



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

**INFLUÊNCIA DA ROTA ALCOÓLICA NO PROCESSO DE  
ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONITICAS PARA  
USO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO NÃO AQUOSOS**

Aluno(a): SUYLAN LOURDES DE ARAÚJO DANTAS

Orientador: Prof. Dr. HEBER SIVINI FERREIRA

João Pessoa – PB

Julho/2013

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DA ROTA ALCOÓLICA NO PROCESSO DE  
ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONITICAS PARA  
USO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO NÃO AQUOSOS**

SUYLAN LOURDES DE ARAÚJO DANTAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
-Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais da Universidade Federal da Paraíba  
(UFPB), em cumprimento às exigências para  
obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

**Orientador:** Prof. Dr.: Heber Sivini Ferreira

João Pessoa/PB

Julho/2013

D192i Dantas, Suylan Lourdes de Araújo.  
Influência da rota alcoólica no processo de organofilização de argilas bentônicas para uso em fluidos de perfuração não aquosos / Suylan Lourdes de Araújo Dantas.- João Pessoa, 2013.  
100f. : il.  
Orientador: Heber Sivini Ferreira  
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CT  
1. Engenharia de materiais. 2. Fluidos não aquosos.  
3. Teor de tensoativo. 4. Argila. 5. Reologia.

UFPB/BC

CDU: 620.1(043)

**INFLUÊNCIA DA ROTA ALCOÓLICA NO PROCESSO DE  
ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONITICAS PARA  
USO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO NÃO AQUOSOS**

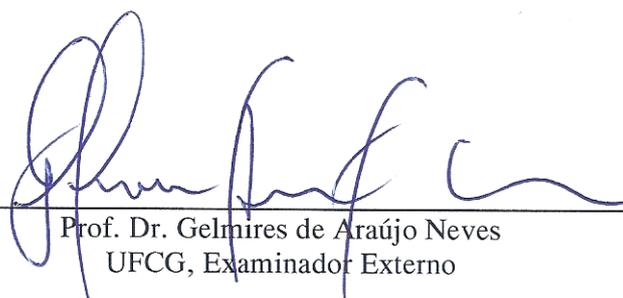
**SUYLAN LOURDES DE ARAÚJO DANTAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, em 24/07/2013, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Banca Examinadora:

  
Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira  
UFPB, Presidente, Orientador

  
Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra  
UFPB, Examinador interno

  
Prof. Dr. Gelmiros de Araújo Neves  
UFCG, Examinador Externo

  
Prof. Dr. Francisco Kegenaldo Alves de Sousa  
UFCG, Examinador Externo

As vozes humanas quebram os grilhões das horas,  
a prece desfaz o condicionamento que aprisiona o universo.

Não é noite nem dia. É eterno.

Padre Fabio de Melo

## AGRADECIMENTOS

À DEUS, por ser minha fonte de paz, coragem, perseverança e fé.

À minha mãe e irmã, por todo apoio, incentivo e companheirismo nesta caminhada, apesar da distância e saudade.

Ao meu orientador o prof. Dr. Heber Sivini Ferreira, pela orientação, dedicação, paciência e ensinamentos transmitidos a mim, que contribuíram valiosamente para realização deste trabalho.

Ao programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade cedida.

As amigas de mestrado, Rosiane, Roberta e Carol pelo companheirismo nessa caminhada.

As colegas do laboratório de cerâmica Darciely, Amanda e Isabela.

Aos amigos do LSR, Lucas, Rogerson, Elson, Murilo, Joseneto, Patricia, Maria José, Vanessa, Camila pelos momentos de descontração.

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

A CAPES pelo apoio financeiro.

# **INFLUÊNCIA DA ROTA ALCOÓLICA NO PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONITICAS PARA USO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO NÃO AQUOSOS**

## **RESUMO**

Argilas bentoníticas podem ser definidas como sendo uma argila constituída essencialmente de argilominerais do grupo das esmectitas, especialmente a montmorilonita. Não sendo as argilas bentoníticas naturalmente organofílicas, estas podem ser modificadas através de tratamentos específicos com tensoativos (iônicos ou não-iônicos), passando sua natureza de hidrofílica para hidrofóbica. As argilas organofílicas são amplamente utilizadas em fluidos de perfuração não-aquosos, estes fluidos são misturas de diferentes componentes utilizados em uma perfuração de poço. Uma das características básicas dos fluidos de perfuração é minimizar alterações físicas e químicas das formações a serem perfuradas. Estudos recentes demonstraram a influência do tipo de argila, tensoativo e presença de defloculante na reologia dos fluidos. Neste trabalho verificamos a influência do teor de argila e tensoativo na produção de argilas organofílicas, utilizando uma rota alcoólica e conseqüentemente foi analisado a reologia dos fluidos não aquoso. Para tanto, realizamos a caracterização das amostras de argilas; através de Análise Termogravimétrica, Difração de Raios X, Análise Térmica Diferencial e Análise Granulométrica, para as argilas organofílicas caracterizaram-se por DRX e Fluorescência de raios X por fim foram produzidos fluidos não aquosos de acordo com normatização da Petrobras para realização dos ensaios reológicos. Os resultados evidenciaram que existe influência da razão argila/tensoativo e da rota alcoólica na reologia dos fluidos de perfuração não aquosa.

Palavras-chave: Fluidos não aquosos; teor de tensoativo; argila; reologia.

**INFLUENCE OF ALCOHOL IN THE PROCESS OF ROUTE  
ORGANOPHILIZATION BENTONITE CLAY FOR  
USE IN NON-AQUEOUS DRILLING FLUIDS**

**ABSTRACT**

Bentonite clays may be defined as a clay consisting predominantly of the smectite group clay minerals, particularly montmorillonite. There is naturally organophilic bentonite clays, these can be modified by specific treatments with surfactants (ionic or nonionic), passing to its hydrophobic nature hidofílica. Organophilic clays are widely used in drilling fluids non-aqueous, these fluids are mixtures of different components used in a well bore. One of the basic characteristics of drilling fluids is to minimize physical and chemical changes of the formations to be drilled. Recent studies have demonstrated the influence of clay, and presence of a dispersant surfactant rheology of the fluids. In this study we verified the influence of clay and surfactant in the production of organoclays using a route alcoholic and was therefore analyzed the rheology of non-aqueous fluids. Therefore, we performed the characterization of samples of clays; through thermogravimetric analysis, X-ray Diffraction, Differential Thermal Analysis and Particle Size Analysis for the organoclays were characterized by XRD and X-ray fluorescence were eventually produced in non-aqueous fluids according to Petrobras to perform normalization of rheological tests. The results indicated that the influence of the ratio clay / surfactant and the route alcoholic on the rheology of non-aqueous drilling fluids.

Keywords: non-aqueous fluids; surfactant content; clay; rheology.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>v</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>vi</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vii</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>viii</b>
<b>INDICE DE TABELAS</b> .....	<b>xi</b>
<b>INDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>xii</b>
<b>INDICE DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>xv</b>
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
<b>1.INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>3</b>
<b>1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:</b> .....	<b>3</b>
<b>CAPITULO 2</b> .....	<b>4</b>
<b>2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1 ARGILAS BENTONITICAS</b> .....	<b>4</b>
<b>2.2 BENTONITAS QUE INCHAM E QUE NÃO INCHAM EM PRESENÇA DE</b> <b>ÁGUA</b> .....	<b>6</b>
<b>2.3 TENSOATIVOS IÔNICOS E NÃO IÔNICOS</b> .....	<b>7</b>
<b>2.4 ARGILAS ORGANOFÍLICAS</b> .....	<b>9</b>
<b>2.5 ROTA ALCOÓLICA</b> .....	<b>12</b>
<b>2.6 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2.6.1 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO NÃO AQUOSOS</b> .....	<b>14</b>
<b>2.7 ESTUDOS REOLÓGICOS</b> .....	<b>16</b>
<b>CAPITULO 3</b> .....	<b>19</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>19</b>
<b>3.1 MATERIAIS</b> .....	<b>19</b>

TENSOATIVOS .....	Erro! Indicador não definido.
<b>3.2 MÉTODOS .....</b>	<b>21</b>
<b>Figura 8: Fluxograma de atividades.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.2 DETERMINAÇÃO DA CTC DA ARGILA BENTONGEL PELO MÉTODO DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO.....</b>	<b>22</b>
<b>3.2.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA POR DIFRAÇÃO DE LASER .....</b>	<b>23</b>
<b>3.2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....</b>	<b>24</b>
<b>3.2.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X .....</b>	<b>25</b>
<b>3.2.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL .....</b>	<b>26</b>
<b>3.2.7 INCHAMENTO DE FOSTER.....</b>	<b>27</b>
<b>3.3 PREPARAÇÃO DAS DISPERSÕES.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.1 PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO - TENSOATIVO IÔNICO ....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.2 PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO - TENSOATIVO NÃO- IÔNICO.....</b>	<b>29</b>
<b>3.3.4 PREPARAÇÃO DOS FLUIDOS NÃO AQUOSOS.....</b>	<b>30</b>
<b>3.3.5 MEDIDA DAS VISCOSIDADES .....</b>	<b>32</b>
<b>CAPITULO 4.....</b>	<b>33</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>33</b>
<b>4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS BENTONÍICAS .....</b>	<b>33</b>
<b>4.1.1 CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA PELO MÉTODO DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO (CTC).....</b>	<b>33</b>
<b>4.1.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA POR DIFRAÇÃO DE LASER .....</b>	<b>34</b>
<b>4.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....</b>	<b>35</b>
<b>4.1.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TÉRMICA DIFERENCIAL..</b>	<b>36</b>
<b>4.1.5 MEDIDA DAS VISCOSIDADES APARENTE E PLÁSTICA .....</b>	<b>37</b>
<b>4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS ORGANOFILICAS .....</b>	<b>39</b>

4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	39
4.2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X ...	52
4.2.3 INCHAMENTO DE FOSTER.....	58
4.2.4 VISCOSIDADE APARENTE DOS FLUIDOS NÃO AQUOSOS.....	65
CAPITULO 5 .....	76
5. CONCLUSÕES .....	76
6. SUGESTÕES.....	78
CAPITULO 6 .....	79
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	79
ANEXOS .....	84

**INDICE DE TABELAS**

Tabela 1: Considerações adotadas para o teste de inchamento de Foster.....	28
Tabela 2: Valores das massas, miliequivalentes e CTC usados para o tensoativo iônico Praepagem WB.....	29
Tabela 3: Valores das massas, miliequivalentes e CTC usados para o tensoativo não iônico amina etoxilada Ta50.....	30
Tabela 4: Requisitos mínimos de viscosidade aparente para fluidos de perfuração base óleo.....	31
Tabela 5: Composição química da argila bentongel.....	52
Tabela 6: Valores teóricos de carbono presentes por amostra de argila, para o tensoativo Praepgame WB.....	53
Tabela 7: Valores Teóricos de carbono presente por amostra de argila, para o tensoativo TA50.....	55
Tabela 8: Medidas das viscosidades aparente e plástica para as amostras de argila + água + álcool.....	84

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura esquemática das argilas esmectíticas.....	5
Figura 2: Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio.....	8
Figura 3: Esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas.....	11
Figura 4: Representação de uma perfuração de um poço.....	14
Figura 5: Representação esquemática do fenômeno da tixotropia.....	17
Figura 6: Estrutura do sal quaternário de amônio Praepagem WB.....	20
Figura 7: Estrutura do tensoativo não iônico TA50.....	20
Figura 8: Fluxograma de atividades.....	21
Figura 9: Granulometro á laser CILAS 1064 .....	24
Figura10: Difractometro de Raios X, D- 500.....	25
Figura 11: Equipamento de Fluorescência de Raios X, XRF 1800.....	26
Figura 12: Equipamento de Análise Termogravimétrica DTG – 60H.....	27
Figura 13: Agitador mecânico.....	31
Figura 14: Viscosímetro FANN 35A.....	32
Figura 15: Resultado da distribuição do tamanho de partícula da argila Bentongel.....	34
Figura 16: Gráfico de difração de raios X para a amostra Bentongel industrial.....	35
Figura 17: Análise térmica da argila Bentongel industrial.....	36
Figura 18: Curva obtida através do método de DTA para argila bentongel industrial....	37
Figura 19: Medidas das viscosidades aparente e plástica para amostras de argila + água + álcool.....	38
Figura 20: DRX da argila organofílica bentongel 3,16% TA50.....	40

Figura 21: DRX da argila organofilica bentongel 4,16% TA50.....	41
Figura 22: DRX da argila organofilica bentongel 5,16% TA50.....	42
Figura 23: DRX da argila organofilica bentongel 6,16% TA50.....	43
Figura 24: DRX da argila organofilica bentongel 7,16% TA50.....	44
Figura 25: DRX da argila organofilica bentongel 3,16% WB.....	46
Figura 26: DRX da argila organofilica bentongel 4,16% WB.....	47
Figura 27: DRX da argila organofilica bentongel 5,16% WB.....	48
Figura 28: DRX da argila organofilica bentongel 6,16% WB.....	49
Figura 29: DRX da argila organofilica bentongel 7,16% WB.....	50
Figura 30 (a): Fluorescência de raios X para amostra 3,16% WB.....	53
Figura 30 (b): Fluorescência de raios X para amostra 4,16% WB.....	53
Figura 30 (c): Fluorescência de raios X para amostra 5,16% WB.....	54
Figura 30 (d): Fluorescência de raios X para amostra 6,16% WB.....	54
Figura 30 (e): Fluorescência de raios X para amostra 7,16% WB.....	54
Figura 31(a): Fluorescência de raios X para amostra 3,16% TA50.....	56
Figura 31 (b): Fluorescência de raios X para amostra 4,16% TA50.....	56
Figura 31 (c): Fluorescência de raios X para amostra 5,16% TA50.....	56
Figura 31 (d): Fluorescência de raios X para amostra 6,16% TA50.....	56
Figura 31 (e): Fluorescência de raios X para amostra 7,16% TA50.....	57
Figura 32: Teste de Inchamento de Foster. Bentongel 3,16% TA50.....	58
Figura 33: Teste de Inchamento de Foster. Bentongel 4,16% TA50.....	59
Figura 34: Teste de Inchamento de Foster. Bentongel 5,16% TA50.....	59

Figura 35: Teste de Inchamento de Foster. Bentongel 6,16% TA50.....	60
Figura 36: Teste de Inchamento de Foster. Bentongel 7,16% TA50.....	60
Figura 37: Teste de Inchamento de Foster. Bentongel 3,16% WB.....	62
Figura 38: Teste de Inchamento de Foster. Bentongel 4,16% WB.....	62
Figura 39: Teste de Inchamento de Foster. Bentongel 5,16% WB.....	63
Figura 40: Teste de Inchamento de Foster. Bentongel 6,16% WB.....	64
Figura 41: Teste de Inchamento de Foster. Bentongel 7,16% WB.....	64
Figura 42: Viscosidade para tensoativo TA50 + 3,16% de argila.....	66
Figura 43: Viscosidade para tensoativo TA50 + 4,16% de argila.....	67
Figura 44: Viscosidade para tensoativo TA50 + 5,16% de argila.....	67
Figura 45: Viscosidade para tensoativo TA50 + 6,16% de argila.....	68
Figura 46: Viscosidade para tensoativo TA50 + 7,16% de argila.....	69
Figura 47: Viscosidade para tensoativo Praepagem WB + 3,16% de argila.....	70
Figura 48: Viscosidade para tensoativo Praepagem WB + 4,16% de argila.....	71
Figura 49: Viscosidade para tensoativo Praepagem WB + 5,16% de argila.....	72
Figura 50: Viscosidade para tensoativo Praepagem WB + 6,16% de argila.....	73
Figura 51: Viscosidade para tensoativo Praepagem WB + 7,16% de argila.....	73

## INDICE DE SÍMBOLOS

Å – Angstrom ( $10^{-10}$  m)

AG – Análise Granulométrica por difração de laser

ATD – Análise Térmica Diferencial

CPS – Contagem por segundo

CTC – Capacidade de Troca de Cátions

$d_{001}$  – Distância interplanar basal referente ao primeiro plano de difração

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX – Difração de Raios X

TG – Análise Termogravimétrica

VA – Viscosidade Aparente

VP – Viscosidade Plástica

## CAPÍTULO 1

### 1. INTRODUÇÃO

Defini-se argilas bentoníticas como sendo uma argila constituída essencialmente de argilominerais do grupo das esmectitas, especialmente a montmorilonita.<sup>1</sup>

A argila é uma das substâncias naturais mais importantes em utilização nas indústrias, tendo uma variedade de produtos que se faz com ela e com a ajuda dela. Possuindo vasto campo de aplicação, desde o barro bruto impuro até as mais finas qualidades fornecidas pelas usinas de beneficiamento, com pureza garantida por análises químicas, exames físicos e controle eletrônico. Dessa forma, as argilas utilizadas nas indústrias são de grande valor econômico.<sup>2</sup>

Não sendo as argilas bentoníticas naturalmente organofílicas estas podem ser modificadas através de tratamentos específicos com tensoativos (iônicos ou não-iônicos) e serem transformadas em argilas organofílicas.<sup>3</sup> O mecanismo mais estudado no tratamento de organofilização consiste na adição de tensoativos iônicos, principalmente os sais quaternários de amônio. O sal é adicionado a uma dispersão aquosa de bentonita sódica altamente delaminada, facilitando a introdução de compostos orgânicos entre as lamelas.<sup>1</sup>

“O mecanismo de adsorção dos tensoativos não-iônicos na superfície da argila é diferente do método apresentado para tensoativos iônicos. Devido à ausência de grupos funcionais iônicos nos tensoativos não-iônicos, pontes de hidrogênio podem ser consideradas as principais forças motriz para adsorção destes tensoativos. Em alguns casos, argilas organofílicas obtidas por tensoativos não-iônicos são mais estáveis quimicamente que argilas organofílicas obtidas utilizando tensoativos catiônicos. Sua composição é tal que eles podem ser transformados em novos materiais que possuam as vantagens de ambos os materiais orgânicos, como a transparência, flexibilidade e boa moldabilidade, e materiais inorgânicos, tais como alta resistência a estabilidade térmica e resistência química.”<sup>4</sup>

As argilas organofílicas são muito utilizadas em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Os fluidos são misturas de componentes, onde uma parte é sólida constituída pela argila organofilizada e uma parte líquida, constituída por uma dispersão. Uma das características básicas dos fluidos de perfuração é minimizar alterações físicas e químicas das formações a serem perfuradas.<sup>5</sup>

Atualmente existem estudos sobre a utilização de argilas organofílicas em fluidos de perfuração de poços de petróleo base óleo em vários locais do país como também do mundo.<sup>6,7</sup> Além de estudos reológicos e caracterização dos componentes empregados na preparação das dispersões entre argila/tensoativo.<sup>3,8,9</sup>

Existem vários trabalhos que buscam estudar o processo de obtenção das dispersões e organofilização das argilas, levando em consideração algumas variáveis de processo, tais como, velocidade de agitação, tempo e temperatura de cura, além da análise da influência do tipo de argila, tensoativo e da presença e ausência de defloculante sódico.<sup>4,10,11</sup>

Propõe-se neste presente trabalho um novo estudo das variáveis em questão, dispersão através de rota alcoólica e influência dos teores de argila/tensoativo na viscosidade da fase dispersiva, buscando suprir uma carência literária no que diz respeito as condições ideais de dispersabilidade de argilas para organofilização.

Os resultados obtidos também servirão de subsídio para modificação pela Petrobrás da atual normalização existente que se refere somente ao óleo diesel marítimo. Tem-se também desenvolvido uma tecnologia nacional para obtenção de argilas organofílicas através de tensoativos iônicos e não iônicos, o que possibilitará suas produções por empresas locais com grandes repercussões sociais.

Desta forma, o objetivo principal do trabalho é estudar a influência da adição de álcool etílico hidratado na fase de dispersão da argila, que busca aumentar a distância interplanar basal das camadas da argila,<sup>12</sup> influência dos teores de argila e tensoativo na reologia de fluidos de perfuração não aquosos.

## **1.1 OBJETIVO GERAL**

Verificar a influência da rota alcoólica no desenvolvimento e utilização de argilas organofílicas a partir da adição de tensoativos iônicos e não iônicos, variando seus teores de concentração, para fins de aplicação e estudos reológicos em fluidos de perfuração não aquosos, onde o agente dispersante utilizado será o óleo diesel.

## **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

Com intuito de atingir o objetivo geral desse trabalho faz-se necessário estabelecer os seguintes objetivos específicos:

- 1) Caracterizar física e mineralogicamente a argila estudada;
- 2) Estudar o processo de dispersão via rota alcoólica, relacionando a viscosidade com a qualidade da organofilização;
- 3) Avaliar a influência da rota alcoólica no processo de organofilização através da análise de difração de raios X;
- 4) Verificar a influência do teor de argila, na reologia (VA) de fluidos de perfuração não aquosos.
- 5) Verificar a influência do teor e tipo de tensoativos, na reologia (VA) de fluidos de perfuração não aquosos.

## CAPITULO 2

### 2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 ARGILAS BENTONITICAS

O nome bentonita foi aplicado pela primeira vez em 1898 em uma argila plástica coloidal encontrada no Fort Benton em Wyoming (EUA), de onde veio a origem do seu nome.<sup>3</sup> No ano de 1897, Knight citou que desde de 1888 William Taylor comercializava argilas com uma propriedade específica de aumentar enumeras vezes o seu volume inicial em meio aquoso e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações muito baixas em torno de aproximadamente 2%. Em meio a essa descoberta foi proposta a denominação a esta argila de “taylorite”, sendo sugerida posteriormente de “bentonita”, uma vez que a primeira denominação já era utilizada.<sup>13</sup>

Pode-se definir bentonita como sendo uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas especialmente a montmorilonita, não importando qual seja a origem geológica, sendo formada pela desvitrificação e subsequente alteração química de tufos ou cinzas vulcânicas.<sup>3</sup> Pode-se dizer que qualquer argila de origem vulcânica contendo montmorilonita faz referência a bentonita.<sup>14</sup>

Atualmente a definição mais aceita de bentonita é: uma argila composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, possuindo propriedades que as permitam ter usos tecnológicos análogos as bentonitas tradicionais ou, mais precisamente que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade.<sup>15</sup>

Essas argilas do grupo das esmectitas possuem estrutura do tipo 2:1, onde são constituídas por duas folhas de silicatos ( $\text{SiO}_2$ ) tetraédricas, com uma folha central octaédrica de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), unidas entre si por oxigênios comuns às folhas, como mostra a Figura 1.<sup>1</sup>

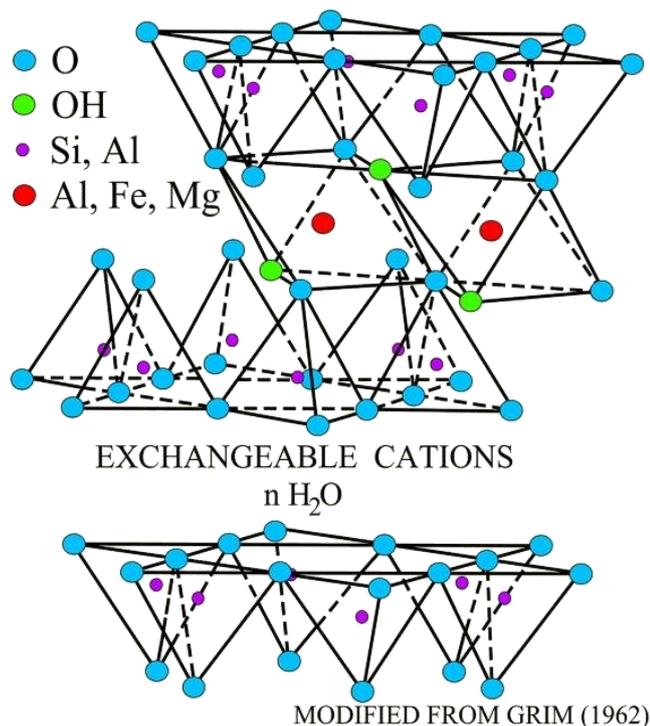


Figura 1 - Estrutura esquemática das argilas esmectíticas.<sup>16</sup>

Pode-se classificar as bentonitas segundo seus cátions trocáveis em, homocatiônicas, quando a predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio, sendo chamadas de bentonitas sódicas ou cálcicas, ou podem ser classificadas também em policatiônicas, quando não há predominância de um único tipo de cátion trocável, como sódio, cálcio, magnésio, potássio entre outros que podem estar presentes nesse tipo de bentonita em teores equivalentes.<sup>11,12</sup>

As principais jazidas de bentonita em operação no Brasil estão localizadas no município de Boa Vista, estado da Paraíba, existindo depósitos de bentonitas no município de Vitória da Conquista-BA, com possibilidade de aproveitamento econômico. As bentonitas de Boa Vista são essencialmente cálcicas e para serem utilizadas, em escala industrial precisam ser ativadas com carbonato de sódio (barrilha), tornando-as bentonitas sódicas.<sup>17</sup>

