7072901>

PEREIRA, R. A. F., SOUSA, S. K., CAVALCANTI, S. R. G., FRANÇA, B. D., QUEIROGA, F. N. L., SANTOS, G. M. I., FONSECA, G. M., JABER, M. Green biosorbents based on chitosan-montmorillonite beads for anionic dye removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 5, 4, 3309-3318, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.032>

RAMALHO, W, J. C. R. **Avaliação de argilas naturais e organofílicas nas propriedades reológicas de emulsões base óleo para aplicação em fluidos de perfuração**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia e de Materiais) - Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa/PB, 2018.

RATKIEVICIUS, A. L., FILHO, C. V. J. F., NETO, B. L. E., SANTANNA, C. V. 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, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.011>

RHOADES, D., J., "Cation Exchange Capacity", In: *Methods of Soil Analysis*, **1982**.  
RUCKENSTEIN, E., NAGARAJAN, R. Critical micelle concentration and the transition point for micellar size distribution. **Journal of Physical Chemistry**, 85, 20, 3010-3014, 1981. DOI: 10.1021/j150620a033

SANTOS, R. G. **Alteração da molhabilidade de superfícies de oleodutos através de medidas de ângulo de contato: Efeito de asfaltenos e de ácidos naftênicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2003

SHABAN, M. S., KANG, J., KIM, D.-H. Surfactants: Recent advances and their applications. **Composites Communications**, 22, 100537, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100537>

SILVA, A. A. **Contribuição ao estado das bentonitas do Município de Boa Vista Estado da Paraíba**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 2011.

SILVA, P. R., DANTAS, C. N. T., BARILLAS, M. L. J., SANTANNA, C. V. The use of organopalygorskite as rheological additive in non-aqueous drilling fluids: Colloidal stability, contact angle, and cutting's transport ratio. **Geoenergy Science and Engineering**, 223, 211499, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.211499>

SILVA, P. R., GOIS, B. G. A., RAMME, O. M., DANTAS, C. N. T., BARILLAS, M. L. J., SANTANNA, C. V. Adsorption of cetyltrimethyl ammonium bromide surfactant for organophilization of palygorskite clay. **Clay Minerals**, 56, 2, 140-147, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1180/clm.2021.27>

SILVA, R. C. R. **Alteração da molhabilidade de superfícies internas de tubulações utilizadas no transporte de óleos pesados via core-flow**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2003.

SUMNER, E. M., *et al.*, "Cation Exchange Capacity and Exchange Coefficients", In: *Methods of Soil Analysis*, **1996**.

WANG, H., ZHANG, D., ZHAO, Y., XIE, M., Cationic surfactant modified attapulgite for removal of phenol from wastewater. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 641, 128479, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128479>

WANG, R., LI, Z., WANG, Y., LIU, W., DENG, L., JIAO, W., YANG, F. Effects of modified attapulgite on the properties of attapulgite/epoxy nanocomposites. **Polymer Composites**, 34, 1, 22-31, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.22373>

WHITBY, P. C., FORNASIERO, D., RALSTON, J. Effect of oil soluble surfactant in emulsions stabilised by clay particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, 323, 2, 410-419, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.038>

WU, H., CHEN, X., TAN, R., LUO, Y., HU, Y., LI, Y., HOU, J., KANG, W. Controllable regulation of emulsion stability by a pH-responsive zwitterionic/anionic surfactante system. **Fuel**, 312, 122921, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122921>

XI, Y., MALLAVARAPU, M., NAIDU, R. "Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. **Applied Clay Science**, 48, 1-2, 92-96, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.047>

XIE, S., HUANG, L., SU, C., YAN, J., CHEN, Z., LI, M., DU, M., ZHANG, H. Application of clay minerals as adsorbents for removing heavy metals from the environment. **Green and Smart Mining Engineering**, 1, 3, 249-261, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gsme.2024.07.002>

XIE, W., CHEN, Y., YANG, H. Layered Clay Minerals in Cancer Therapy: Recent Progress and Prospects. **Small**, 19, 34, 2300842, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.202300842>

YAN, J., ZHOU, M., FAN, J., DUAN, P., ZHANG, Z. Exploration of the Compressive Strength and Microscopic Properties of Portland Cement Taking Attapulgite and Montmorillonite Clay as an Additive. **Materials**, 16, 5, 1794, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma16051794>

YUKSELEN, Y., KAYA, A. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. **Engineering Geology**, 102, 1-2, 38-45, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2008.07.002>

ZAKHAROVA, Y. L., PASHIROVA, N. T., SLAVOMIRA, D., FERNANDES, R. A., LOPEZ-SANCHEZ, E., SILVA, M. A., SOUTO, B. S., SOUTO, B. E. Cationic Surfactants: Self-Assembly, Structure-Activity Correlation and Their Biological Applications. **International Journal of Molecular Science**, 20, 22, 5534, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms20225534>

ZDZIENIICKA, A., SZYMCZYK, K., KRAWCZYK, J., JANCZUK, B. Critical micelle concentration of some surfactants and thermodynamic parameters of their micellization. **Fluid Phase Equilibria**, 322-323, 126-134, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.03.018>

ZHANG, R. J., XU, D. M., CHRISTIDIS, E. G., ZHOU, H. C. Clay minerals in drilling fluids: functions and challenges. **Clay Minerals**, 55, 1, 1-11, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1180/clm.2020.10>

ZHAO, Y. **Adsorption at Natural Minerals/Water Interfaces**, Springer, 1-54, 2020.

ZHAO, Y., WANG, Y., WANG, F., MENG, J., ZHANG, H., LIANG, J. In-situ preparation of palygorskite-montmorillonite materials from palygorskite mineral via hydrothermal process for high-efficient adsorption of aflatoxin B1. **Separation and Purification Technology**, 280, 119960, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119960>

ZHUANG, G., LI, L., LI, M., YUAN, P. Influences of micropores and water molecules in the palygorskite structure on the color and stability of Maya blue pigment", **Microporous and Mesoporous Materials**, 330, 111615, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111615>

ZHUANG, G., ZHANG, J., CHEN, J., LIU, Q., FAN, W., LI, Q. Application of Nanofibrous Clay Minerals in Water-Based Drilling Fluids: Principles, Methods, and

Challenges. **Minerals**, 14, 8, 842, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/min14080842>

ZHUANG, G., ZHANG, Z., JABER, M., GAO, J., PENG, S. Comparative study on the structures and properties of organo-montmorillonite and organo-palygorskite in oil-based drilling fluids. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 56, 248, 257, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.017>