No ano de 2011, o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), estabeleceu que as reservas de bentonita nacionais foram estimadas em  $32.095 \times 10^3$  toneladas, com as seguintes participações: Paraná concentra 49,7% do total, o estado de São Paulo com 27,7%, Paraíba (11,6%), Bahia (9,3%) e o Rio Grande do Sul (2,2%).<sup>18</sup>

A produção mundial de bentonita em 2011 aumentou cerca de 6,5% em relação a 2010. A produção bruta teve a seguinte distribuição geográfica: Paraíba (80,21%), a Bahia (15,37%), São Paulo (4,17%) e Paraná (0,25%). Esse aumento sofreu influência, especialmente, pelo aumento de produção dos Estados Unidos (EUA) e da Turquia, principais produtores mundiais de bentonita.<sup>18</sup>

A bentonita que ocorre na Paraíba é encontrada numa variedade de cores as quais levou a denominação dos tipos conhecidos localmente como Chocolate, Bofe e Verde Lodo. Normalmente ocorre interstratificação entre os membros da família das esmectitas e outros filossilicatos, tais como illita, clorita e caulinita.<sup>15</sup>

Argilas são muito utilizadas pela indústria, estas após extração, beneficiamento e processamento industrial, são empregadas como matéria-prima nas indústrias de processamento. O Brasil produz todos os tipos de argilas industriais, para o consumo dos seus 150 milhões de habitantes, ainda exportando parte de sua produção, principalmente de caulim para produção de papel.<sup>8</sup>

## **2.2 BENTONITAS QUE INCHAM E QUE NÃO INCHAM EM PRESENÇA DE ÁGUA**

As argilas com propriedades de adsorção são frequentemente usadas em diferentes processos industriais e tecnológicos. Para uso industrial existem dois tipos de argilas bentoníticas: as que não incham em presença de água, que são geralmente policatiônicas ou predominantemente cálcicas e as que incham em presença de água, nas quais o sódio é o cátion interlamelar principal.<sup>19</sup>

As argilas bentoníticas que incham em presença de água, quando expostas a umidade atmosférica adsorvem água apenas a quantidade correspondente a uma camada monomolecular de água em torno de cada partícula da amostra. Em meio aquoso, essas argilas adsorvem continuamente as moléculas de água até a formação de várias camadas de água, inchando e aumentando seu volume, a menos que fiquem confinadas num espaço limitado ou que a quantidade de água disponível seja limitada. Essa contínua adsorção de água irá promover um desfolhamento das partículas

proporcionando a essas argilas esmectíticas que incham em água, seus usos tecnológicos exclusivos típicos.<sup>20</sup>

As argilas bentoníticas que não incham em presença de água não possuem o sódio como principal cátion interlamelar. Essas argilas são preponderantemente cálcicas, quando expostas a umidade atmosférica adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares; em meio aquoso, a adsorção de mais camadas de moléculas de água não ocorrerá; portanto não se dá o desfolhamento acentuado das partículas, assim estas precipitarão rapidamente em dispersões aquosas.<sup>20</sup>

### 2.3 TENSOATIVOS IÔNICOS E NÃO IÔNICOS

As modificações na superfície das argilas minerais têm recebido bastante atenção por permitir a criação de novos materiais e novas aplicações. O principal foco de modificação da superfície das argilas está na ciência dos materiais, no processo de organofilização.<sup>10</sup>

Várias rotas podem ser utilizadas para modificar as argilas tais como adsorção, troca iônica com cátions orgânicos e inorgânicos, ligação de ânions inorgânicos e orgânicos (principalmente nas extremidades da cadeia), entre outros.<sup>10</sup>

De uma maneira geral, os tensoativos são substâncias que são fortemente adsorvidos por uma superfície ou interface, devido a suas estruturas moleculares, atuando como um agente modificador da tensão superficial.<sup>21</sup> Os tensoativos podem ser classificados em: iônico, não iônico e anfóteros.

Os tensoativos iônicos são constituídos geralmente por moléculas de cadeia longa, as quais, possuem uma parte apolar conhecida como parte “hidrofóbica” e uma parte polar conhecida como parte “hidrofílica”. Estes tensoativos podem apresentar um ou mais grupos de hidrocarboneto de cadeia longa que estão diretamente ligados ao átomo central de nitrogênio.<sup>11</sup>

Os tensoativos iônicos podem ser sorvidos em excesso através da capacidade de troca catiônica com a argila, intercalando os pares de íons, isto dependendo do comprimento da cadeia alquil e do pH em que se encontra o meio.<sup>21,22</sup>

Conforme autores o sal quaternário de amônio é um surfactante catiônico, é muito usado como componente orgânico no preparo da argila organofílica. A técnica consiste na troca de cátions interlamelares da argila mineral por cátions quaternários de amônio em solução aquosa.<sup>10,21</sup>

A Figura 2 mostra a fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, onde representa o estado final na aquilação do nitrogênio da amina, onde os quatro grupos orgânicos estão ligados covalentemente ao átomo central de nitrogênio, onde a carga positiva desse átomo é neutralizada por um ânion, em geral um halogênio.

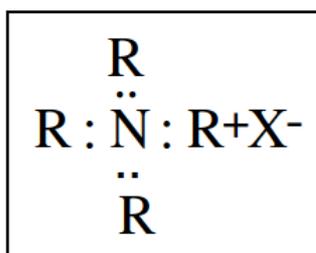


Figura 2: Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, R= radical orgânico, X= halogênio.<sup>10</sup>

Assim como os tensoativos iônicos, os tensoativos não iônicos também possuem uma longa cadeia de hidrocarbonetos, com terminais específicos planejados de forma a interagir com o meio ou com a superfície de forma adequada.<sup>2</sup>

Pode-se dizer que a interação entre o tensoativo não iônico e a argila se dá por adsorção, este se dá por um processo físico, que ocorre através de ligação de hidrogênio e/ou força de atração de Van der Waals, na superfície da argila.<sup>2</sup> Com isso, se pode demonstrar que os tensoativos não iônicos possuem uma maior capacidade de serem sorvidos em relação aos tensoativos iônicos, além de serem considerados quimicamente mais estáveis.<sup>2</sup> Deste modo, as propriedades de sorção das argilas são melhoradas com as modificações da sua superfície.<sup>14</sup>

Os tensoativos não iônicos geralmente são os etoxilatos de álcool linear, com baixa toxicidade e potencial de biodegradação. São frequentemente usados como detergentes domésticos e são também utilizados em recuperação de solos contaminados.<sup>10</sup> Estes possuem uma melhor estabilidade térmica em relação aos

tensoativos iônicos, com isso os organofilizados de tensoativos não iônicos são mais adequados em perfurações em maior profundidade.<sup>2</sup>

Estudos mostram que a argila bentonítica, é termicamente estável a temperaturas de até centenas de graus Celsius, enquanto os agentes tensoativos utilizados na organofilização podem começar a sofrer degradação em temperaturas inferiores as típicas temperaturas de processamento por fusão.<sup>23</sup>

As argilas modificadas são usadas na tecnologia da área de fundição e moldagem, pintura e lamas de perfuração. Na área da ciência ambiental como sorbatos para compostos orgânicos tóxicos.<sup>21</sup>

## 2.4 ARGILAS ORGANOFÍLICAS

As argilas bentoníticas não são naturalmente organofílicas, estas podem ser modificadas através de tratamento com adição de tensoativos e serem transformadas em argilas organofílicas.<sup>3</sup> Esta modificação ocorre através da intercalação de cátions orgânicos na superfície intercalar, assim tornando-as organofílicas. Após esta modificação as cargas negativas da superfície das argilas são neutralizadas.<sup>24</sup>

Em relação ao uso das argilas, as mais utilizadas para organofilização são as do grupo das esmectitas, essencialmente as montmorilonitas (ou bentonitas), devido às pequenas dimensões dos seus cristais e a elevada capacidade de troca catiônica, o que faz com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e completa.<sup>3</sup>

Os compostos orgânicos mais utilizados na preparação de argilas organofílicas são tensoativos iônicos (sais quaternários de amônio) e os tensoativos não- iônicos (amina etoxilada).

A inclusão de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos  $d_{001}$  da argila, e muda a natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica. A síntese de argilas organofílicas é geralmente realizada por duas técnicas principais: troca de cátions e íon-dípolo.

A síntese bentonitas organofílicas ou montmorilonitas propriamente ditas, é geralmente realizada com a técnica de troca de íons. Nesta técnica é feita a modificação superficial da argila com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila, geralmente  $\text{Na}^+$  que é mais facilmente trocável por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa. A quantidade de intercalante ligado à superfície das plaquetas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila. Essa técnica vem sendo utilizada por cinco décadas.<sup>10</sup>

Em relação a técnica da troca de íons, esta consiste em dispersar a argila em água aquecida, adicionar o sal quaternário de amônio previamente dissolvido e manter uma agitação constante por um período de tempo determinado, lavar para a retirada do excesso de sal, filtrar, secar e desagregar o material obtido. As condições para o processamento encontradas na literatura são muito variadas, tais como concentração do sal, tempo de agitação e temperatura.<sup>10</sup>

“Diversos fatores podem influenciar este processo de troca, sendo destaque a reologia das dispersões argilosas, e o tempo e a temperatura de cura das argilas já organofilizadas. A reologia tem influência no grau de intercalação visto que altas viscosidades são prejudiciais neste processo e tempo e temperatura de cura das argilas já organofilizadas influenciam na cinética da troca catiônica”.<sup>3</sup>

Outra técnica utilizada na organofilização das argilas é a intercalação íon-dipolo (adsorção), a qual consiste na fixação de moléculas orgânicas com grupos polares aos cátions interlamelares (trocáveis), onde o pólo negativo interage com as cargas positivas dos cátions, formando estruturas com regiões rígidas em torno de cada cátion, ou seja, “estruturas auto-reunidas”, em um processo que geralmente não se utiliza água ou outro solvente.<sup>25</sup>

A adsorção de moléculas polares pode ocorrer também por formação de ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio das camadas de silicato. A intercalação no estado sólido mostra como vantagem ser um processo ambientalmente correto, sendo um processo mais fácil e industrialmente mais adequado. Essa técnica é muito utilizada em determinação de composição mineral em solos.<sup>2,25</sup>

Quanto ao campo de aplicação, as argilas organofílicas atuam principalmente em áreas tecnológicas, sendo usadas como componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, nas indústrias de fundição de metais, aditivos reológicos de lubrificantes, tintas, adesivos, cosméticos e devido esta afinidade por compostos orgânicos, são largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos perigosos, resíduos industriais e contaminantes sólidos. Também podendo ser utilizadas no tratamento de águas contaminadas e tratamento de efluentes. Atualmente vem sendo pesquisadas e começam a ser utilizadas na obtenção de nanocompósitos polímero/argila.<sup>10,26</sup>

De maneira tradicional, está retrata na Figura 3 o esquema do procedimento de obtenção da argila organofílica, partindo-se da argila bentonita policatiônica, a qual é submetida a procedimento de troca catiônica por sódio.<sup>26</sup>

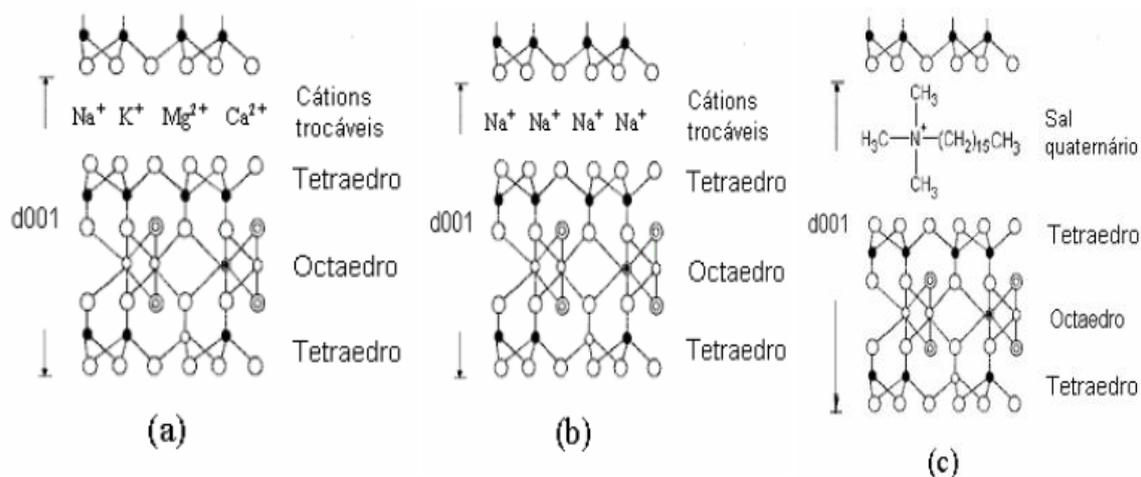


Figura 3: Esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas. (a) Esquema de estrutura de argila policatiônica; (b) esquema de estrutura de argila moncatiônica; e (c) esquema de argila organofílica. Fonte: K. R. O. Pereira ET al [27]

Foi proposto um processo de obtenção de filossilicatos organofílicos utilizando tensoativos não-iônicos, catiônicos ou suas misturas como agentes organofilizantes e com ajuste de pH da dispersão para uma faixa entre 5 e 9, não sendo necessária a etapa de ativação com carbonatos de metais alcalinos e alcalinos-terrosos. Como resultado desse processo, os produtos podem ser utilizados em sistemas orgânicos passíveis de interações, desde as tradicionais físico-químicas, até as interações nanométricas ou micrométricas.<sup>47</sup>

## 2.5 ROTA ALCOÓLICA

Com o intuito de aprofundar o estudo da rota alcoólica proposto neste trabalho, faz-se necessário um estudo prévio, entretanto, foi constatada a existência de uma carência literária sobre o assunto, tendo em vista que se trata de um trabalho inovador. Estudos prévios feitos por Valenzuela constataram um aumento da distância interplanar basal com o uso do álcool etílico.

Pode-se dizer que alcoóis como também etileno glicol e glicerina, são utilizados na identificação das argilas esmectíticas, tendo em vista que ao se intercalar entre as camadas 2:1 do argilomineral, provocam o aumento da distância basal, passando de valores entre 14 -15Å para valores em torno de 17Å.<sup>12</sup>

O uso do álcool etílico em suspensões cerâmicas tem o intuito de mudar o caráter da suspensão de Newtoniano para Não-Newtoniano. De início a adição do álcool expande o espaço interlamelar da argila para posterior aumento da viscosidade do meio.<sup>44</sup>

A argila bentonítica quando associada a um álcool aromático vai promover uma reação de substituição eletrofílica aromática, esta podendo tomar vários caminhos dependendo da quantidade de anéis aromáticos presentes na molécula. A explicação para este comportamento se dá devido ao efeito indutivo causado pelo anel aromático e a diferença significativa de energia entre os intermediários da reação, favorecendo a formação de compostos assimétricos.<sup>28</sup>

Com o propósito de aumentar a viscosidade de uma suspensão cerâmica, com o acréscimo do álcool etílico a suspensão, identifica-se que com o aumento da quantidade de álcool acrescentado é proporcional a variação de viscosidades alcançadas.<sup>44</sup>

## 2.6 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Os fluidos de perfuração, de maneira geral, denominam-se como sistemas multifásicos, podendo conter água, material orgânico, sais dissolvidos e sólidos em suspensão em diversas proporções.<sup>29</sup>

Estes fluidos são indispensáveis durante as atividades de perfuração de um poço de petróleo, pois, desempenham uma série de funções essenciais, tais como: resfriar e lubrificar a broca e o tubo de perfuração evitando a corrosão; auxiliar a suspensão do cascalho gerado durante a perfuração; controlar as pressões das formações perfuradas; exercer pressão sobre as paredes do poço a fim de estabilizá-lo, evitando o desmoronamento e formação de uma torta de filtração que sele poros e outras aberturas nas formações penetradas pela lama.<sup>30</sup>

A proporção entre os componentes básicos e as interações entre eles provocam sensíveis modificações nas propriedades físico-químicas do fluido. Conseqüentemente, a composição é o principal fator a considerar no controle de suas propriedades, visando atender as exigências e condições das subsuperfícies.<sup>29</sup>

Várias espécies de sistemas de fluidos de perfuração são usadas, por exemplo, sistema de fluidos de perfuração base óleo, sistema de fluido de perfuração base água e sistema de fluido de perfuração base gás. Mais a maioria tem suas desvantagens, como uma série de poluentes ambientais, a não degradabilidade e dificuldade de postos de tratamentos, que traz a contradição entre a limpeza da perfuração e requisitos da operação de perfuração.<sup>31</sup>

O maior problema do campo de perfuração de óleo é o descarte em larga quantidade com perda do fluido de perfuração. Este descarte é provocado em sua maior parte por dificuldades enfrentadas com problemas ambientais no mundo por causa da perda de fluidos de perfuração, que são maquilados por minerais, argilas, materiais orgânicos, etc.<sup>32</sup>

Segundo o Monitoramento Ambiental em Atividades de Perfuração Exploratória Marítima (MAPEM), diz que existem estudos de campo para fornecer uma avaliação mais realista dos impactos oriundos do descarte de lama de perfuração e cascalhos. Os programas de monitoramentos em campo têm como objetivo determinar a distribuição e a persistência de lama e de cascalhos no fundo do mar, como também os impactos sobre a biota do fundo do mar.<sup>34</sup>

A Figura 4 trás a representação esquemática de uma perfuração de poço de petróleo.

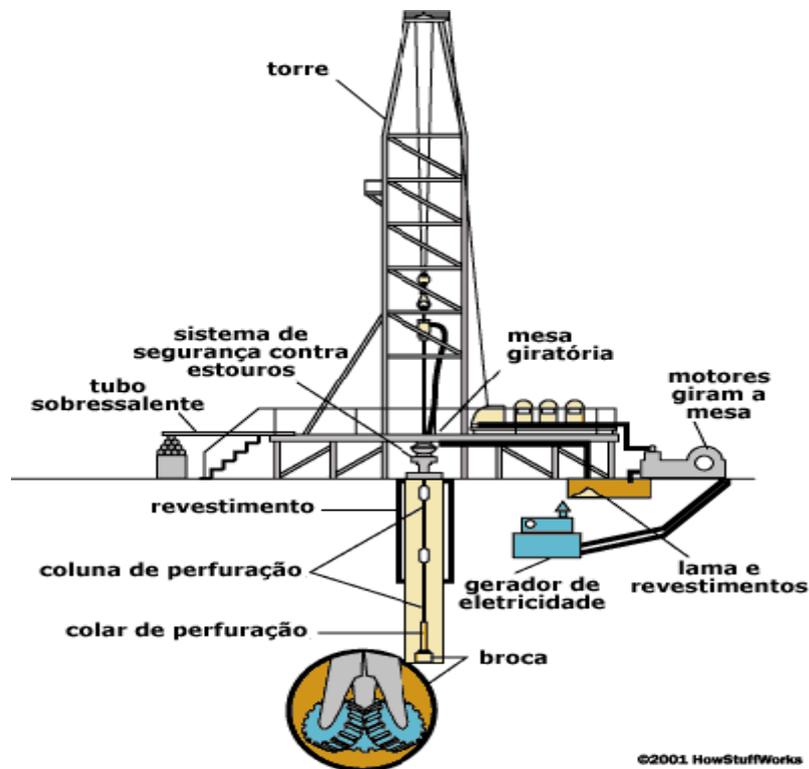


Figura 4: Representação de uma perfuração de um poço.<sup>33</sup>

### 2.6.1 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO NÃO AQUOSOS

Foi determinado que os fluidos não aquosos são compostos por uma emulsão na qual a fase continua é um líquido não aquoso e solução saturada de Cloreto de sódio e como fase sólida a argila organofílica. Os fluidos não aquosos abrangem todos os líquidos que não são a base de água e de baixa solubilidade em água.<sup>11</sup>

Os fluidos base óleo foram, por muito tempo, utilizados largamente em função da sua elevada eficiência como inibidor, pois os mesmos funcionam como membranas semipermeáveis ideais quando em contato com os folhelhos, além de terem um custo baixo quando comparados com os fluidos base água.<sup>11</sup>

Quanto aos problemas em relação ao uso dos fluidos base óleo Ferreira (2009) afirma que é o seu descarte nos mares, pois seus compostos, por serem ricos em diesel e óleos minerais, não são biodegradáveis e tendiam a persistir por muitos anos nos meios marinhos”.<sup>11</sup>

Afirma-se que os cascalhos cobertos por óleo e lama de perfuração são a maior fonte de poluição das operações de perfuração.<sup>35</sup>

Esses resíduos podem permanecer durante muitos anos nos sedimentos e têm processo lento de degradação. Daí advém seus efeitos negativos sobre o meio ambiente marinho, entre eles o aumento da turbidez da água, o soterramento do leito submarino, contaminação química da água e mudanças na qualidade dos sedimentos .<sup>34,35</sup>

Os principais impactos desses fluidos ocorrem num raio de 500 metros da plataforma, são: o recobrimento do assoalho oceânico, a alteração da granulometria dos sedimentos adjacentes ao poço e efeitos diretos sobre organismos bentônicos, pelágicos, como alterações comportamentais, perda de habitat ou mesmo soterramento.<sup>34,35</sup>

Além dos impactos produzidos pelo descarte de fluidos e cascalho, existem aqueles potenciais referentes aos derramamentos ou vazamentos de petróleo nesta fase, relacionados, em grande parte, à ocorrência de blowouts acidentais, eventos caracterizados como perda de controle do poço, decorrentes de perfuração em zonas de alta pressão em locais específicos dos reservatórios.<sup>35</sup>

Estudos de campos após as descargas de perfuração indicam que a recuperação e a recolonização da zona de transição inicia no prazo de 1 a 2 anos, acompanhada pela degradação de hidrocarbonetos.<sup>35</sup>

As principais características dos fluidos à base de óleo são:<sup>7</sup>

- Grau de inibição elevado em relação às rochas ativas;
- Baixíssima taxa de corrosão;
- Propriedades controláveis acima de 176,66°C até 260°C;
- Grau de lubricidade elevado;
- Amplo intervalo de sais inorgânicos.

## 2.7 ESTUDOS REOLÓGICOS

A reologia é a ciência que estuda a deformação e fluxo da matéria.<sup>29</sup>

O comportamento de fluxo de um fluido é definido pelos seus parâmetros reológicos, que influenciarão diretamente no cálculo de perdas de carga na tubulação e velocidade de transporte dos cascalhos. Com as medidas reológicas do fluido, é possível determinar como o fluido escoará sob variadas condições de temperatura, pressão e taxa de cisalhamento.<sup>29</sup>

Os parâmetros reológicas avaliados são a viscosidade aparente e a viscosidade plástica. A viscosidade aparente é a viscosidade do fluido quando medida a uma determinada taxa de cisalhamento, que, é o caso dos fluidos de perfuração. A viscosidade plástica é a medida da resistência interna exercida por um fluido para fluir, resultando da interação dos sólidos presentes em um fluido de perfuração. Ela tem um efeito mecânico, indicativo de número, tipo e tamanho das partículas sólidas. Quando o teor de sólidos aumenta, a fricção entre as partículas aumenta.<sup>29</sup>

Analisando a literatura, existe uma variedade de modelos reológicos que refletem as diferenças fundamentais entre os tipos de fluxos. Diz-se que “um fluido viscoso está relacionado com a estrutura e a taxa de cisalhamento do material”.<sup>36</sup>

Fundamentalmente, os fluidos se classificam, de modo abrangente, em *Newtonianos* e *não-Newtonianos*.

Um fluido é considerado *Newtoniano* quando “a viscosidade só é influenciada pela temperatura e pressão”.<sup>37</sup> O único parâmetro reológico de um fluido *Newtoniano*, é que a sua viscosidade é única e absoluta, pois a razão entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento é constante. Matematicamente,<sup>36</sup>

$$\tau = \mu \gamma$$

onde:

$\tau$  = tensão de cisalhamento (Pa)

$\mu$  = viscosidade (Pa.s)

$\gamma$  = taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ )

A relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão cisalhante não constante, como sendo a denominação de um fluido *não-Newtoniano*. A viscosidade desses fluidos não é única e varia com a magnitude da taxa de cisalhamento.<sup>37</sup> Relacionando matematicamente,<sup>36, 37</sup>

$$\mu_a = \tau/\gamma$$

Conforme autores, o fenômeno de tixotropia foi originalmente definido por Freundlich, em 1935, como uma transformação isotérmica reversível de um sol coloidal para um gel.<sup>37</sup>

Num fluido tixotrópico, as dispersões aquosas da bentonita, aumentam a tensão cisalhante quando são deixadas em repouso, dando lugar à formação de um gel. Porém, elas recuperam a sua fluidez, retornando ao estado sol, quando sob condições dinâmicas, caracterizando a tixotropia como um fenômeno isotérmico e reversível.<sup>37</sup> Este fenômeno está retratado na Figura 5.

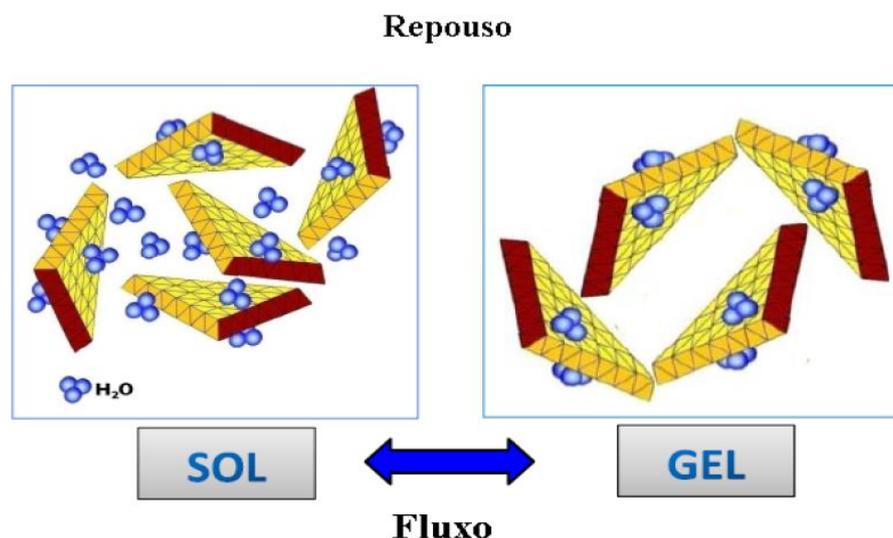


Figura 5: Representação esquemática do fenômeno da Tixotropia.

Fonte: Melo, 2008.<sup>38</sup>

Estas propriedades permitem analisar a qualidade da argila, durante a operação de perfuração, conhecer as formações geológicas que estão sendo perfuradas e indicar

tratamentos comumente necessários ao fluido em virtude da incorporação de sólidos provenientes dos detritos gerados pela broca.<sup>9</sup>

Em relação as forças que influem na viscosidade do fluido diz-se que nos líquidos, a transferência de quantidade de movimento devido à atividade molecular é pequena em comparação com a força de coesão entre as moléculas, e, por isso, a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e a viscosidade ( $\mu$ ) dependem principalmente da ordem de grandeza destas forças de coesão que tendem a manter as moléculas adjacentes em uma posição fixa e a resistir ao movimento. Como estas forças diminuem rapidamente com o aumento da temperatura, a viscosidade dos líquidos também diminuirá com o aumento da temperatura.<sup>29</sup>

Em resumo do que foi exposto nesta revisão bibliográfica, foram discutidos aspectos gerais das argilas bentoníticas como sua origem, abundância, estrutura, propriedades e aplicações. Por possuírem uma granulometria fina e elevada área específica, estas podem sofrer substituições isomórficas e se expandir em água, assim as tornando argilas propícias para o processo de organofilização. Neste processo o uso do álcool pode ser empregado na identificação da argila como também para se intercalar entre as camadas do argilomineral, provocando ainda mais o aumento da distância interplanar basal. Quando adequadamente tratadas com sais quaternários de amônio formam argilas do tipo organofilicas, que são hidrofóbicas e tem grande afinidade com materiais orgânicos, tendo grande uso em fluidos de perfuração não aquosos, que são mais eficientes em perfurações marítimas do que os fluidos aquosos.

## CAPITULO 3

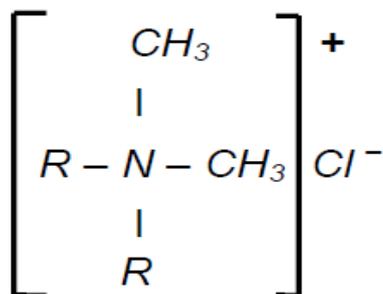
### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos que foram utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa. Foi utilizada uma amostra de bentonita industrial, denominada bentongel. Os compostos orgânicos utilizados no processo de organofilização foram o Praepagem WB e a Amina Etoxilada de grau 5 TA50. O meio líquido orgânico dispersante foi o óleo diesel comercial. Os métodos de análise são descritos de maneira sucinta.

#### 3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa foram:

- ARGILA BENTONGEL: argila bentonítica empregada nesse trabalho, cujo fabricante é BENTONISA, proveniente do município de Boa Vista-PB.
- Como agente dispersante utilizou-se o óleo diesel comercial, adquirido pela distribuidora BR.
- Álcool Etílico Absoluto, F. MAIA indústria e comércio Ltda.
- Cloreto de sódio P.A, reagente analítico P.M. 58,44 CAS: 7647-14-5, FMaia.
- Ácido Clorídrico (HCl), densidade: 1,19g/ml e 37% (m/m) da VETEC.
- Tensoativo PRAEPAGEM WB de caráter iônico, com cerca de 86% de matéria ativa, caracterizado através da análise termogravimétrica, proveniente da Clariant S.A de São Paulo-SP, sua estrutura encontra-se ilustrada na Figura 6.



$$*R = C_{18}/C_{16}$$

Figura 6: Estrutura do sal quaternário de amônio Praepagem WB.

- Tensoativo AMINA ETOXÍLADA TA50 de caráter não-iônico, com 100% de matéria ativa, proveniente da Oxiteno de Mauá-SP, sua estrutura encontra-se ilustrada na Figura 7.

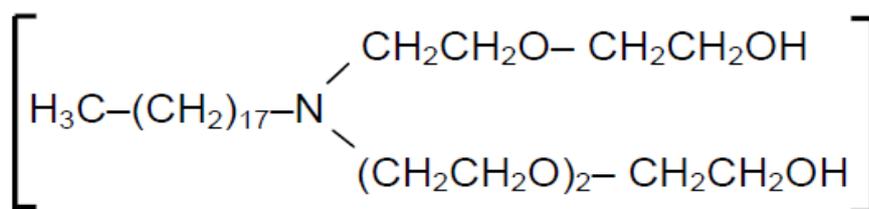


Figura 7: Estrutura do tensoativo não-iônico TA50.

### 3.2 MÉTODOS

#### FLUXOGRAMA DE EXECUSÃO

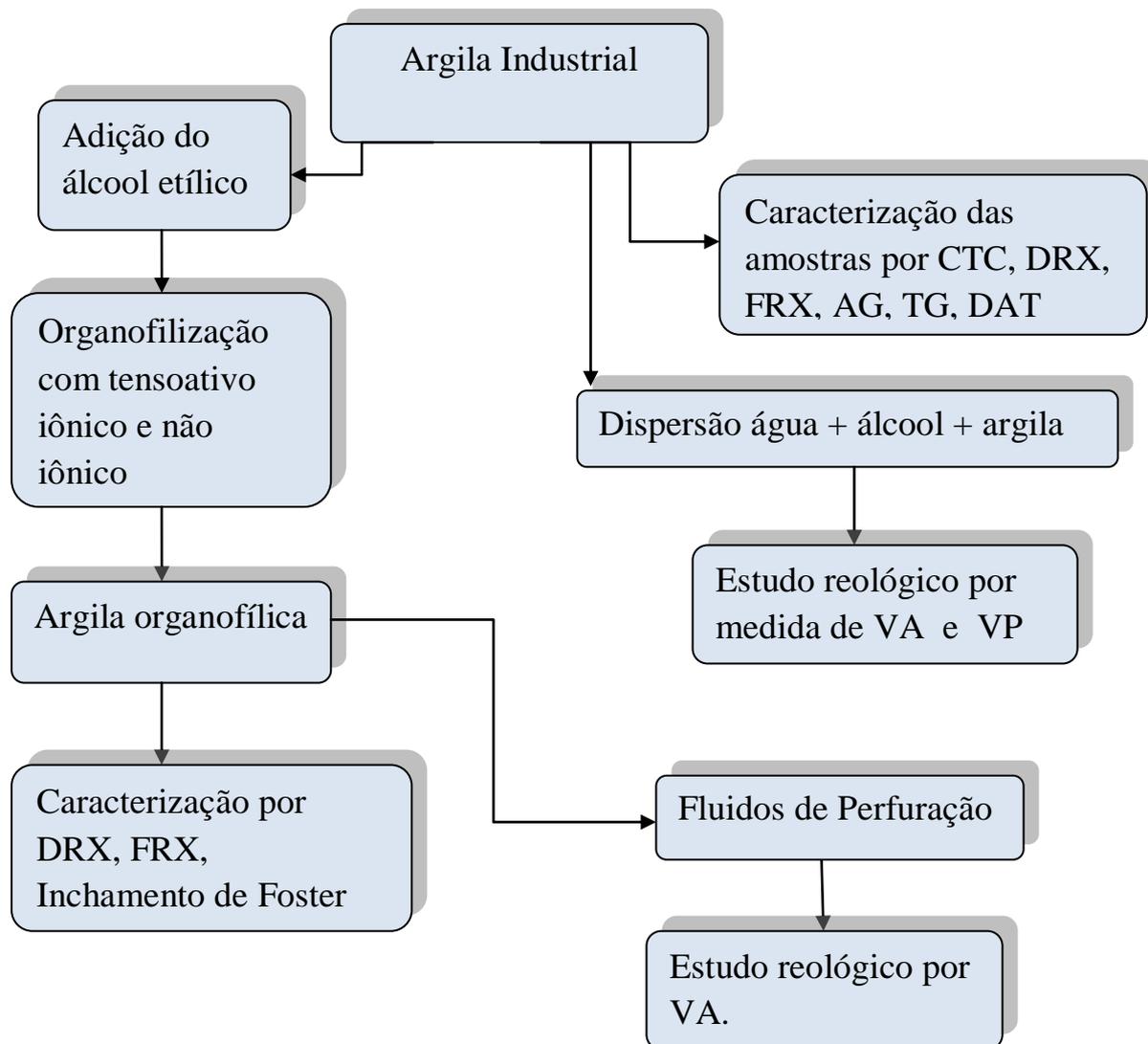


Figura 8: Fluxograma de atividades.

#### 3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As argilas bentoníticas industriais foram caracterizadas antes e depois da organofilização com os tensoativos iônicos e não- iônicos.

A caracterização das amostras de argilas bentoníticas estudadas nesta pesquisa foi efetuada 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 (EDX); difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD). As dispersões argila+água+álcool serão caracterizadas reologicamente através da medida das viscosidades aparente e plástica.

Após a organofilização as amostras foram caracterizadas por difração de raios X, fluorescência de raios X, e ensaios de inchamento de Foster.

Para determinar a viscosidade aparente dos fluidos preparados com as argilas organofilizadas e a fase dispersiva (óleo diesel), foram feitas leituras em um viscosímetro.

### **3.2.2 DETERMINAÇÃO DA CTC DA ARGILA BENTONGEL PELO MÉTODO DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO**

A capacidade de troca catiônica da argila bentongel foi determinada pelo método de adsorção do azul de metileno. Pesou-se 0,5g da argila bentongel e foi misturada com 300ml de água destilada em agitação. O pH da mistura foi controlada com a adição de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1N gota a gota obtendo-se uma suspensão de pH ~9,0 em agitação por 5 minutos para que ocorresse a homogeneização. Em seguida, adicionou-se a solução gota a gota de HCl 1N para baixar o pH da solução até 3,5. Neste pH supõe-se que todo o azul de metileno esteja na forma monomolecular e apresente os melhores resultados.

A suspensão foi titulada com a solução de azul de metileno (3,7g/l), sendo a mesma adicionada inicialmente em 2,0ml e agitada por 5 minutos, após os 5 minutos é retirada uma gota da solução em agitação e colocada em um papel de filtro Whatman n° 50. Esse procedimento deve prosseguir até que um leve círculo azul ao redor da gota formado pelas partículas de argila se forme.

Quando apareceu o anel azulado, agitou-se a suspensão por 15 minutos e gotejou-se 1 gota da suspensão no papel filtro, se o anel persistir, alcançou o ponto de viragem.

O cálculo da capacidade de troca catiônica (*CTC*) foi feito utilizando a equação (1). Onde *V* é o volume usado do azul metileno (ml) e *C* é a normalidade do azul.<sup>41</sup>

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

### 3.2.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA POR DIFRAÇÃO DE LASER

A caracterização da distribuição granulométrica foi realizada através de análise granulométrica por difração de laser.

Esta análise utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica através de difração de laser. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e o tamanho de partículas.<sup>11</sup>

Para realização deste ensaio de caracterização, a argila bentonítica foi passada em peneira ABNT n° 200 (0,074mm), e dispersa em 250mL de água destilada em agitador Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000 rpm por 10 min. Logo em seguida esta dispersão foi colocada em um equipamento CILAS 1064, em modo úmido, até atingir a concentração ideal que é de 150 unidades de difração/área de incidência.

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



Figura 9: Granulometro á laser CILAS 1064.

### 3.2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A composição mineralógica foi determinada por difração de raios X. As argilas bentoníticas e as argilas organofílicas obtidas foram prensadas manualmente em porta amostra de Al para análise de difração de raios X em um Difratorômetro de Raios X Siemens D-500. A radiação utilizada foi  $K\alpha$  do Cu, com comprimento de onda de  $1,5418 \text{ \AA}$ , filtro de níquel, e ainda o processo foi feito usando corrente de 30mA e 40kV de voltagem e ângulo de  $1,5^\circ$  até  $10^\circ$ . Para a argila bentonítica natural o ensaio procedeu com ângulo variando entre  $5^\circ$  até  $60^\circ$ , utilizando os mesmo parâmetros de filtro, comprimento de onda e corrente das amostras de argilas organofílicas.



Figura 10: Difratormetro de Raios X, D – 500.

### 3.2.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A Espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica de análise qualitativa e quantitativa da composição química de amostras. Tendo por finalidade analisar os elementos na forma de óxidos presentes na superfície das amostras. Consiste na exposição do material a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra.

As amostras, de argila bentonítica industrial e organofilizadas, foram passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm), a fim de homogeneizar as partículas a serem analisadas. Em seguida foram prensadas para formação das pastilhas e secas em estufa para posterior análise. A análise de fluorescência de raios X da amostra de argila bentonítica foi feita pelo método quali-quant, já a análise das organofilicas foi feita a partir do método quantitativo por curva de calibração, com calibração do carbono com as seguintes porcentagens 0%, 10%, 33%, 45%, 50% e 100%, para a determinação da

quantidade de carbono presente em cada amostra e sua composição química, em equipamento XRF 1800 da Shimadzu, com ângulo de  $31,9^\circ$ , 40kw e 95miliamperes. A geração dos raios X é feita por meio de um tubo com alvo de Rh.



Figura 11: Equipamento de fluorescência de Raios X, XRF 1800.

### **3.2.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL**

Para se determinar as faixas de temperatura que ocorrem as perdas de massa e as transformações endo e exotérmicas foram realizada análises termogravimétricas (TG) e termodiferencial (DTA). O aparelho utilizado para se obter as curvas termoanalíticas foi o DTG-60H Shimadzu, usando razão de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . A amostra da argila foi aquecida até  $1000^\circ\text{C}$  usando um cadinho de platina. Atmosfera de ar com vazão de  $30\text{ml}/\text{min}$ .



Figura12: Equipamento de Análise Termogravimetrica DTG- 60H.

### 3.2.7 INCHAMENTO DE FOSTER

Com o intuito de estabelecer a afinidade entre a argila e o agente dispersante foram realizados ensaios de inchamento de Foster.

Utilizando uma proveta de 100mL, foi adicionado 50ml do agente dispersante. Em seguida foi acrescentado lentamente 1g da argila organofilizada, para que a mesma fosse depositada no fundo do recipiente para proceder as leituras iniciais. Após 24h de repouso foi medida o inchamento “sem agitação”. Depois desse repouso foi realizado uma agitação mecânica e a mistura foi deixada novamente em repouso por mais 24h para a ocorrência da medida da leitura do inchamento “com agitação”.

Na Tabela 1 encontra-se as faixas de mililitros por gramas característicos de cada grau de inchamento de Foster.

Tabela 1: Considerações adotadas para o teste de inchamento de Foster.<sup>42</sup>

Inchamento	Faixa
Não-inchamento	Igual ou inferior a 2 mL/g
Baixo	Acima de 2 a 5 mL/g
Médio	Acima de 5 a 8 mL/g
Alto	Acima de 8 mL/g

Fonte: K. R. O. Pereira eT al [26]

### 3.3 PREPARAÇÃO DAS DISPERSÕES

Na preparação das dispersões foram utilizadas as argilas nas seguintes concentrações: 3,16%, 4,16%, 5,16%, 6,16% e 7,16%, em massa de argila bentonítica (estes teores estão modificados levando em consideração as normas da Petrobrás N- EP-1EP-00011-A<sup>39</sup>).

A Norma EP-1EP-00011-A (Petrobrás, 2011) diz que “viscosificantes para fluidos usados na exploração e produção de poços de petróleo e gás”, tem um padrão que determina as especificações e a metodologia de ensaio para a qualificação e aceitação de viscosificantes para fluidos usados na exploração e produção de poços de petróleo e gás.<sup>39</sup>

No preparo da dispersão, a massa pesada da argila é colocada em contato com água destilada a temperatura ambiente uma agitação de 1500rpm por 20 minutos, com posterior acréscimo de álcool etílico sob agitação continua por cerca de mais 20 minutos. Após esse tempo de agitação a dispersão é deixada em repouso para proceder a cura do material por 24h.

#### 3.3.1 PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO - TENSOATIVO IÔNICO

Com o propósito de padronizar a nomenclatura das amostras, está descrito cada amostra por uma numeração correspondente a porcentagem de massa utilizada para cada tensoativo, como mostrado na Tabela 3. Por exemplo, onde se tem a amostra de

número 1, ela corresponde a amostra com porcentagem em massa de 13,24% de carbono.

O processo de organofilização foi iniciado com a adição do tensoativo iônico Praepagem WB na dispersão pronta num teor que variou de 1,07CTC(33,36g); 1,29CTC(40,00g); 1,50CTC(46,63g); 1,72CTC(53,31g); 1,94CTC(60,00g) em massa de tensoativo/argila, seguida de agitação contínua por 20 minutos para posterior filtração a vácuo e lavagem da amostra com tempo de secagem de 24h a 66°C. Os valores obtidos através do cálculo da massa, CTC e miliequivalentes para o tensoativo Praepagem WB estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores das massas, miliequivalentes e CTC usados para o tensoativo iônico Praepagem WB.

<b>Massa da argila(g)</b>	<b>% Massa*</b>	<b>Quantidade (gramas)</b>	<b>Quantidade (meq)</b>	<b>CTC (CTC)</b>	<b>Nomenclatura da amostra</b>
<b>63,2</b>	<b>13,24</b>	<b>33,36</b>	<b>89,86</b>	<b>1,07</b>	<b>1</b>
<b>62,4</b>	<b>15,23</b>	<b>40,00</b>	<b>107,74</b>	<b>1,29</b>	<b>2</b>
<b>51,6</b>	<b>17,21</b>	<b>46,63</b>	<b>125,60</b>	<b>1,50</b>	<b>3</b>
<b>61,6</b>	<b>19,00</b>	<b>53,31</b>	<b>143,59</b>	<b>1,72</b>	<b>4</b>
<b>71,6</b>	<b>20,52</b>	<b>60,00</b>	<b>161,61</b>	<b>1,94</b>	<b>5</b>

\*% de carbono em relação a massa total da argila + tensoativo.

### **3.3.2 PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO - TENSOATIVO NÃO- IÔNICO**

Com a finalidade de padronizar a nomenclatura das amostras, está descrito cada amostra por uma numeração correspondente a porcentagem de massa utilizada para cada tensoativo, como mostrado na Tabela 4. Por exemplo, onde se tem a amostra de número 1, ela corresponde a amostra com porcentagem em massa de 13,74% de carbono.

O processo de organofilização por tensoativo não-iônico TA-50 se iniciou com a adição do tensoativo a fase dispersa em agitação, variando sua concentração em 25g, 30g, 35g, 40g e 45g em massa de tensoativo. Este tensoativo tem por característica deixar a mistura com caráter básico, sendo necessário o reajuste de seu pH para 7,0, através da adição de ácido clorídrico 1M, com intuito de torná-la neutra. A próxima etapa consistiu em filtrar e lavar a amostra de argila para posterior secagem por 24h a 66°C.

Tabela 3: Valores das massas, miliequivalentes e CTC usados para o tensoativo não iônico TA50.

<b>Massa da argila(g)</b>	<b>% Massa*</b>	<b>Quantidade (gramas)</b>	<b>Nomenclatura da amostra</b>
<b>63,20</b>	<b>13,74</b>	<b>25,00</b>	<b>1</b>
<b>62,40</b>	<b>15,80</b>	<b>30,00</b>	<b>2</b>
<b>51,80</b>	<b>17,86</b>	<b>35,00</b>	<b>3</b>
<b>61,60</b>	<b>19,24</b>	<b>40,00</b>	<b>4</b>
<b>71,60</b>	<b>21,29</b>	<b>45,00</b>	<b>5</b>

\*% de carbono em relação a massa total argila + tensoativo.

### **3.3.4 PREPARAÇÃO DOS FLUIDOS NÃO AQUOSOS**

Na preparação dos fluidos não aquosos segue-se que a base do fluido (óleo diesel) foi misturada com solução de cloreto de sódio saturada sob agitação por 5 minutos. O NaCl nessa mistura simula a contaminação da água do mar, que ocorre em perfurações reais em plataformas marítimas. Esta emulsão leva o nome de lama base. A argila organofílica foi adicionada a lama base com uma variação da massa de 2,4g, 6,0g, 9,6g, 13,2g (N- EP-1EP-00023-A<sup>40</sup>) em agitação por 20 min. Após a preparação o fluido foi levado para estufa a 66°C por 16h para que ocorresse seu envelhecimento.

Após o período de envelhecimento do fluido, foi medida as leituras de viscosidade do mesmo em 600 rpm, para a determinação da viscosidade aparente do meio.

A Norma EP-1EP-00023-A (Petrobrás, 2011), fala sobre “argila organofílica para fluidos de perfuração à base de óleo – especificação e método de ensaio”, esta norma tem por objetivo especificar as características exigíveis para qualificar e aceitar argilas organofílicas utilizadas no preparo de fluidos de perfuração à base de óleo.<sup>40</sup>

A Tabela 4 apresenta os requisitos mínimos de viscosidade aparente para fluidos de perfuração base óleo.

Tabela 4: Requisitos mínimos de viscosidade aparente para fluidos de perfuração base óleo.  
Fonte: Petrobrás, 2011.<sup>40</sup>

<b>Massa da argila (g/420mL de lama base)</b>	<b>Viscosidade Aparente (cP) Mínima</b>
2,4	6,0
6,0	8,0
9,6	11,0
13,2	16,0



Figura 13: Agitador mecânico.

### 3.3.5 MEDIDA DAS VISCOSIDADES

As dispersões argila + água + álcool foram caracterizadas reologicamente através do cálculo da medida das viscosidades aparente e plástica em um Viscosímetro FANN 35A nas rotações de 600rpm e 300rpm, respectivamente.

Para determinar a viscosidade aparente dos fluidos preparados com as argilas organofilizadas e a fase dispersiva (óleo diesel), foram feitas leituras a 600 rpm em um viscosímetro, após as 16h de envelhecimento.



Figura 14: Viscosímetro FANN 35A.

## **CAPITULO 4**

### **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo estão apresentados os resultados e suas discussões obtidos pela caracterização das amostras de argilas bentoníticas através dos ensaios de capacidade de troca catiônica, análise granulométrica por difração de laser, fluorescência de raios X, difração de raios X, análise termogravimétrica e térmica diferencial. Estão apresentadas também a caracterização das argilas organofílicas pelos métodos de difração de raios X, fluorescência de raios X e inchamento de Foster. Ao mesmo tempo em que estão discutido os resultados das viscosidades aparente e plástica para as dispersões aquosas, e viscosidade aparente para os fluidos não aquosos.

#### **4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS BENTONÍTICAS**

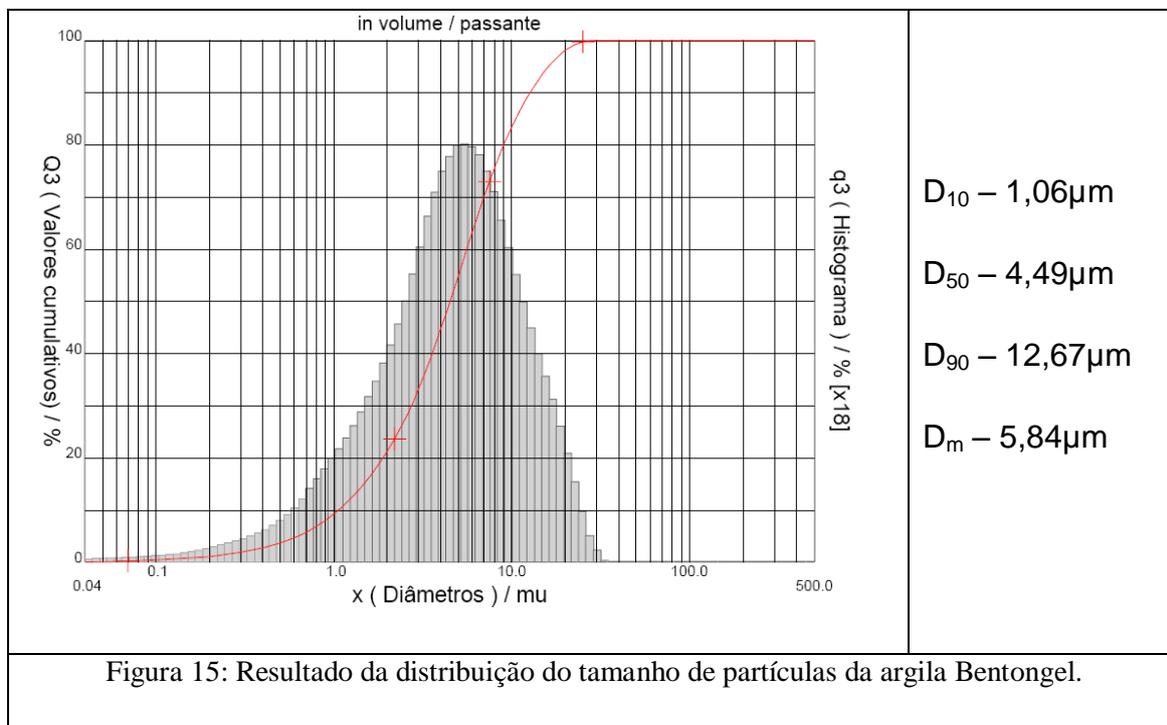
##### **4.1.1 CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA PELO MÉTODO DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO (CTC)**

De acordo com o ensaio realizado de CTC, o valor determinado foi de 83,499meq de azul/100g de argila, pode-se dizer que a amostra da argila bentonítica provavelmente ser sódica apresenta uma boa capacidade de dispersão e conseqüentemente uma maior capacidade de adsorção do azul de metileno.<sup>43</sup>

A partir desse valor de 83,499meq de azul/100g de argila, corresponde a 1CTC da argila bentonítica, esse valor será utilizado nos cálculos da CTC do tensoativo Praepagem WB, para poder se determinar o quanto de tensoativo reagiu com a argila no processo de organofilização, que será determinado através da análise de fluorescência de raios X.

#### 4.1.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA POR DIFRAÇÃO DE LASER

A Figura 15 apresenta o resultado da distribuição do tamanho de partículas da argila Bentongel.



Analisando a Figura 15, observou-se uma curva com comportamento monomodal com uma faixa de distribuição variando seu diâmetro médio equivalente das partículas de  $5,84\mu\text{m}$ , para argilas esmectitas, o diâmetro média equivalente das partículas geralmente corresponde a um valor de  $2\mu\text{m}$ , pode-se explicar esse aumento de valor como a formação de aglomerados de partículas.

Em relação ao volume acumulado com cerca de 21%, com diâmetro médio equivalente abaixo de  $2\mu\text{m}$ , que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de  $4,49\mu\text{m}$  e maior concentração de partículas entre  $4$  e  $8\mu\text{m}$ , evidenciando uma melhor dispersão das partículas por via úmida.<sup>11</sup>

### 4.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na Figura 16 está apresentado o gráfico de difração de raios X para a amostra da argila Bentongel industrial.

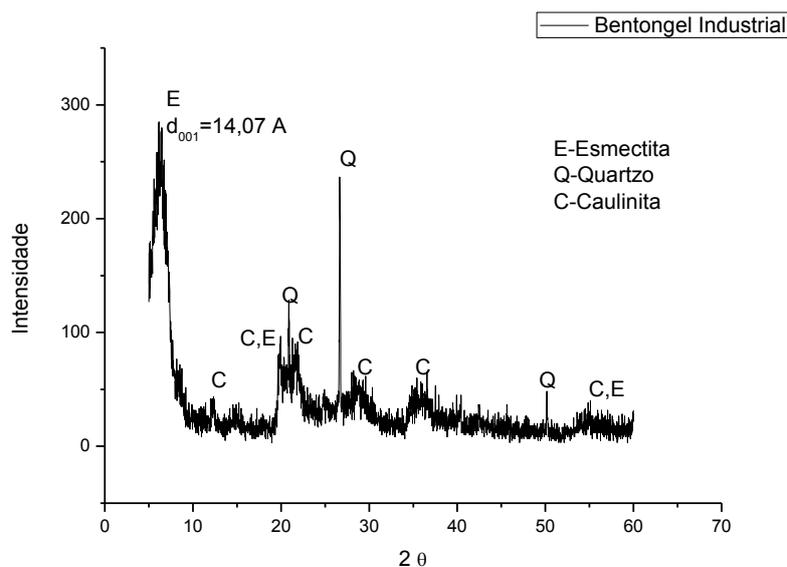


Figura 16: Gráfico de difração de raios X para amostra Bentongel industrial.

Analisando a Figura 16 nota-se que além do argilomineral esmeclítico está presente caulinita e o quartzo. O argilomineral esmeclítico é identificado pelo pico referente à distância interplanar basal  $d_{001}$  igual a  $14,07 \text{ \AA}$  com pico de intensidade de 241,50 CPS.

A quantidade de sílica identificada pela composição química foi acima do valor teórico, estando comprovada pela análise de difração de raios X com a presença dos picos de quartzo, fazendo referência a sílica.<sup>15</sup>

Deste modo, pode-se verificar que o difratograma é correspondente de uma argila bentonítica.

#### 4.1.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E TÉRMICA DIFERENCIAL

A Figura 17 corresponde a curva termogravimétrica da argila bentongel industrial.

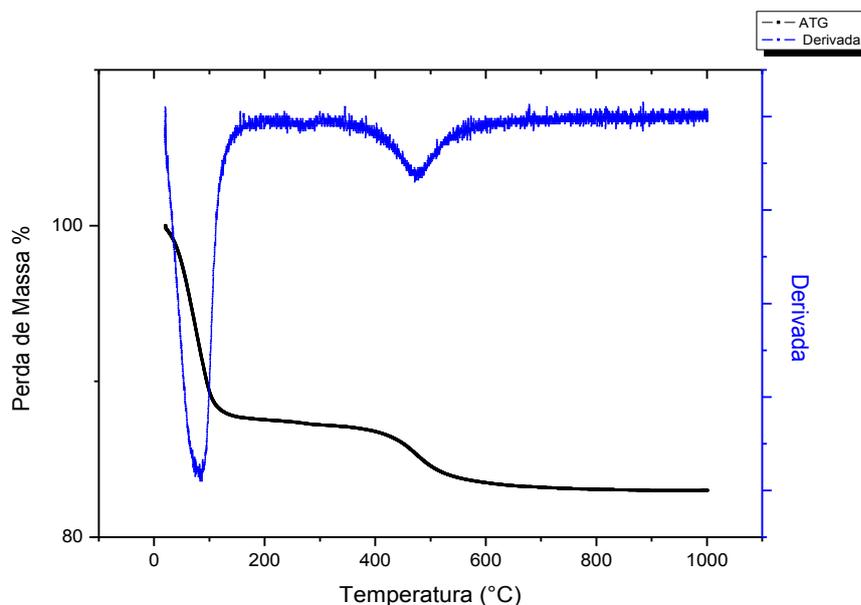


Figura 17: Análise Térmica da Argila Bentongel industrial.

De acordo com a análise do gráfico fica evidente a ocorrência de dois eventos térmicos envolvendo a perda de água e perda de hidroxila da amostra. O primeiro evento tem início em aproximadamente 25°C e término em aproximadamente 133°C, correspondendo a perda de água adsorvida da argila. O segundo evento variando entre 400°C e 550°C, corresponde a perda de hidroxilas da argila bentonítica, sendo constatada uma perda de massa de 17,1%.

Ao observar a curva termogravimétrica, não foi encontrado nenhum evento correspondente a presença de carbono livre na amostra, portanto, tem-se uma ausência de matéria orgânica na amostra bentongel não organofílica.<sup>43</sup>

Na Figura 18 está mostrado a curva através do método de DTA para argila Bentongel industrial.

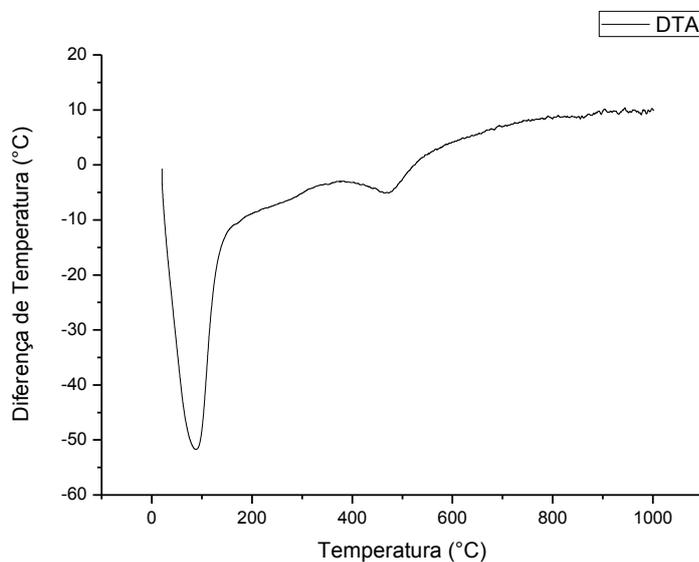


Figura 18: Curva obtida através do método de DTA para argila Bentongel industrial.

Considerando a Figura 18, com os picos de análise térmica diferencial, pode-se notar a presença das seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico com máximo em 90°C característica da presença de água livre, segundo pico endotérmico com máximo em 470°C correspondendo a liberação de hidroxila.<sup>43</sup>

#### 4.1.5 MEDIDA DAS VISCOSIDADES APARENTE E PLÁSTICA

Os ensaios das amostras de dispersões argila+água+álcool apresentaram os seguintes valores de viscosidades aparente e plástica, demonstradas na Figura 19.

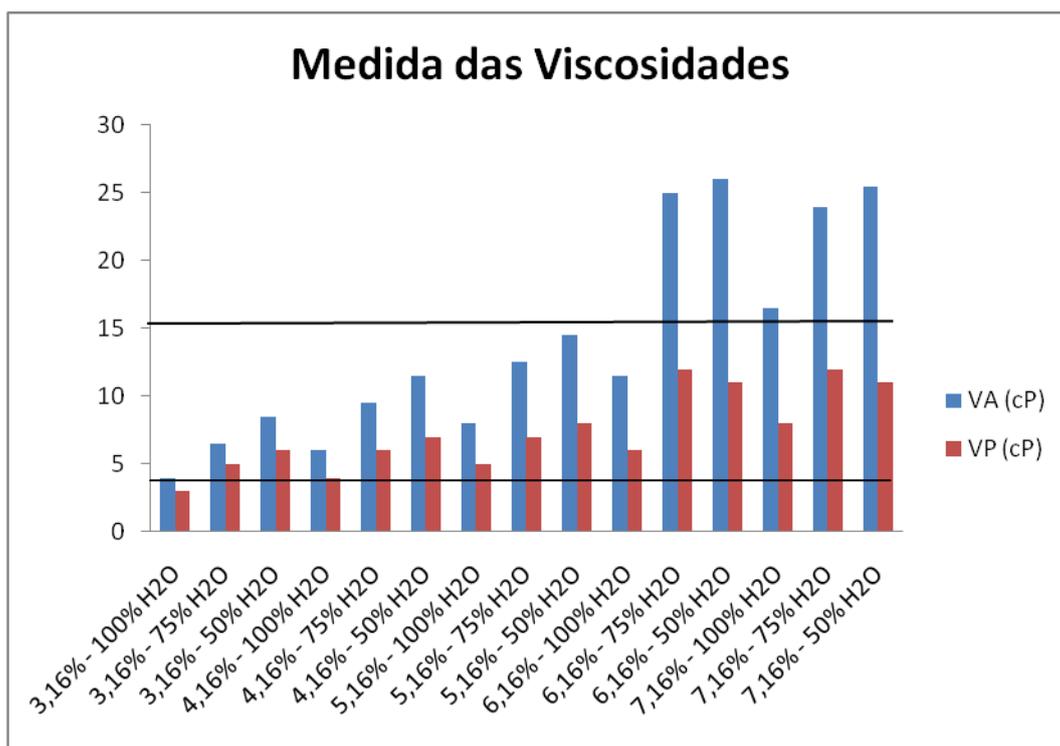


Figura 19: Medidas das viscosidades aparente e plástica para as amostras de argila+água+álcool.

Normatização - Petrobras N-EP-1EP-00011-A:  $VA \geq 15cP$  e  $VP \geq 4cP$

Pode-se observar que muitas das amostras não atingiram os valores mínimos estipulados pela normatização da Petrobrás (N-EP-1EP-00011-A:  $VA \geq 15cP$  e  $VP \geq 4cP$ ), fazendo com que seja necessária a classificação dos resultados como mais próximos da norma.

As amostras de argila bentongel com os teores de 50% de H<sub>2</sub>O e 50% de álcool apresentaram os melhores valores de viscosidades, isso pode ser explicado devido o maior espaçamento que a argila sofreu entre suas camadas com esse teor de álcool, assim pode-se acreditar que no processo de organofilização o tensoativo terá uma maior facilidade de se intercalar entre as camadas da argila.<sup>44</sup>

## **4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS ORGANOFILICAS**

### **4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

Nas Figuras de 20 a 29 são apresentados os gráficos de difração de raios X das argilas organofilizadas Bentongel com os tensoativos iônico (Praepagem WB) e não iônico (Amina Etoxilada TA50).

Foi utilizada na nomenclatura dos gráficos as seguintes siglas para facilitar o entendimento das concentrações das argilas e tensoativos. Onde tem-se, por exemplo, Bent. 3,16 TA 1, significa dizer que a argila Bentongel está na concentração de 3,16%, Tensoativo TA50 na composição 1.

Na Figura 20, estão apresentados os resultados da técnica de difração de raios X para a argila Bentongel com concentração de 3,16% organofilizada com o tensoativo TA-50, usando diferentes concentrações do mesmo.

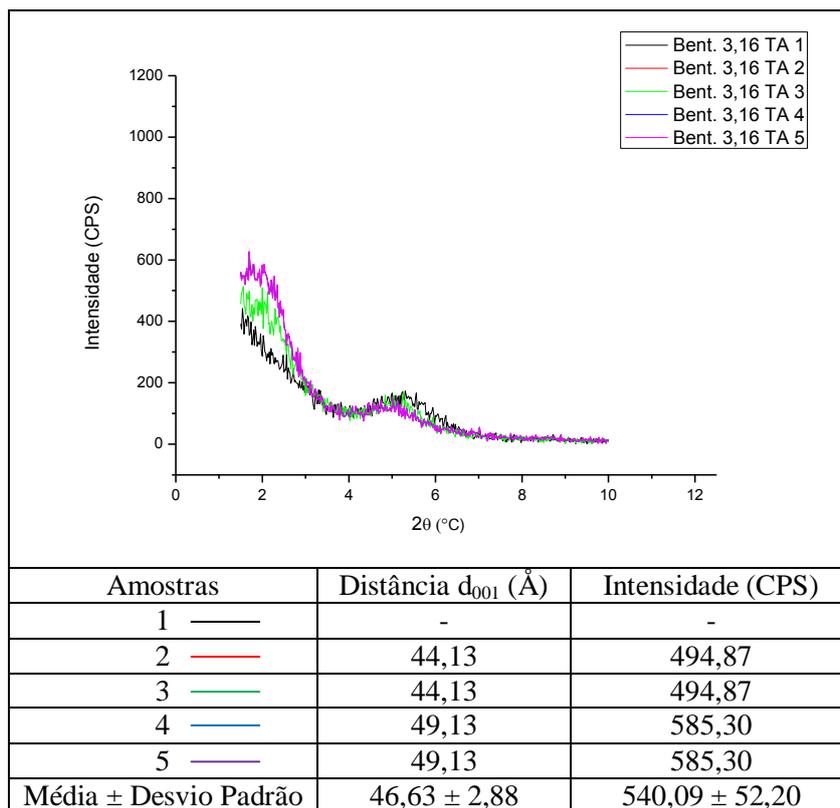


Figura 20: Argila organofílica Bentongel 3,16%; TA50.

De acordo com os cálculos das distâncias interplanares, fica evidente a não formação de picos característicos  $d_{001}$  na amostra 1, demonstrando a não organização das camadas da argila com o tensoativo. Pode-se dizer que houve um aumento em  $d_{001}$  em relação ao valor da argila natural e comparando com a composição 1 de tensoativo. Embora os valores tenham se mostrado aproximados para todas as variações de concentração de tensoativos, houve um aumento de  $14,07\text{Å}$  para valores de  $\sim 46,63\text{Å}$ , assim esse aumento em  $d_{001}$  conduz a dizer que houve intercalação do tensoativo entre as camadas da argila, através do processo de adsorção.

Na Figura 21, estão apresentados os resultados da técnica de difração de raios X para a argila Bentongel com concentração de 4,16% organofilizada com o tensoativo TA-50.

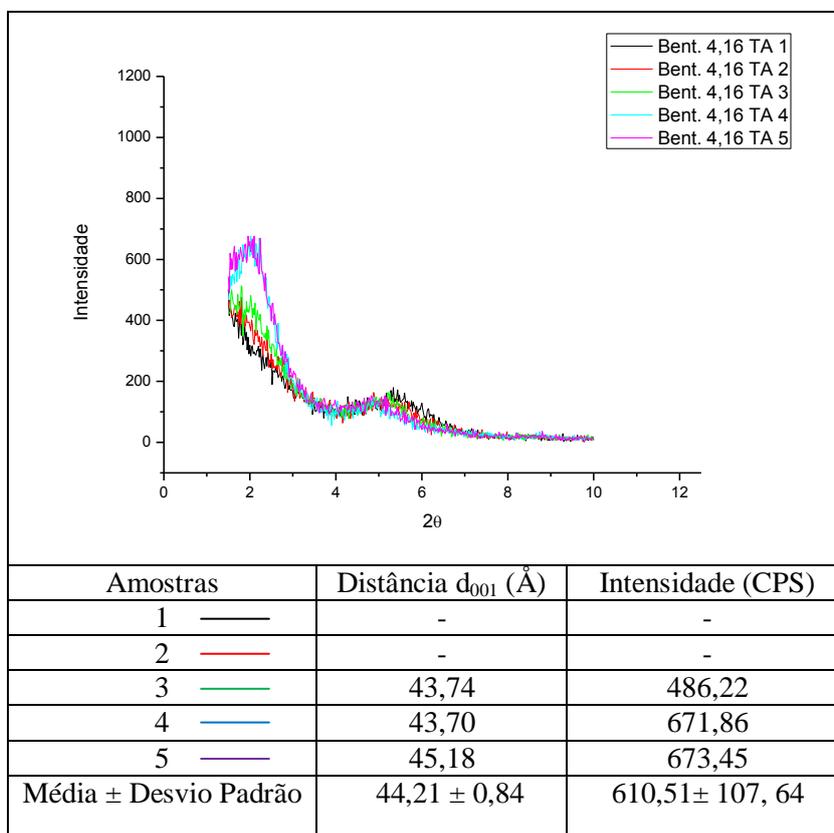


Figura 21: Argila organofilica Bentongel 4,16%; TA50.

Ao analisar o gráfico de DRX, fica evidente a não formação de picos característicos  $d_{001}$  nas concentrações de tensoativo 1 e 2, demonstrando a não organização das camadas da argila com o tensoativo. Para as amostras 3, 4 e 5 não houve uma grande variação entre os valores de  $d_{001}$ , porém isto significa que houve a organização das camadas da argila quando o tensoativo foi adsorvido para as concentrações mais altas. Sendo comprovado com o aumento das intensidades dos picos nas amostras 3, 4 e 5.

Na Figura 22, estão apresentados os resultados da técnica de difração de raios X para a argila Bentongel com concentração de 5,16% organofilizada com o tensoativo TA-50.

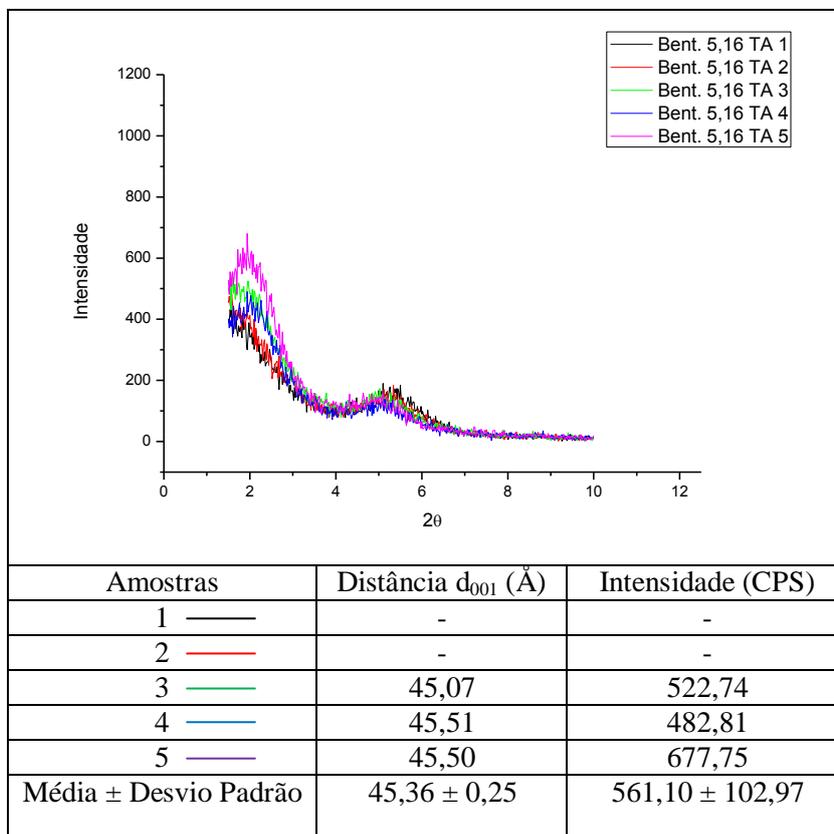


Figura 22: Argila organofilica Bentongel 5,16%; TA50.

Pode-se notar na Figura 22 que não houve a formação dos picos nas concentrações 1 e 2 de tensoativo, indicando que nestes teores a argila não foi capaz de exibir um arranjo organizado das suas camadas. A distância interplanar basal nas concentrações das amostras 3, 4 e 5 não houve grandes variações entre seus resultados, contudo ocorreu um aumento na distância  $d_{001}$  em relação as amostras 1 e 2. Com o aumento da intensidade dos picos característicos, podemos sugerir que quanto maior for a quantidade de tensoativo usado, mais se terá intercalação do mesmo entre as camadas da argila.

Na Figura 23, estão apresentados os resultados da técnica de difração de raios X para a argila Bentongel com concentração de 6,16% organofilizada com o tensoativo TA-50.

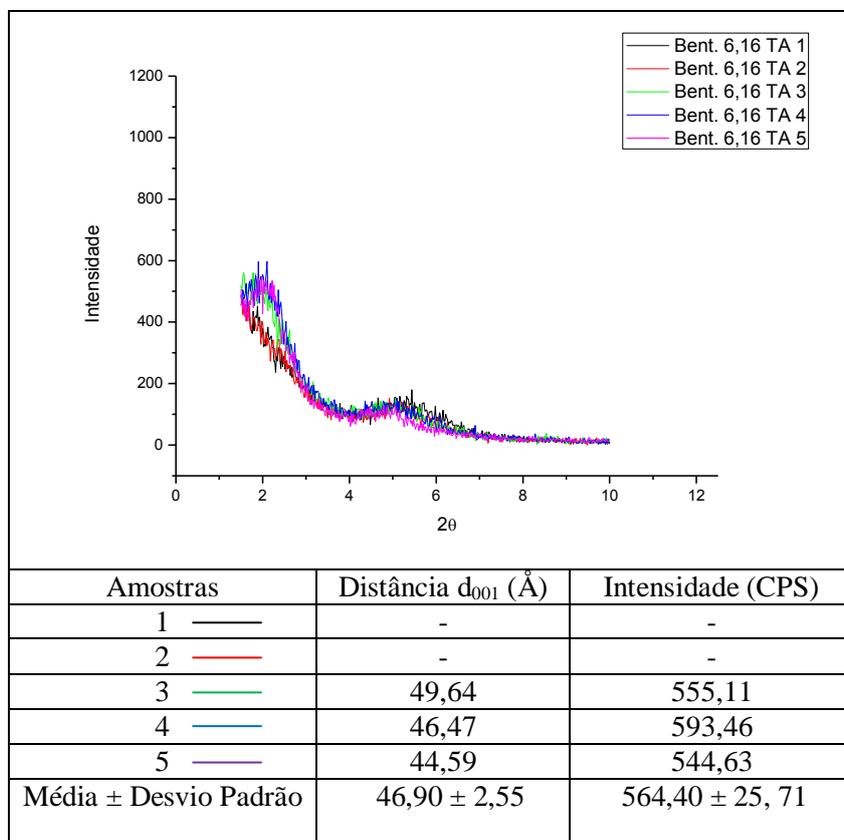


Figura 23: Argila organofilica Bentongel 6,16%; TA50.

Analisando as curvas de DRX da Figura 23, nota-se que nas concentrações 1 e 2 de tensoativo, não houve uma eficaz organização das camadas da argila, não acontecendo para as demais concentrações de tensoativos. Existindo a formação dos picos com intensidades semelhantes, com um aumento da distancia interplanar basal em relação a  $d_{001}$  das composições 1 e 2 de tensoativo, com uma media de aproximadamente 46,90Å de distância.

Na Figura 24, estão apresentados os resultados da técnica de difração de raios X para a argila Bentongel com concentração de 7,16% organofilizada com o tensoativo TA-50.

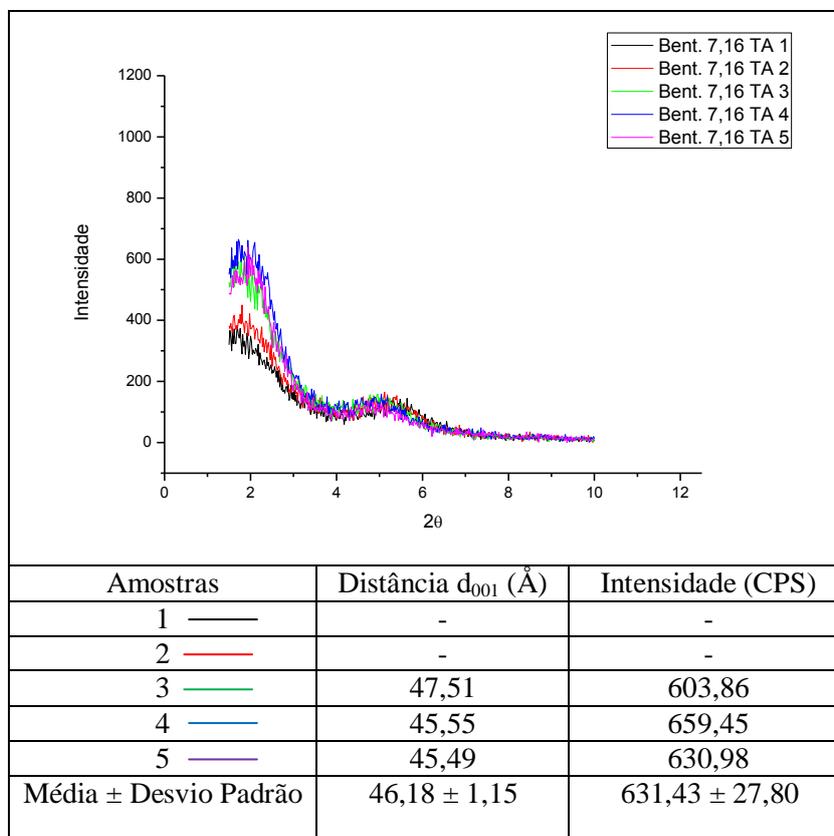


Figura 24: Argila organofilica Bentongel 7,16%; TA50.

Analisando as curvas de DRX da Figura 24, nota-se que nas concentrações 1 e 2 de tensoativo, não houve uma eficaz organização das camadas da argila, com isso supõe-se que não ocorreu a intercalação do tensoativo entre as suas lamelas. Houve a formação dos picos com intensidades semelhantes, com isso possivelmente ocorreu a intercalação do tensoativos nas amostras com maiores teores de tensoativos.

Analisando os difratogramas das argilas organofilicas com o tensoativo não iônico TA50, é possível identificar a formação de dois grupos de picos, com maior e menor intensidades em relação a argila natural. A formação desses dois picos pode ser assumida como as intercalações das moléculas de tensoativos em duas diferentes orientações, favorecendo a intercalação das camadas de moléculas orgânicas no espaço interlamelar da argila, o que remota a dizer que essa formação também pode está associada a distribuição heterogênea das cargas nas camadas.<sup>45</sup>

Trabalhos realizados anteriormente a este, foi identificado que sem o uso do álcool no processo de organofilização, já se obtinha grandes espaçamentos entre as camadas da argila, com uma média de aproximadamente  $37\text{\AA}$ . Com o acréscimo do álcool etílico na realização da organofilização com o tensoativo TA50, foi observado um aumento em torno de  $7,56\text{\AA}$  em relação às amostras de argila sem a presença do álcool. Esses valores faz com que acredite-se que o álcool ao entrar em contato com a argila e a água, provoca uma expansão ainda maior das camadas interlamelares da argila bentonítica.<sup>45,46</sup>

Portanto, observa-se que a variação na concentração de tensoativo TA50 se mostrou uma variável significativa, pois, em média a distância interplanar basal das argilas organofilizadas obtiveram valores aproximados para diferentes concentrações do TA50. Para todas as argilas organofilizadas o aumento na distância interplanar basal foi significativo, passando em alguns casos de  $14,07\text{\AA}$  para aproximadamente  $46\text{\AA}$ , além do aumento na intensidade dos picos. De maneira geral, pode-se ressaltar que do ponto de vista do rendimento do processo de organofilização o teor de argila é uma variável importante, mas do ponto de vista da variação da concentração da argila neste processo se mostrou uma variável não significativa.

Na Figura 25, estão apresentados os resultados da técnica de difração de raios X para a argila Bentongel com concentração de 3,16% organofilizada com o tensoativo iônico Praepagem WB, usando diferentes concentrações do mesmo.

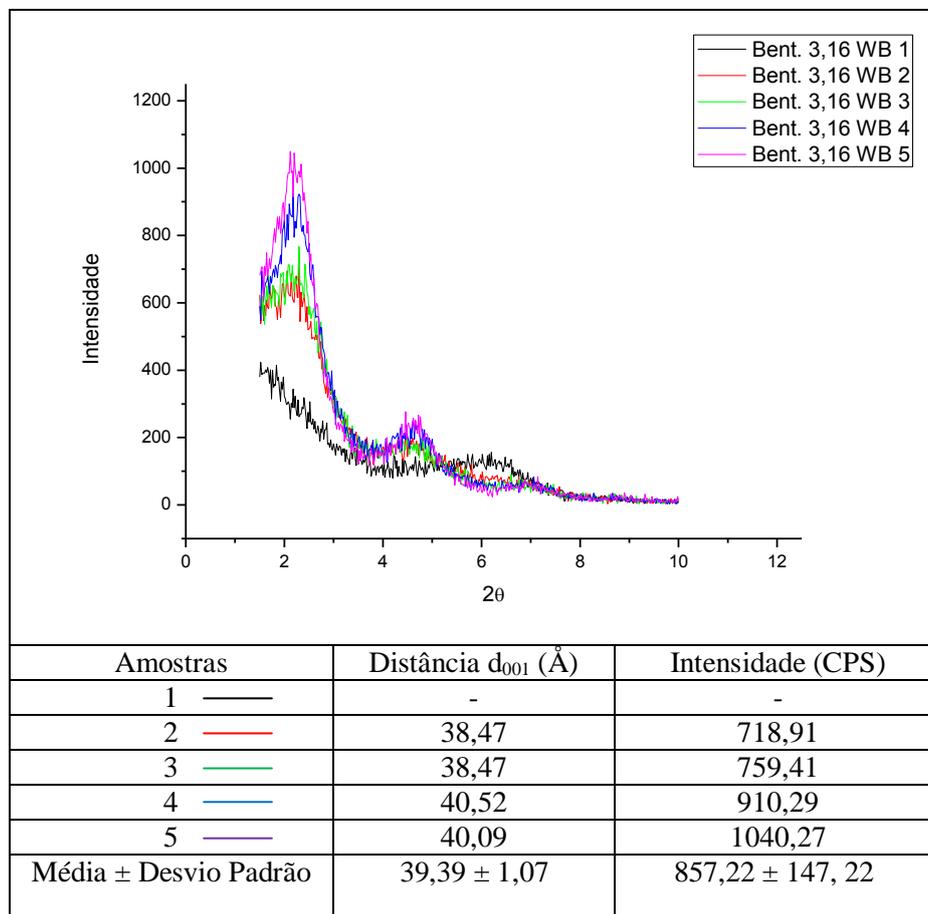


Figura 25: Argila organofílica Bentongel 3,16%; Praepagem WB.

Analisando o Figura 25 pode-se dizer que a partir dos valores encontrados das distâncias interplanares, houve um aumento de  $d_{001}$  em relação ao valor da argila natural. Nota-se que na concentração da amostra 1 de tensoativo, não houve uma eficaz organização das camadas da argila. Com isso supõe-se que não ocorreu a intercalação do tensoativo entre as lamelas da argila. Embora os valores tenham se mostrado semelhantes para todas as variações de concentração de tensoativos, havendo um aumento nas intensidades dos picos característicos. Assim esse aumento em  $d_{001}$  conduz a dizer que houve uma intercalação do tensoativo entre as camadas da argila, através da reação de troca catiônica.

Na Figura 26, estão apresentados os resultados da técnica de difração de raios X para a argila Bentongel com concentração de 4,16% organofilizada com o tensoativo Praepagem WB.

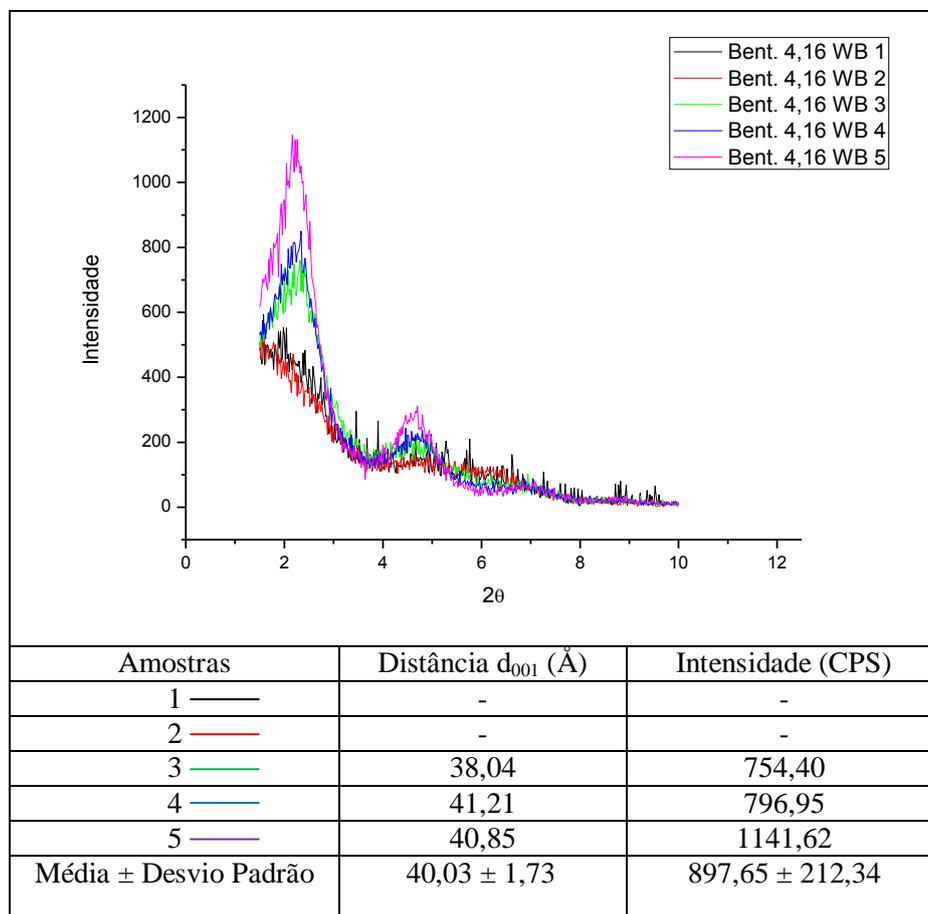


Figura 26: Argila organofilica Bentongel 4,16%; Praepagem WB.

Ao analisar o gráfico de DRX, fica evidente a não formação de picos característicos  $d_{001}$  nas concentrações de tensoativo 1 e 2, demonstrando a não organização das camadas da argila com o tensoativo. Para as concentrações das amostras 3, 4 e 5 não houve uma grande variação entre os seus valores, porém isto significa que uma organização das camadas foi alcançada para as concentrações mais altas de tensoativo, além do gradual aumento das intensidades dos picos.

Na Figura 27, estão apresentados os resultados da técnica de difração de raios X para a argila Bentongel com concentração de 5,16% organofilizada com o tensoativo Praepagem WB.

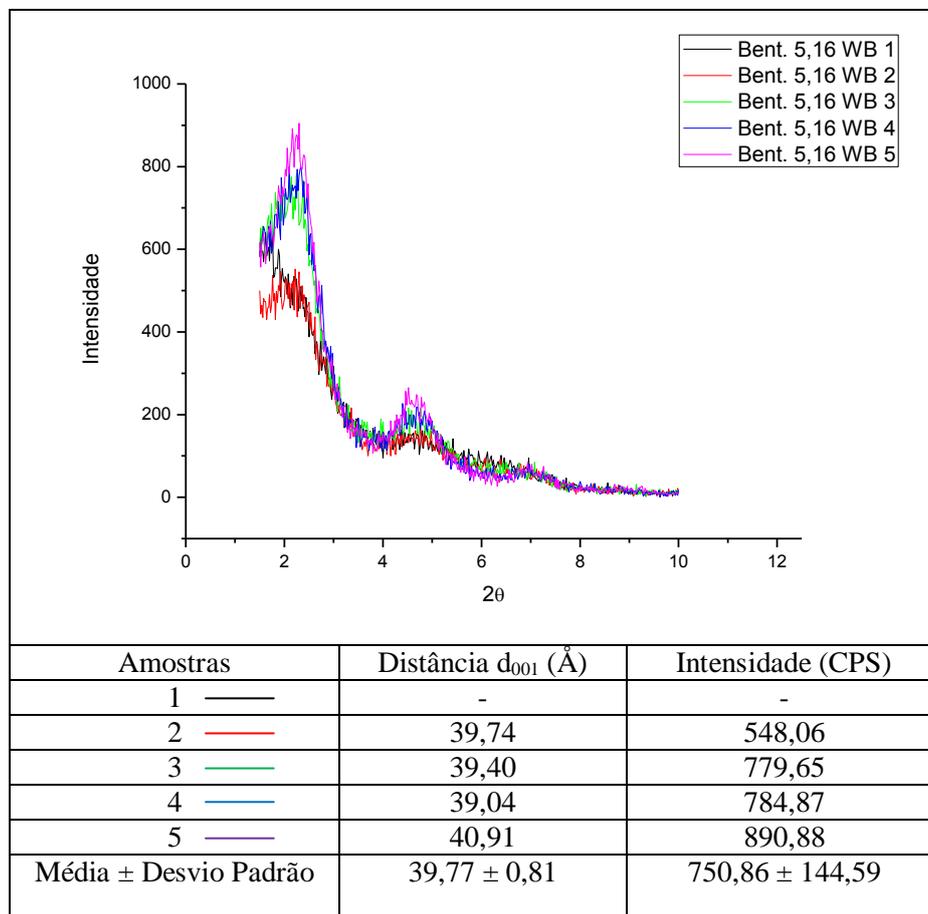


Figura 27: Argila organofilica Bentongel 5,16%; Praepagem WB.

Pode-se notar na Figura 27 que não houve a formação dos picos na concentração da amostra 1 de tensoativo, indicando que nesta concentração a argila não foi capaz de exibir um arranjo organizado das suas camadas. A distância interplanar basal nas amostras de 2 a 5 não houve grandes variações entre seus resultados, contudo ocorreu um aumento na distância  $d_{001}$  em relação a distância da argila 1 com a composição 1 de tensoativo. Sendo notório o aumento da intensidade dos picos característicos o que conduz a um maior grau de intercalação do tensoativo entre as camadas das amostras.

Na Figura 28, estão apresentados os resultados da técnica de difração de raios X para a argila Bentongel com concentração de 6,16% organofilizada com o tensoativo Praepagem WB.

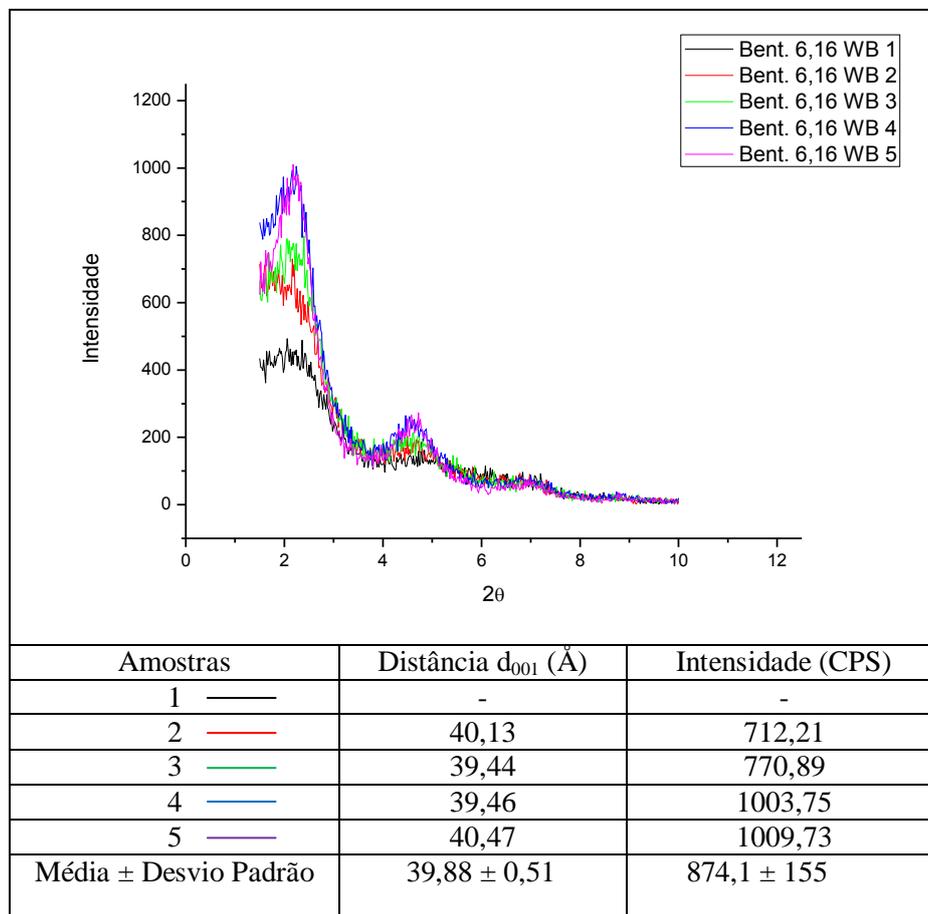


Figura 28: Argila organofílica Bentongel 6,16%; Praepagem WB.

Analisando as curvas de DRX da Figura 28, nota-se que na amostra 1, não houve uma eficaz organização das camadas da argila, não acontecendo para as demais concentrações. Existindo a formação dos picos característicos com aumento das suas intensidades, o que faz acreditar que houve uma maior organização de suas camadas e com isso um maior grau de intercalação do tensoativo em relação a amostra 1.

Na Figura 29, estão apresentados os resultados da técnica de difração de raios X para a argila Bentongel com concentração de 7,16% organofilizada com o tensoativo Praepagem WB.

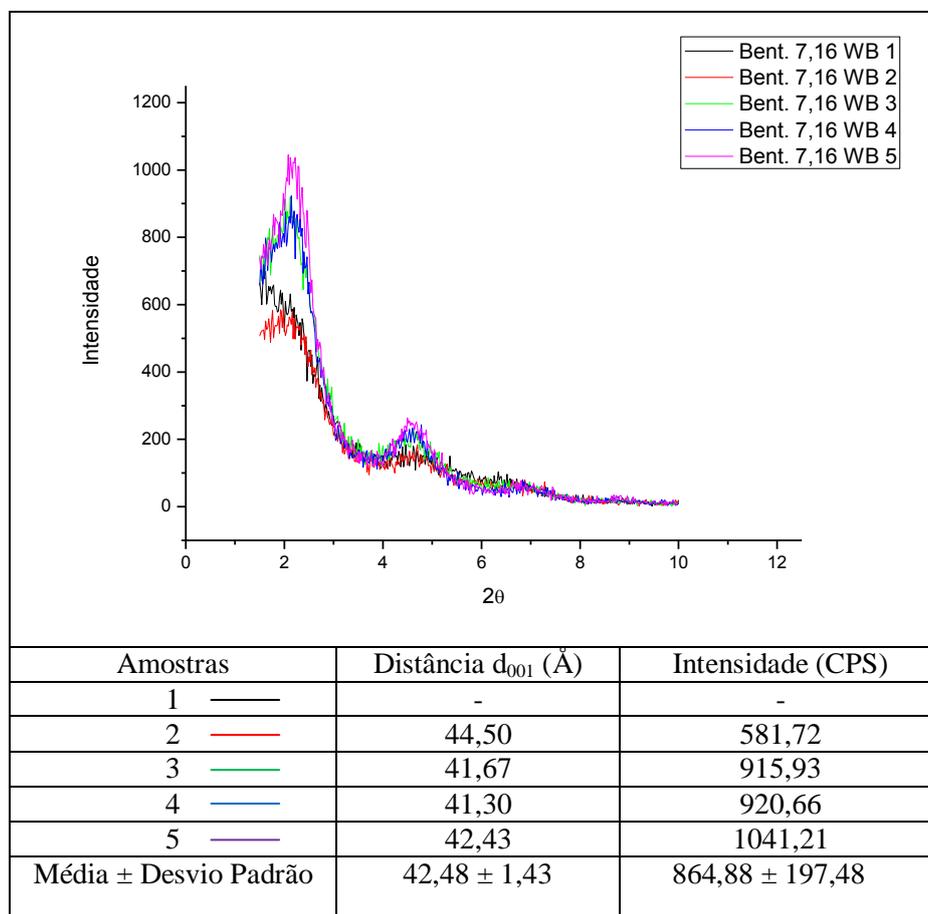


Figura 29: Argila organofilica Bentongel 7,16%; Praepagem WB.

Analisando as curvas de DRX da Figura 29, nota-se que na concentração 1 de tensoativo, não houve uma eficaz organização das camadas da argila, com isso não ocorreu a intercalação do tensoativo entre as lamelas da argila. Houve a formação dos picos com intensidades semelhantes, com uma distância muito significativa em relação a  $d_{001}$  da argila não organofilica, passando de 14,07Å para aproximadamente 42,48Å.

Segundo os gráficos de difração de raios X para as argilas organofilicas com o tensoativo iônico Praepagem WB, a presença de dois grupos de picos demonstraram a existência de duas expansões com duas diferentes orientações de moléculas<sup>27</sup>, isso pode ser explicado pela possível intercalação do cátion quaternário de amônio.

Com o evidente aumento da intensidade dos picos caracteriza-se a formação de uma estrutura mais organizada do ponto de vista cristalográfico e com o aumento da distância interplanar indicando a intercalação do tensoativo iônico.<sup>27</sup>

Trabalhos realizados anteriormente a este, identificaram que sem o uso do álcool no processo de organofilização, já se obtinha grandes espaçamentos entre as camadas da argila em torno de 38Å. Com o acréscimo do álcool etílico na realização da organofilização com o tensoativo Praepagem WB, foi observado um pequeno acréscimo em torno de 3,41Å em relação às amostras de argila sem a presença do álcool, esses valores podem está relacionados no momento em que o álcool ao entrar em contato com a argila e a água, provoca uma maior expansão das camadas interlamelares da argila bentonítica.<sup>45,48</sup>

Logo, observa-se que a variação na concentração de tensoativo Praepagem WB se mostrou uma variável significativa, pois, em média a distância interplanar basal das argilas organofilizadas variaram de acordo com o aumento das suas concentrações. No entanto, do ponto de vista do rendimento do processo de organofilização o teor de argila se mostrou uma variável importante,mas não significativa, apresentando um leve aumento nas distâncias interplanares basais. Foi observado que nas concentrações de 3,16%, 4,16%, 5,16% e 6,16% os valores de  $d_{001}$  se comportaram como uma faixa de valores, já para o teor de 7,16% houve um aumento expressivo em  $d_{001}$ , provavelmente pelo crescente aumento dos teores de tensoativos e por a concentração da argila ser uma variável importante nesse processo.

Portanto, ao analisar todos os gráficos de DRX, tanto para o tensoativo iônico como para o tensoativo não iônico, foi observado que o acréscimo do álcool etílico no processo de organofilização, foi de grande importância, pois, foi constatado o aumento do grau de delaminação da argila tanto pelos valores encontrados de  $d_{001}$  como no progressivo aumento nas intensidades dos picos característicos, em comparação com os dados da literatura.<sup>27</sup> Foi identificado também que para o tensoativo não iônico TA50 os valores de  $d_{001}$  foram maiores em relação aos encontrados para o tensoativo iônico Praepagem WB, isso pode ter acontecido devido o tensoativo TA50 interagir com a argila pelo processo de adsorção, ou seja, possui uma área superficial maior para ter contato com a argila, já o tensoativo iônico Praepagem WB reage com a argila por troca

catiônica, ocorrendo a reação até que aconteça o equilíbrio da mesma, chegando ao ponto de saturação.<sup>49</sup>

#### 4.2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Na tabela 5 estão apresentados os valores da composição química da argila bentongel.

Tabela 5: Composição química da argila bentongel.

<b>Amostra / óxidos</b>	<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>CaO (%)</b>	<b>MgO (%)</b>	<b>Na<sub>2</sub>O (%)</b>	<b>K<sub>2</sub>O (%)</b>	<b>Outros óxidos (%)</b>	<b>*PR (%)</b>
<b>Bentongel</b>	61,68	18,51	8,25	0,85	2,69	1,26	0,80	1,24	4,62

\*PR – Perda ao Rubro, determinada por calcinação em amostras secas à 110° - \* dado obtido por TG.

Ao analisar os resultados da tabela de composição química da argila, foi identificado que os teores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram valores típicos de uma argila bentonítica, a presença da sílica livre também pode ser comprovada pela análise de difração de raios X, com o pico característico na forma de quartzo, já o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mostrou elevado, podendo limitar a aplicação da argila. Para o teor de CaO observa-se um baixo teor evidenciando a origem geológica policatiônica da argila. O teor de MgO evidencia sua presença na amostra. Para o teor de Na<sub>2</sub>O, observamos um teor significativo provavelmente devido a processos industriais. A avaliação de cátions trocáveis por FRX, ainda é passível de discussões, pois não é possível afirmar que os cátions presentes nos resultados estão nas posições de troca. De maneira geral verificou-se que a argila possui composição química típica das argilas bentoníticas.<sup>43</sup>

Na Tabela 6 estão apresentados os valores teóricos da presença de carbono nas amostras de argila com o tensoativo Praepagem WB, para cada amostra.

Tabela 6: Valores Teóricos de carbono presente por amostra de argila, para tensoativo Praepagem WB.

<b>Amostra</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>% C. P.</b>	<b>13,24%</b>	<b>15,23%</b>	<b>17,21%</b>	<b>19,00%</b>	<b>20,52%</b>

\*C.P. Carbono Presente

As Figuras 30 (a), (b), (c), (d) e (e) apresentam os valores dos ensaios de fluorescência de raios X para a amostra de 3,16%, 4,16%, 5,16%, 6,16% e 7,16% em massa de argila com o tensoativo Praepagem WB.

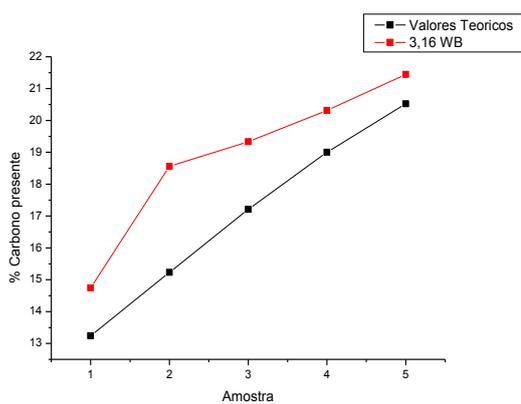


Figura 30 (a)

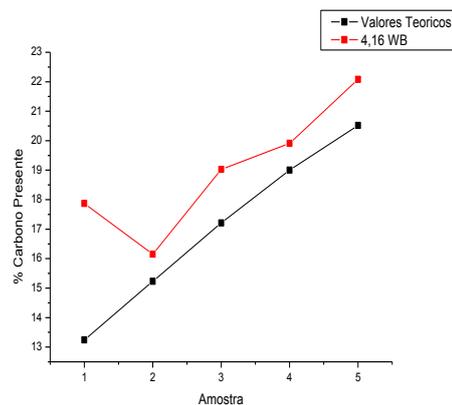


Figura 30 (b)

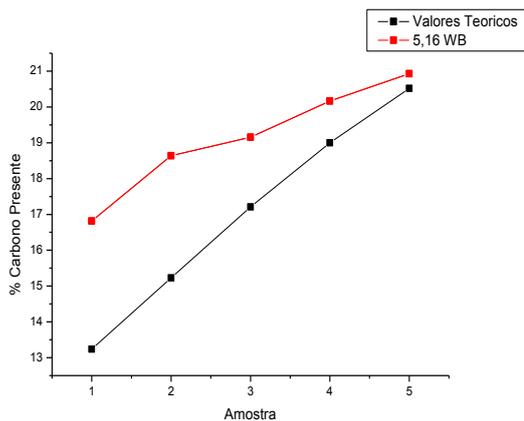


Figura 30 (c)

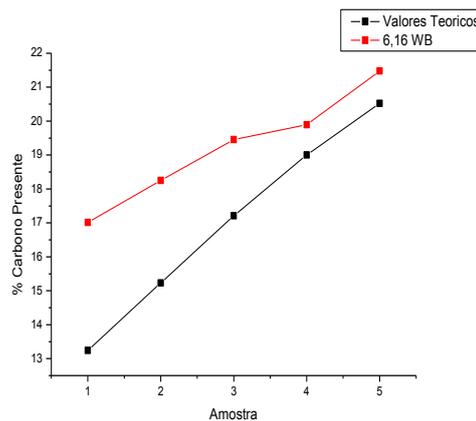


Figura 30 (d)

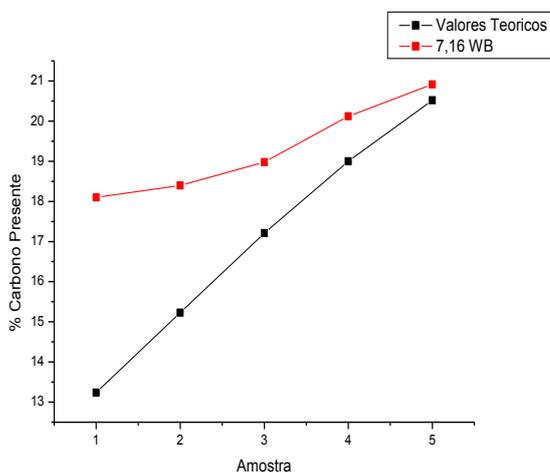


Figura 30 (e)

Figura 30 (a) Fluorescência de raios X para amostra 3,16%, WB.

Figura 30 (b) Fluorescência de raios X para amostra 4,16%, WB.

Figura 30 (c) Fluorescência de raios X para amostra 5,16%, WB.

Figura 30 (d) Fluorescência de raios X para amostra 6,16%, WB.

Figura 30 (e) Fluorescência de raios X para amostra 7,16%, WB.

Com o propósito de observar o quanto de tensoativo foi intercalado pelas diferentes amostras de argilas, os resultados das análises de fluorescência de raios X estão apresentados em porcentagem de carbono presente na amostra.

Todas as amostras apresentaram incremento nos resultados da análise de fluorescência de raios X, ultrapassando os valores calculados. Para todos os teores de argilas das amostras com o tensoativo Praepagem WB, foi observado um crescente aumento nas quantidades de carbono presente nas quatro primeiras amostras, isso pode ser explicado em decorrência do momento em que a pastilha foi prensada o tensoativo

que estaria adsorvido entre as lamelas da argila foi removido para a superfície da pastilha. No caso, de teores mais altos de tensoativo, onde os mesmo já se encontram na superfície da argila, no momento da prensagem o tensoativo pode ser mais observado devido a facilidade do mesmo migrar para superfície da pastilha por se tratar de um meio líquido adsorvido.

Nas amostras com as maiores quantidades de tensoativo, foi constatado que ela ficou com valor um pouco abaixo do teórico, isso aconteceu provavelmente porque nessa quantidade de tensoativo no momento do processo de organofilização ocorreu a passagem do fenômeno químico para um fenômeno físico de adsorção, não havendo mais a troca catiônica, assim não chegando aos valores calculados para a presença de carbono.

De maneira geral, pode-se dizer que de acordo com as análises de fluorescência de raios X, existe a presença do carbono entre as camadas da argila, ou seja, existe tensoativo intercalado, essa hipótese pode ser confirmada através dos resultados da análise de difração de raios X, onde diz que houve o aumento do espaço interlamelar, com isso uma maior quantidade de tensoativo poderá ser intercalado.<sup>49</sup> Portanto, esses dados estão em concordância em comparação com os valores encontrados de distâncias interplanas mais altos do que os estabelecidos na literatura.

Na tabela 7 estão apresentados os valores teóricos da presença de carbono nas amostras de argila com o tensoativo amina etoxilada TA50, para cada amostra.

Tabela 7: Valores Teóricos de carbono presente por amostra de argila, para o tensoativo TA50.

<b>Amostra</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>% C. P.</b>	<b>13,74</b>	<b>15,8</b>	<b>17,86</b>	<b>19,24</b>	<b>21,29</b>

\*C.P. Carbono Presente

As figuras 31 (a), (b), (c), (d) e (e) apresentam os valores dos ensaios de fluorescência de raios X para a amostra de 3,16%, 4,16%, 5,16%, 6,16% e 7,16% em massa de argila com o tensoativo TA50.

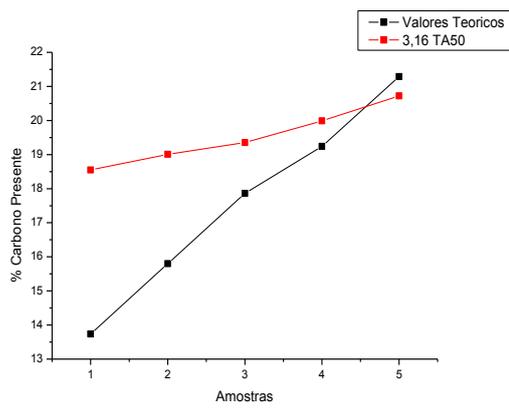


Figura 31 (a)

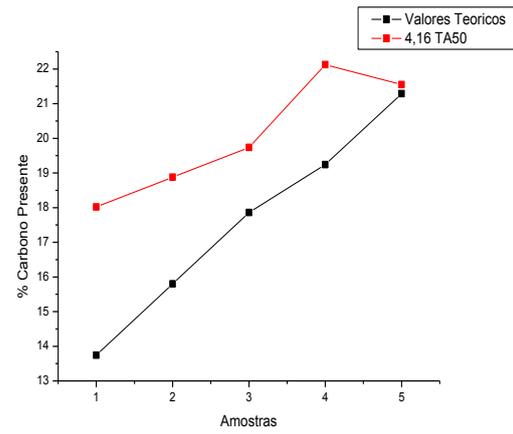


Figura 31 (b)

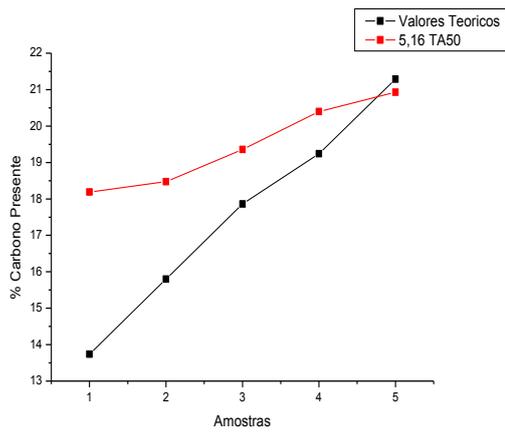


Figura 31 (c)

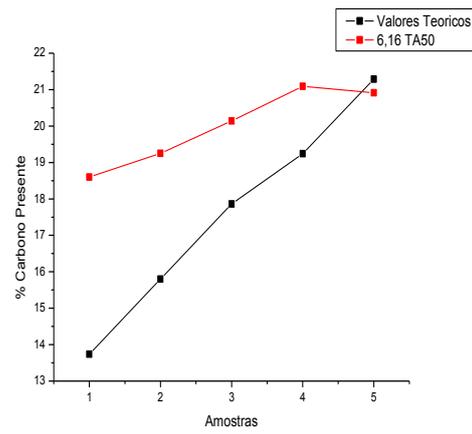


Figura 31 (d)

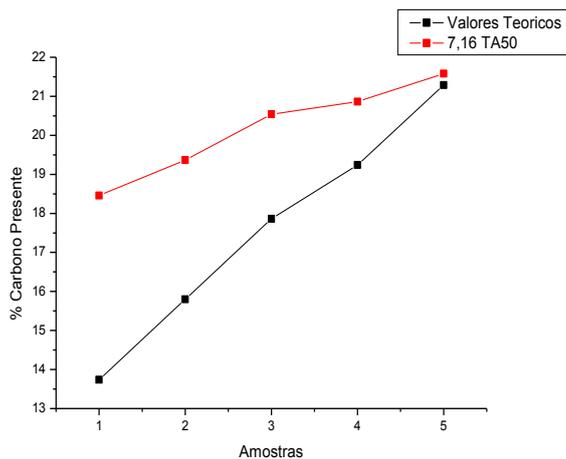


Figura 31 (e)

Figura 31 (a) Fluorescência de raios X para amostra 3,16%, TA50.

Figura 31 (b) Fluorescência de raios X para amostra 4,16%, TA50.

Figura 31 (c) Fluorescência de raios X para amostra 5,16%, TA50.

Figura 31 (d) Fluorescência de raios X para amostra 6,16%, TA50.

Figura 31 (e) Fluorescência de raios X para amostra 7,16%, TA50.

Todas as amostras apresentaram um aumento nos resultados da análise de Fluorescência de Raios X, ultrapassando os valores calculados. Para todos os teores de argilas das amostras com o tensoativo não iônico TA50, foi observado um crescente aumento nas quantidades de carbono presente nas quatro primeiras amostras, isso pode ser explicado em decorrência do momento em que a pastilha foi prensada, o tensoativo que estaria intercalado entre as lamelas da argila subiu e se fixou na superfície da pastilha.

Nas amostras com as maiores quantidades de tensoativo, foi constatado que ela apresentou um valor um pouco abaixo do teórico, isso aconteceu provavelmente porque nessa quantidade de tensoativo no momento do processo de organofilização o tensoativo já estaria recobrando por completo a superfície da argila.

Portanto, pode-se dizer que de acordo com as análises de fluorescência de raios X, existe a presença do carbono entre as camadas da argila, ou seja, existe tensoativo intercalado, essa hipótese pode ser confirmada através dos resultados da análise de difração de raios X, onde diz que houve o aumento do espaço interlamelar, com isso uma maior quantidade de tensoativo poderá ser intercalado.<sup>49</sup>

### 4.2.3 INCHAMENTO DE FOSTER

Nas Figuras 32 a 41 estão apresentados os resultados estatísticos dos ensaios de inchamento de Foster para a argila Bentongel organofilizada com os tensoativos iônico Praepagem WB e não-iônico Amina Etoxilada TA50 e como meio líquido dispersante utilizou-se o óleo diesel comercial. Os valores obtidos foram comparados com o da tabela 2, na qual são apresentadas as faixas de valores adotadas para o teste de inchamento de Foster.

Na Figura 32 estão apresentados os valores do teste de inchamento de Foster para a argila Bentongel organofilizada 3,16%, com tensoativo TA50 em meio ao óleo diesel.

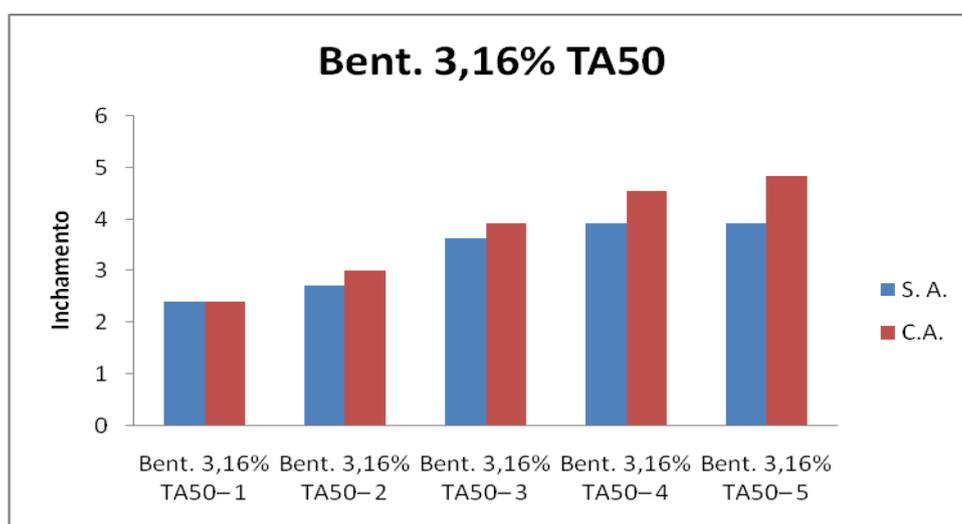


Figura 32: Teste de inchamento de Foster. Bentongel 3,16% TA50.

Ao analisar a Figura 32 pode-se identificar uma média de valores entre 2,4mL/g e 4,8mL/g de inchamentos, indicando um inchamento baixo para todos os teores de argila e tensoativo, o que mostra pouca afinidade química entre os meios envolvidos no teste.

A Figura 33 apresenta os valores do teste de inchamento de Foster para a argila Bentongel organofilizada 4,16%, com tensoativo TA50 em meio ao óleo diesel.

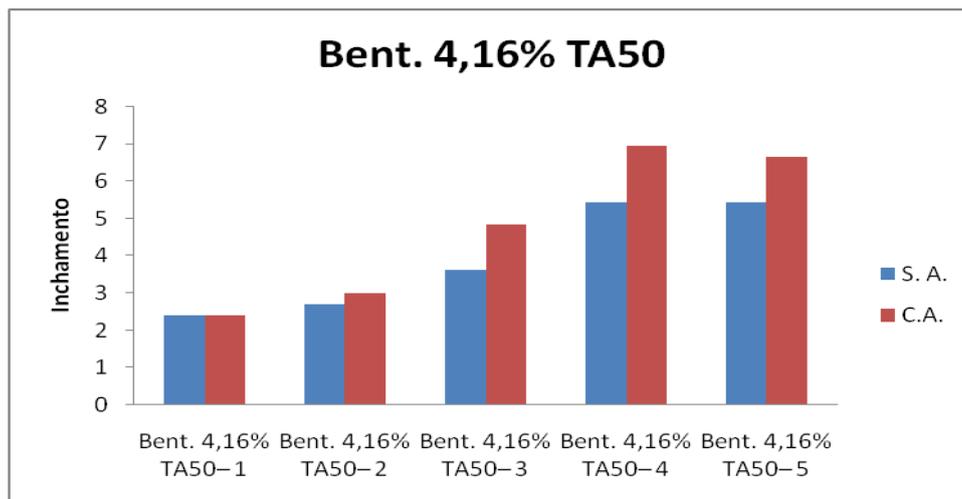


Figura 33: Teste de inchamento de Foster. Bentongel 4,16% TA50.

Na Figura 33 foi identificado inchamentos baixos para os baixos teores de tensoativos, com o aumento da quantidade de tensoativo adsorvido na argila pode-se notar um pequeno acréscimo nos inchamentos, sendo esses considerados de inchamentos médios. Ainda ressaltando a pouca afinidade química entre os meios estudados.

A Figura 34 apresenta os valores do teste de inchamento de Foster para a argila Bentongel organofilizada 5,16%, com tensoativo TA50 em meio ao óleo diesel.

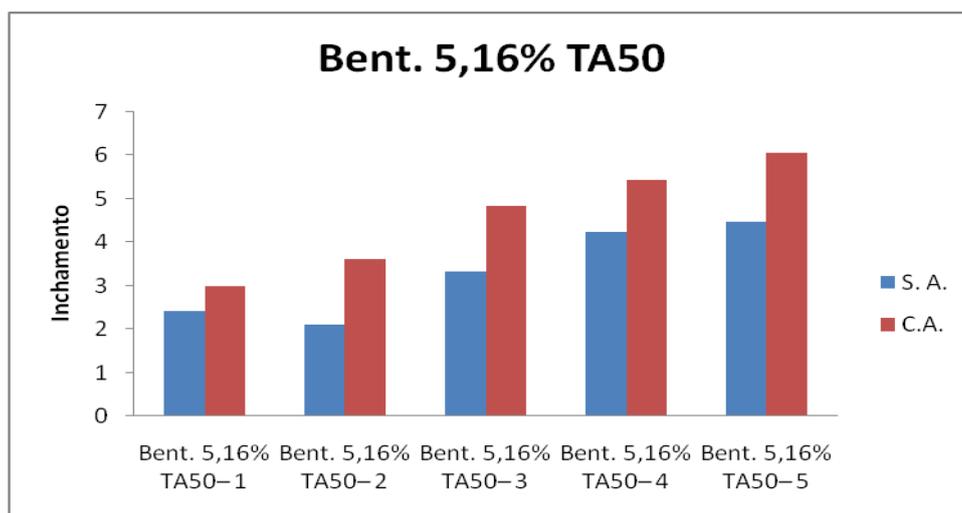


Figura 34: Teste de inchamento de Foster. Bentongel 5,16% TA50.

Conforme foi analisado na Figura 34, ocorreu a predominância de inchamento baixo, variando seus valores entre 2,4 – 6,0mL/g.

A Figura 35 Apresenta os valores do teste de inchamento de Foster para a argila Bentongel organofilizada 6,16%, com tensoativo TA50 em meio ao óleo diesel.

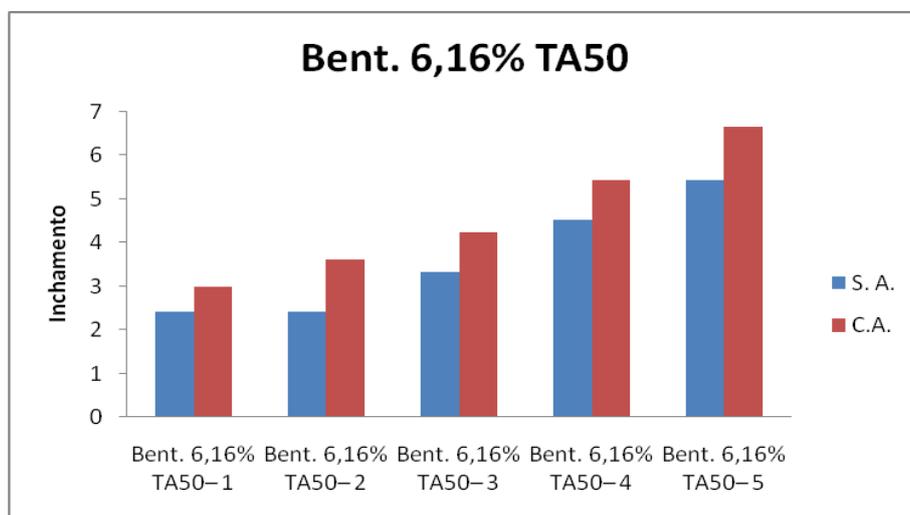


Figura 35: Teste de inchamento de Foster. Bentongel 6,16% TA50.

Na Figura 35, é observado de maneira geral a ocorrência de inchamento baixo, ficando em evidência a pouca afinidade entre a argila, tensoativo e o óleo diesel.

A Figura 36 apresenta os valores do teste de inchamento de Foster para a argila Bentongel organofilizada 7,16%, com tensoativo TA50 em meio ao óleo diesel.

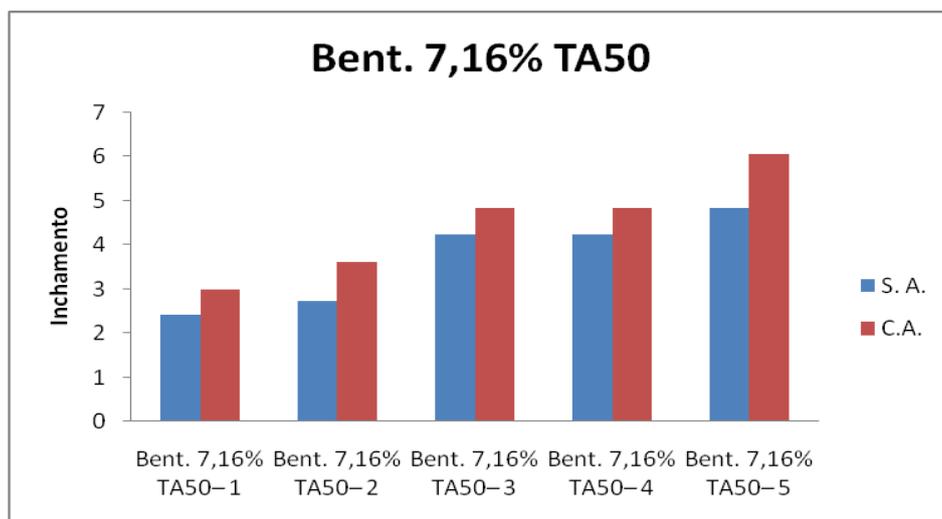


Figura 36: Teste de inchamento de Foster. Bentongel 7,16% TA50.

De acordo com a Figura 36, os testes de inchamentos para a argila Bentongel 7,16% TA50, apresentou inchamentos baixos na maioria de suas medidas, isso leva a crer na baixa afinidade química que o tensoativo TA50 tem com o óleo diesel.

Analisando as figuras com os testes de inchamento de Foster para o tensoativo não iônico TA50 em todas as concentrações de argila e tensoativo, não foram observados valores de inchamento inferiores a 2mL/g que indica um “não inchamento”, apresentando em quase todas as concentrações um inchamento baixo na faixa entre 2 – 5,0mL/g, o que indica uma pequena afinidade química entre o tensoativo, meio orgânico e argila.

A baixa afinidade química entre o tensoativo TA50 e o óleo diesel pode ser explicado devido a presença do grupo hidroxila presente na molécula do tensoativo que não tem interação com o grupo hidrocarboneto presente nas moléculas do óleo diesel.

De um modo geral, os resultados dos testes de inchamento de Foster demonstraram a pouca interação entre a argila, tensoativo e óleo diesel, apesar da predominância de inchamentos baixos, foi observado que com o aumento do teor de tensoativo na composição 5 para as concentrações de 4,16%, 5,16%, 6,16% e 7,16%, tiveram como resultados inchamentos médios, o que leva a crer que o teor de tensoativo se comporta como uma variável influente.

A Figura 37 apresenta os valores do teste de inchamento de Foster para a argila Bentongel organofilizada 3,16%, com tensoativo Praepagem WB em meio ao óleo diesel.

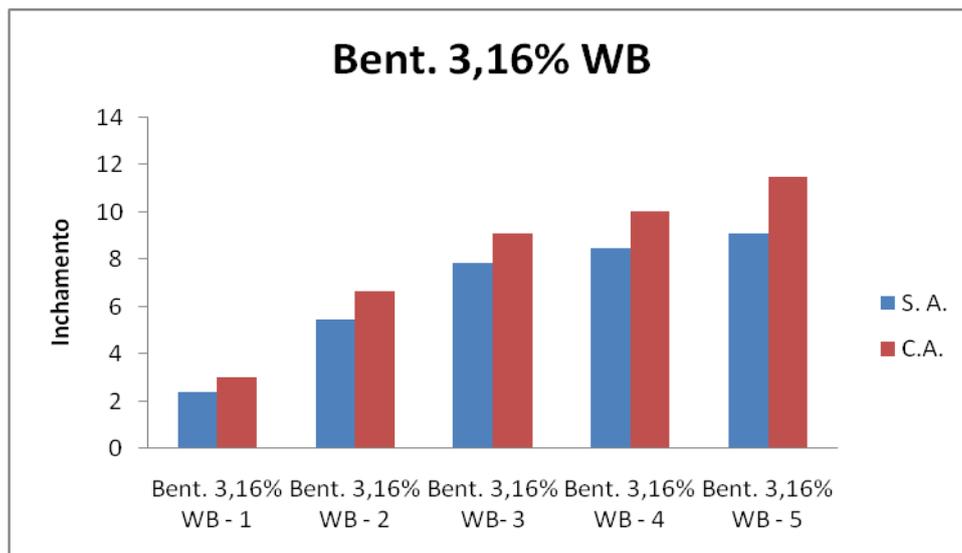


Figura 37: Teste de inchamento de Foster. Bentongel 3,16% WB.

Pode-se observar na Figura 37 que a medida que a quantidade de tensoativo nas argilas foi aumentando o resultado dos testes de inchamento aumentou proporcionalmente. Ou seja, com o aumento da quantidade de tensoativo, aumentasse a afinidade química entre a argila, tensoativo e óleo diesel. Houve a predominância de inchamentos de médio a alto com uma faixa em torno de 9mL/g.

A Figura 38 apresenta os valores do teste de inchamento de Foster para a argila Bentongel organofilizada 4,16%, com tensoativo Praepagem WB em meio ao óleo diesel.

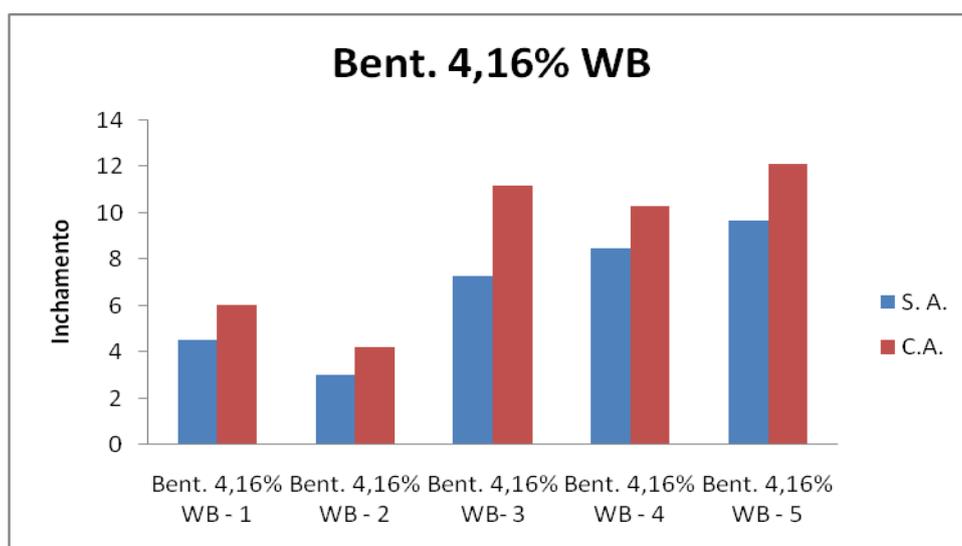


Figura 38: Teste de inchamento de Foster. Bentongel 4,16% WB.

Ao analisar a Figura 38, observa-se que houve a predominância de inchamento alto com valores acima de 10mL/g, quanto maior a quantidade de tensoativo, maiores são os valores dos inchamentos. Podendo supor que ocorra uma maior interação entre os meios envolvidos.

A Figura 39 apresenta os valores do teste de inchamento de Foster para a argila Bentongel organofilizada 5,16%, com tensoativo Praepagem WB em meio ao óleo diesel.

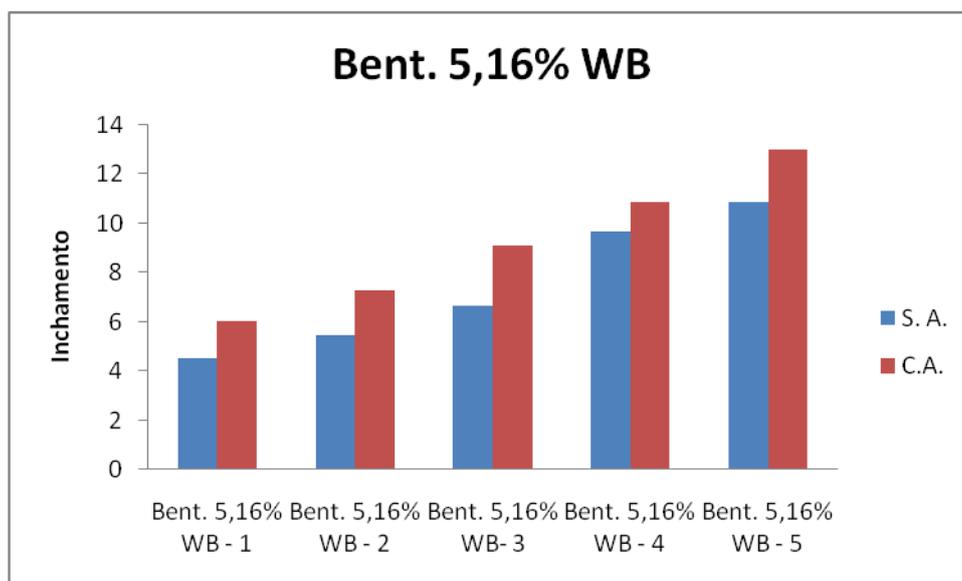


Figura 39: Teste de inchamento de Foster. Bentongel 5,16% WB.

Na Figura 39, houve o progressivo aumento nos valores de inchamento de acordo com o aumento da concentração de tensoativo nas amostras de argilas organofílicas. Acontecendo inchamentos de médio a altos, com valores acima de 10mL/g.

A Figura 40 apresenta os valores do teste de inchamento de Foster para a argila Bentongel organofilizada 6,16%, com tensoativo Praepagem WB em meio ao óleo diesel.

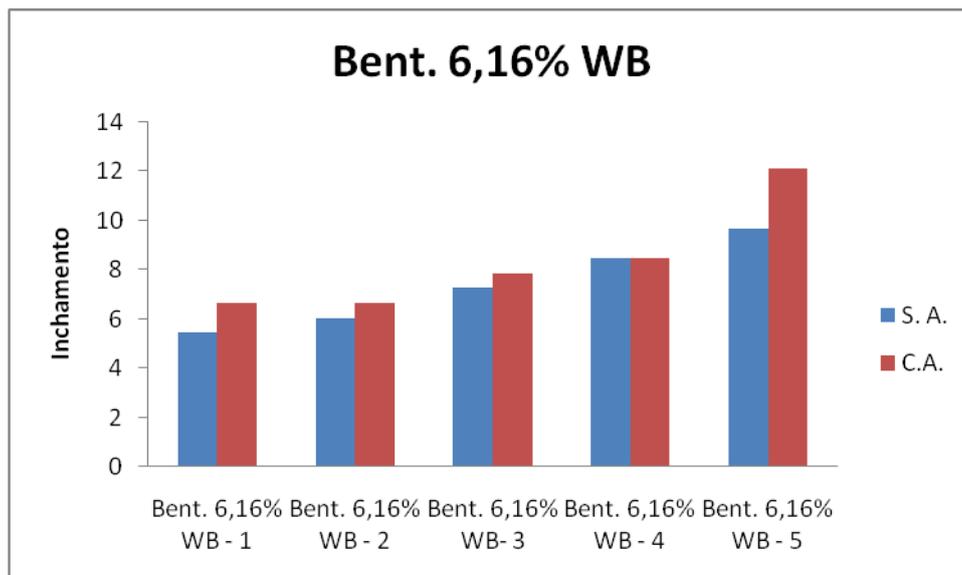


Figura 40: Teste de inchamento de Foster. Bentongel 6,16% WB.

Ao analisar a Figura 40, fica evidente que não houve grandes alterações entre seus valores, mas apresentou características de inchamentos de médios a altos. O que reafirma a boa interação entre os meios envolvidos.

A Figura 41 apresenta os valores do teste de inchamento de Foster para a argila Bentongel organofilizada 7,16%, com tensoativo Praepagem WB em meio ao óleo diesel.

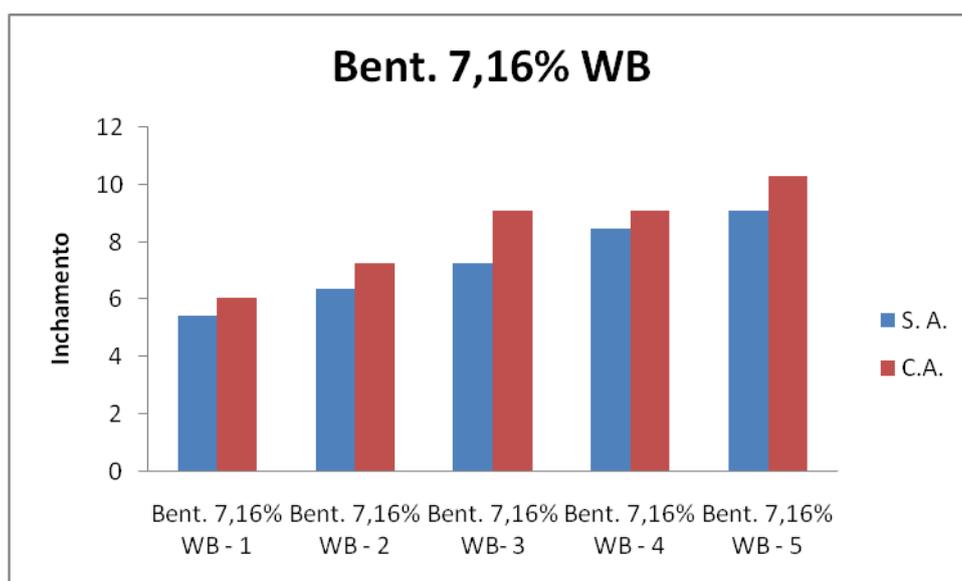


Figura 41: Teste de inchamento de Foster. Bentongel 7,16% WB.

Foi observado na Figura 41, a ocorrência de inchamentos altos em quase todas as amostras de argilas organofílicas, com valores acima de 9mL/g.

Observando as figuras para o tensoativo iônico Praepagem WB, em todas as concentrações de argila e tensoativo, não foi observado valores de inchamento inferiores a 2mL/g que indica um “não inchamento”.

De maneira geral, os testes de inchamento de Foster com o tensoativo iônico Praepagem WB apresentou em quase todas as concentrações um inchamento de médio a alto, o que indica uma boa afinidade química entre o tensoativo, óleo diesel e argila.

Portanto, pode-se dizer que o teor de tensoativo, tanto iônico como não iônico, se mostrou influente e significativo nos ensaios de inchamentos de Foster, ou seja, quanto maior for o teor de tensoativo, maiores serão seus valores nos ensaios de inchamento de Foster, devido o maior recobrimento da superfície da argila e maior interação com o óleo diesel. A concentração de argila nesses ensaios se mostrou uma variável importante, mas não significativa do ponto de vista do rendimento do processo de organofilização.

#### **4.2.4 VISCOSIDADE APARENTE DOS FLUIDOS NÃO AQUOSOS**

A viscosidade aparente para fluidos não aquosos está apresentada nas Figuras 42 a 51. Foi utilizada na nomenclatura dos gráficos abaixo as seguintes siglas para facilitar o entendimento das massas de argila utilizadas. Onde tem-se, Massa 1 corresponde ao valor de 2,4g de argila; Massa 2 corresponde ao valor de 6,0g de argila; Massa 3 corresponde ao valor de 9,6g de argila; e Massa 4 corresponde ao valor de 13,2g de argila. Esses valores são estabelecidos pela norma EP-1EP-00023-A da Petrobrás.

Na Figura 42, estão apresentados os resultados das medidas de viscosidade aparente para 3,16% de argila e tensoativo TA50.

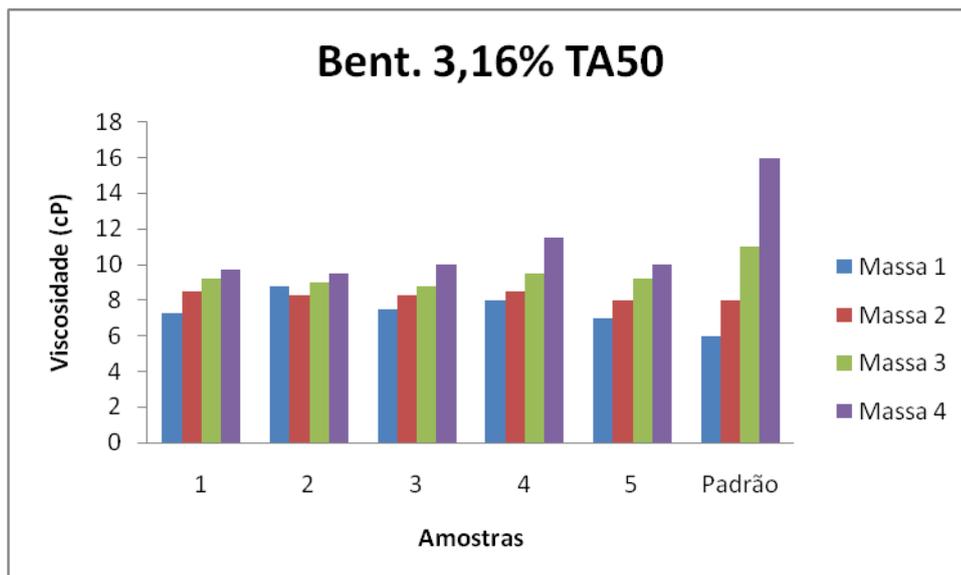


Figura 42: Viscosidade para tensoativo TA50 + 3,16% de argila.

De acordo com a norma EP-1EP-00023-A da Petrobrás, onde relata as massas a serem estudadas nos fluidos não aquosos, foi constatado que para o teor de 3,16% de argila, apenas as massas 2,4g e 6,0g (1 e 2, respectivamente) alcançaram os valores de viscosidade aparente para todos os teores de tensoativo, demonstrado na Figura 42.

Com o aumento da massa da argila organofílica os valores das viscosidades para todos os teores do tensoativo não sofreram grandes alterações, com isso, pode-se dizer que existe pouca afinidade química entre a argila organofilizada com o tensoativo não iônico TA50 no teor de 3,16% e o óleo diesel utilizado nos fluidos de perfuração não aquosos. Esse comportamento também pode ser justificado através das medidas do teste de inchamento, onde a concentração de 3,16% teve um inchamento baixo, consequentemente um fluido pouco viscoso foi produzido.

Na Figura 43, estão apresentados os resultados das medidas de viscosidade aparente para 4,16% de argila e tensoativo TA50.

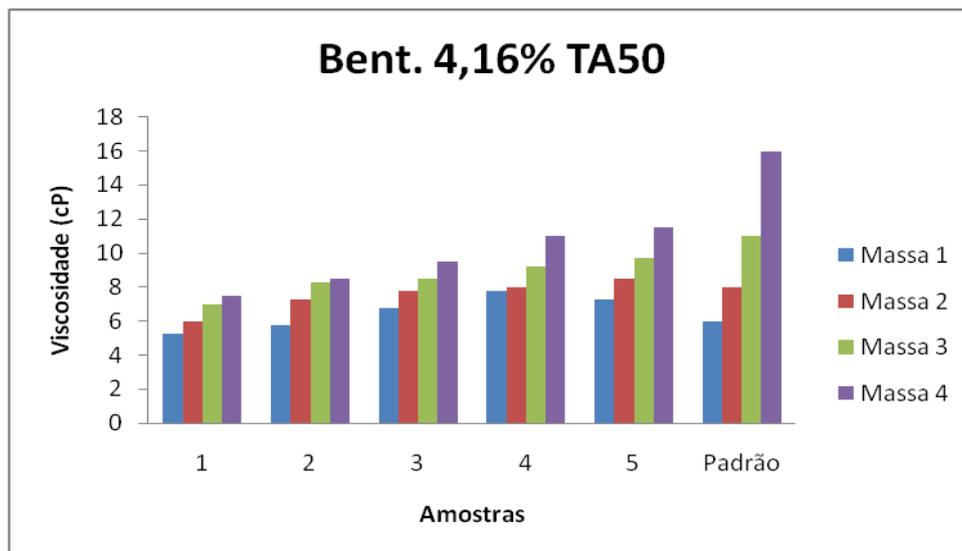


Figura 43: Viscosidade para tensoativo TA50 + 4,16% de argila.

Na Figura 43 com o teor em massa de argila de 4,16%, ocorreu que não se atingiu os valores da viscosidade para nenhuma massa nas composições 1, 2, e 3 de tensoativo, nas composições 4 e 5, foi atingido os valores da viscosidade nas massas 1 e 2, demonstrando assim a baixa afinidade química entre a argila organofilizada com o tensoativo não iônico TA50 no teor de 4,16% e o óleo diesel utilizado nos fluidos de perfuração não aquosos.

A Figura 44, está apresentado os resultados das medidas de viscosidade para o teor de 5,16% de argila com o tensoativo não iônico TA50.

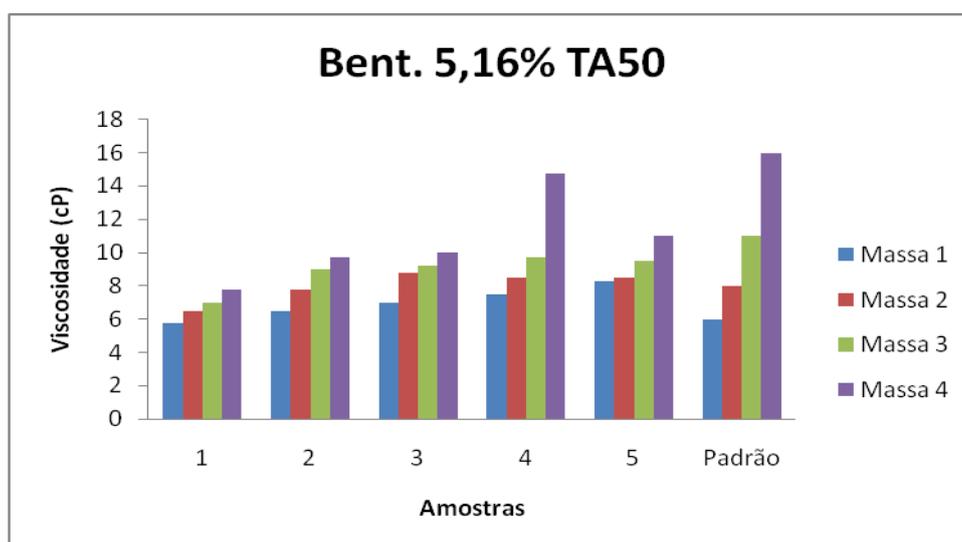


Figura 44: Viscosidade para tensoativo TA50 + 5,16% de argila.

Avaliando-se a Figura 44, podemos identificar um comportamento semelhante para todas as concentrações de tensoativo. Com o aumento do teor em massa da argila organofílica foi notório que os valores das viscosidades, não sofreram grandes alteração, para as variações de massas e para todas as concentrações de tensoativo, assim fica explícito a pouca afinidade química existente entre argila, tensoativo e óleo diesel, apresentando apenas os valores determinados pela norma nas massas 1 e 2 para todas as concentrações mais altas de tensoativos. Reafirmando os resultados obtidos nos testes de inchamentos de Foster, onde a baixa afinidade entre os meios fez com que houvesse inchamentos baixos.

Na Figura 45 estão apresentado os resultados das medidas de viscosidade para o teor de 6,16% de argila com o tensoativo não iônico TA50.

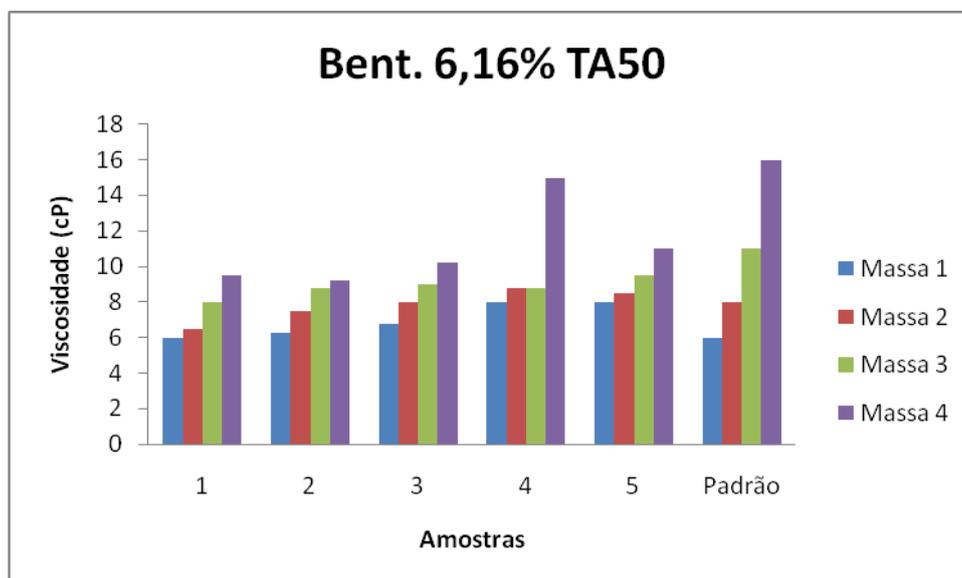


Figura 45: Viscosidade para tensoativo TA50 + 6,16% de argila

Analisando a Figura 45, podemos identificar um comportamento semelhante para todas as concentrações de tensoativo. Com o aumento do teor em massa da argila organofílica foi notório que os valores das viscosidades aparente, não sofreram grandes alterações, assim fica explícito a pouca afinidade química existente entre argila, tensoativo e óleo diesel, apresentando apenas os valores determinados pela norma nas massas 1 e 2 para todas as concentrações mais altas de tensoativos. Reafirmando os resultados obtidos nos testes de inchamentos de Foster.

A Figura 46, está apresentado os resultados das medidas de viscosidade para o teor de 7,16% de argila com o tensoativo não iônico TA50.

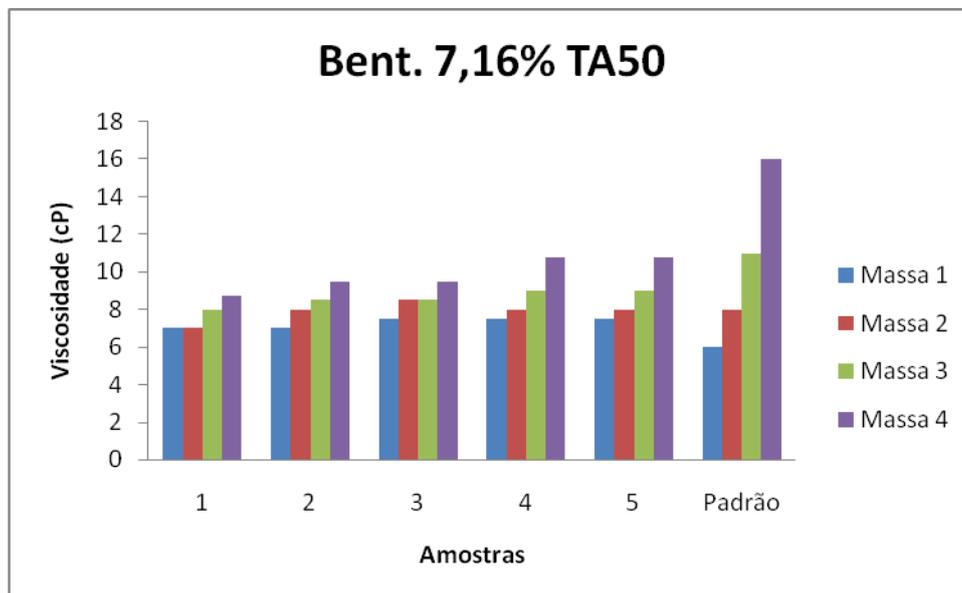


Figura 46: Viscosidade para tensoativo TA50 + 7,16% de argila

Observando a Figura 46, podemos identificar que com aumento do teor em massa da argila organofílica, ficou claro que os valores das viscosidades aparente, não sofreram grandes alterações, assim fica explícito a pouca afinidade química existente entre argila, tensoativo e óleo diesel, apresentando apenas os valores determinados pela norma nas massas 1 e 2 para as concentrações mais altas de tensoativos. Reafirmando os resultados obtidos nos testes de inchamentos de Foster.

De maneira geral, no caso do tensoativo TA 50 dispersões menos concentradas conduzem a resultados uniformes com todos os teores de tensoativos estudados e apresentaram fluidos com baixas viscosidades aparentes.

Como foi identificado nos teste de inchamento de Foster a baixa afinidade entre argila, tensoativo e óleo diesel, com resultados sempre em “inchamentos baixos”, para os ensaios dos fluidos pode-se reafirma esses resultados, com fluidos de baixa viscosidade.

Portanto, pode-se dizer que o tensoativo não iônico TA50 teve um bom comportamento na organofilização da argila bentonítica, sendo comprovado na análise de difração de raios X, com valores altos de distância basal, em contrapartida não

obteve bons resultados de inchamento de Foster e como também nos testes de viscosidades para uso nos fluidos de perfuração.

Na Figura 47, estão apresentados os resultados das medidas de viscosidade aparente para 3,16% de argila bentongel e o tensoativo iônico Praepagem WB.

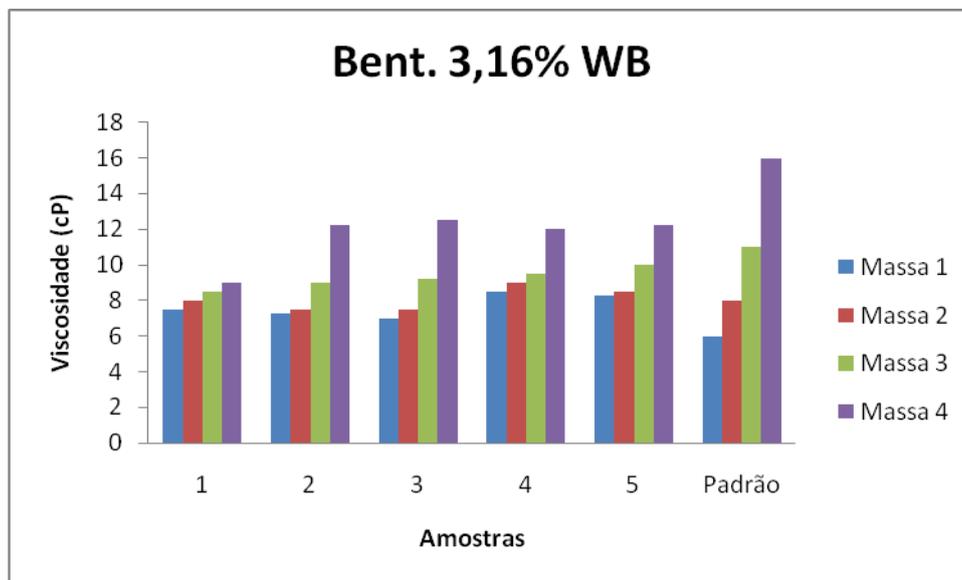


Figura 47: Viscosidade para tensoativo Praepagem WB + 3,16% de argila.

Tomando a Figura 47, e a norma EP-1EP-00023-A da Petrobrás, que relata as massas a serem estudadas nos fluidos não aquosos, foi verificado que para o teor de 3,16% de argila, apenas a massa de 2,4g (massa 1 no gráfico) alcançou o valor de viscosidade aparente para todos os teores de tensoativo WB, para os teores de tensoativo para as composições 2, 4 e 5, além da massa 1, a massa 2 também apresentou o valor normalizado da viscosidade aparente.

À medida que foi aumentando a massa da argila organofilizada, na concentração de 3,16%, os valores das viscosidades para todos os teores do tensoativo não sofreram grandes alterações, portanto, pode-se dizer que existe pouca afinidade química entre a argila organofilizada com o tensoativo iônico Praepagem WB e o óleo diesel utilizado nos fluidos de perfuração não aquosos.

Na Figura 48, estão apresentados os resultados das medidas de viscosidade aparente para 4,16% de argila bentonita e o tensoativo iônico Praepagem WB.

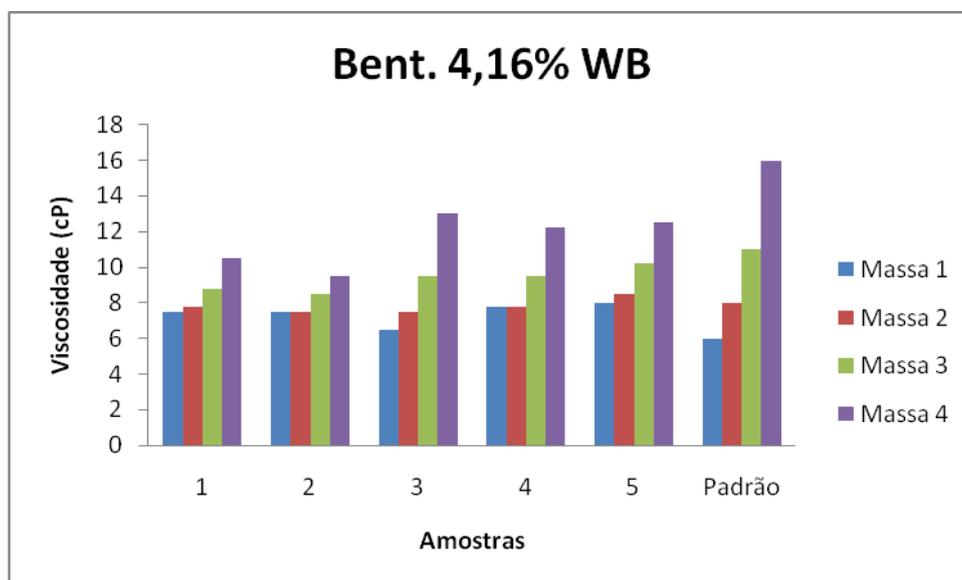


Figura 48: Viscosidade para tensoativo Praepagem WB + 4,16% de argila.

Na Figura 48 com o teor em massa de argila de 4,16%, pode-se dizer que para todas as concentrações de tensoativo apenas a massa 1 alcançou o valor da viscosidade aparente estabelecida pela norma da Petrobrás, na composição 5, foi atingido o valor da viscosidade nas massas 1 e 2, demonstrando assim a baixa afinidade química entre a argila organofilizada com o tensoativo e o óleo diesel utilizado nos fluidos de perfuração não aquosos.

Na Figura 49, estão apresentados os resultados das medidas de viscosidade aparente para 5,16% de argila bentongel e o tensoativo iônico Praepagem WB.

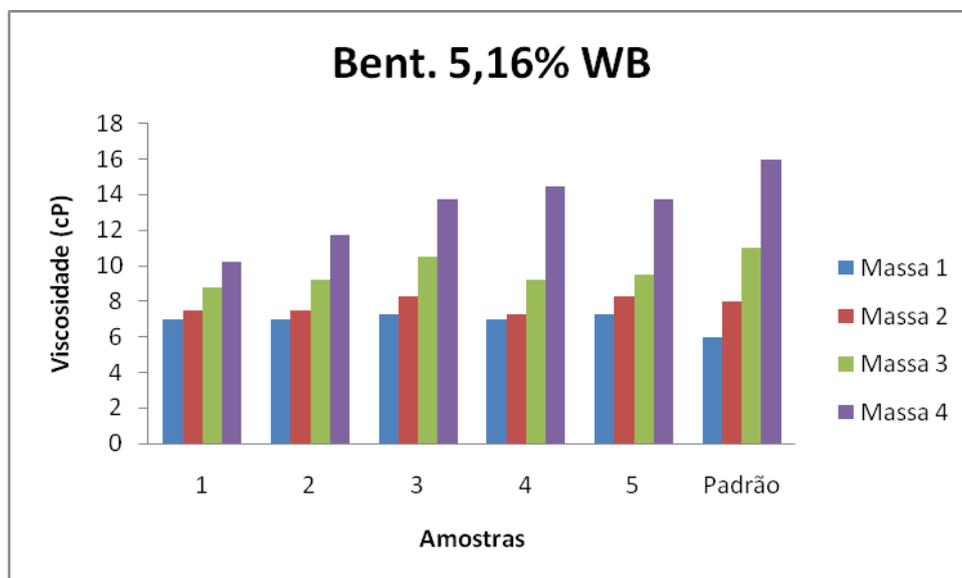


Figura 49: Viscosidade para tensoativo Praepagem WB + 5,16% de argila.

Na Figura 49, apresenta os valores das viscosidade aparentes para a concentração de 5,16% de argila, fica evidente que todas as concentrações de tensoativos alcançaram os valores estabelecidos pela norma na massa 1, podendo ser ressaltado que em todas as massas valores aproximados aos da norma foram obtidos. Levantando a hipótese de que com o aumento da concentração de argila e tensoativo, pode-se aumentar os valores de suas viscosidades.

Na Figura 50, estão apresentados os resultados das medidas de viscosidade aparente para 6,16% de argila bentongel e o tensoativo iônico Praepagem WB.

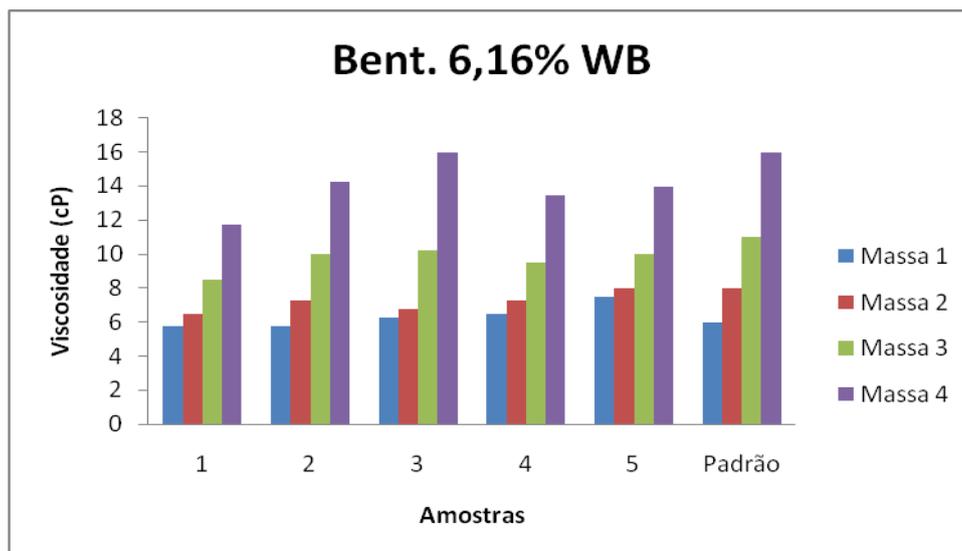


Figura 50: Viscosidade para tensoativo Praepagem WB + 6,16% de argila.

De acordo com a Figura 50, onde mostra o gráfico para a concentração de 6,16% de argila, as viscosidades aparente foram alcançadas nas composições 4, 5 e 6 de tensoativo nas respectivas massas 4, 1 e 2. Ao analisar o gráfico podemos notar a proximidade entre os valores adquiridos e os valores padrão, isso demonstra o aumento do grau de afinidade química entre a argila organofilizada, tensoativo e óleo diesel, com o aumento das concentrações de tensoativo, argila e massa dos mesmos.

Na Figura 51, estão apresentados os resultados das medidas de viscosidade aparente para 7,16% de argila bentongel e o tensoativo iônico Praepagem WB.

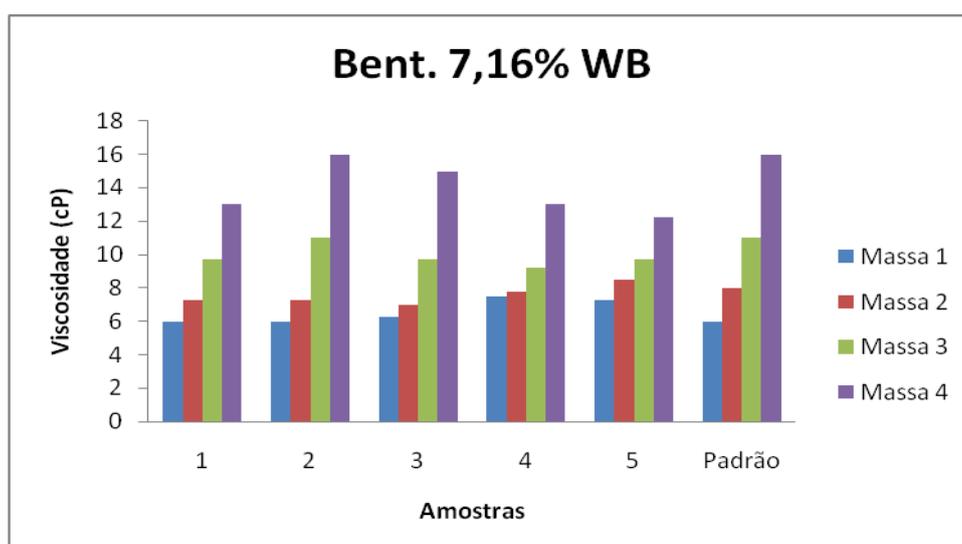


Figura 51: Viscosidade para tensoativo Praepagem WB + 7,16% de argila.

Ao analisar a Figura 51 é notória a proximidade entre os valores adquiridos e os valores padrão, apesar de não ter sido alcançados os valores normatizados em todos os teores de tensoativo, houve um significativo acréscimo nas viscosidades aparentes encontradas, principalmente nas últimas massas para cada concentração de tensoativo, isso confirma o aumento do grau de afinidade química entre a argila organofilizada, tensoativo e óleo diesel, com o aumento das concentrações de tensoativo, argila e massas estudadas.

Assim sendo, o tensoativo iônico Praepagem WB teve um bom comportamento na organofilização da argila bentonítica, sendo comprovado na análise de difração de raios X, com valores altos de distância basal. De acordo com a análise dos gráficos de viscosidade aparente o Praepagem WB se mostrou mais eficiente em relação ao estudo reológico dos fluidos de perfuração não aquosos, demonstrando uma melhor afinidade química entre os meios envolvidos. Ao comparar os testes de inchamento com os resultados do estudo reológico, pode-se dizer que as amostras com resultados de inchamentos altos, possuem uma maior viscosidade em usos de fluidos de perfuração.

Analisando todos os resultados obtidos, podemos dizer que de acordo com os ensaios de caracterização realizados na amostra de argila pura, demonstraram a presença dos minerais acessórios caulinita e quartzo.

Com relação a adição da rota alcoólica no processo de dispersão, este se mostrou eficiente, podendo ser comprovado com o aumento da distância interplanar basal nas amostras da argila organofílica, identificadas pela análise de difração de raios X.

No estudo das variáveis do processo, identificou-se que a concentração da argila se mostrou importante do ponto de vista do rendimento do processo mais não significativa no processo de organofilização. Já o teor de tensoativo se mostrou uma variável importante no processo de organofilização.

De acordo com os resultados encontrados na análise de DRX, o processo de dispersão via rota alcoólica com o tensoativo iônico Praepagem WB, apresentou distância  $d_{001}$  de  $\sim 36\text{\AA}$  encontrado na literatura para  $44\text{\AA}$  encontrado neste trabalho, isso se deve possivelmente com o aumento que se deu pela intercalação do tensoativo entre as lamelas da argila, podendo ser comprovado na análise de fluorescência de raios X.

Para o tensoativo não iônico TA50, visto através da difração de raios X, ficou evidente sua intercalação com o aumento da distância interplanar, com um aumento de 14,07Å para uma média de 46Å, podendo ser comprovado essa intercalação pela análise de fluorescência de raios X.

Em relação a afinidade química dos tensoativos TA50 e Praepagem WB com o meio dispersante óleo diesel feitas por inchamento de Foster, pode-se relatar que o tensoativo não iônico apresentou pouca afinidade química com o óleo diesel, devido a presença do grupo hidroxila presente na molécula do tensoativo que não tem interação com o grupo hidrocarboneto presente nas moléculas do óleo diesel. Já o tensoativo iônico apresentou uma afinidade química com o meio dispersante. Essa baixa afinidade química também foi identificada no momento dos ensaios reológicos, ou seja, com a pouca afinidade química constatada nos ensaios de inchamento de Foster, os fluidos preparados apresentaram baixas viscosidades aparentes. Com isso as propriedades reológicas não foram atingidas para as formulações das amostras de argilas com maiores teores de tensoativos.

Portanto, pode-se dizer que o teor de tensoativo se mostrou uma variável importante nos estudos reológicos, já o teor de argila se mostrou uma variável não significativa. Sendo comprovados nas amostras com os melhores resultados dos teores de tensoativos que foram, 6,16% de argila para a composição 3 de tensoativo e a amostra de 7,16% de argila e composição 2 de tensoativo, para o tensoativo praepagem WB.

## CAPITULO 5

### 5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho podemos concluir que:

- Os ensaios de caracterização por ATG, ATD, DRX e AG evidenciaram que a argila bentongel é constituída por argilominerais do grupo da esmectita, com a presença de minerais acessórios como caulinita e quartzo;
- O estudo do processo de dispersão via rota alcoólica, se apresentou eficiente, podendo ser comprovado com o aumento da distancia interplanar basal nas amostras da argila organofílica;
- O processo de dispersão via rota alcoólica apresentou melhores resultados de viscosidade aparente com o uso do tensoativo iônico Praepagem WB, passando de aproximadamente 36Å encontrado na literatura para 44Å encontrado neste trabalho;
- No processo de organofilização a variável referente a concentração da argila se mostrou importante do ponto de vista do rendimento do processo mais não significativa no processo de organofilização;
- O processo de organofilização adotado foi eficiente na obtenção de bentonitas organofílicas, estando comprovada a presença dos tensoativos intercalados por análises de difração de raios X e fluorescência de raios X;
- As argilas organofílicas obtidas com tensoativo WB, vistas através da difração, evidenciaram a intercalação dos tensoativos através do aumento da distancia interplanar basal, que teve um aumento de 14,07Å para uma média de 44Å;
- As argilas organofílicas obtidas com tensoativo TA50, vistas através da difração, evidenciaram a intercalação dos tensoativos através do aumento da distancia interplanar basal, que teve um aumento de 14,07Å para uma média de 46Å;
- No estudo da viscosidade dos fluidos, apenas as massas com 2,4g e 6,0g para todas as amostras de argila e tensoativo apresentaram valores de viscosidade

aparente dentro dos estabelecidos pela norma EP-1EP-00023A (Petrobrás, 2011), tanto para o tensoativo TA50 como para o Praepagem WB;

- As propriedades reológicas, conforme normatização, não foram atingidas para as formulações com quantidades maiores em massa de argila, com destaque apenas para as argilas organofílicas obtidas com as composições 2 e 3 .
- O tensoativo TA50 mostrou pouca afinidade química com o meio dispersante, comprovados através dos testes de inchamento de Foster e dos ensaios reológicos;
- O tensoativo Praepagem WB mostrou uma afinidade química com o meio dispersante, comprovados através dos testes de inchamento de Foster e dos ensaios reológicos;
- O teor de argila se mostrou uma variável não significativa no estudo da reologia dos fluidos de perfuração;

A partir destas conclusões, verifica-se que no processo de dispersão via rota alcoólica no desenvolvimento de argila organofílicas o uso do álcool etílico se mostrou eficiente, ficando evidente a intercalação dos tensoativos iônicos e não iônicos entre as camadas da argila constatados por difração de raios X e fluorescência de raios X, a partir dos testes de inchamento de Foster podemos determinar se o fluido a ser produzido possuirá uma boa viscosidade aparente.

De maneira geral, a obtenção de argilas organofílicas para fluidos de perfuração não aquosos com o dispersante óleo diesel, nem sempre produz fluidos com as melhores qualidades de viscosidades normatizadas.

## 6. SUGESTÕES

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

1. Estudar a sorção do álcool na argila.
2. Estudar outros tensoativos.
3. Estudar misturas de tensoativos.
4. Estudar outro meio dispersante.
5. Quantificar a afinidade química entre os tensoativos e os meios dispersantes.

Para continuidade deste trabalho, é sugerido o estudo da sorção do álcool na argila, devido a obtenção do aumento da distância interplanar basal entre as camadas da argila com o acréscimo do mesmo. Com intuito de estabelecer os melhores parâmetros dentro das normas estabelecidas pela Petrobrás, propomos os estudos com tensoativos diferentes dos utilizados neste trabalho, por ter sido constatado a baixa afinidade química entre os meios envolvidos, além de outro meio dispersante, pois, sabe-se que o óleo diesel não está sendo mais usado no preparo dos fluidos não aquosos, devido seus grandes danos ao meio ambiente.

## CAPITULO 6

### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FERREIRA,H.S.;MARTINS, A.B.; COSTA, D.L.; TEIXEIRA NETO, E.; MELO, T.J.A.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C.; **Desenvolvimento de uma planta piloto para produção de argilas organofílicas com tensoativos não-iônicos**. Anais: Congresso Brasileiro de Ceramica, 2008, Florianopolis. 52 Congresso Brasileiro de Ceramica, 2008.
2. SHEN,Y.; **Sorption of non-ionic surfactants to soil: the role of soil mineral composition**. Chemosphere 41, 711 – 716, 2000.
3. MARTINS, A.B.; FERREIRA, H.S.; COSTA, D.L.; CARDOSO, M.A.F.; FERREIRA, H.C.; NEVES, G.A.; **Estudo das variáveis do processo de preparação das dispersões de argila bentoníticas para obtenção de argilas organofílicas**. Anais: Congresso Brasileiro de Ceramica, 2008, Florianopolis. 52 Congresso Brasileiro de Ceramica, 2008.
4. FERREIRA , H. S.; MARTINS, A.B.; COSSIELLO, R.F.; MELO, T.J.A.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. ; **Estudo da incorporação de tensoativos não- iônicos em argilas bentônicas para obtenção de argilas organofílicas**. Anais: Congresso Brasileiro de Ceramica, 2008, Florianopolis. 52 Congresso Brasileiro de Ceramica, 2008.
5. ROELOFS ,J.C.A.A; P.H. BERBEN ,P.H.; **Preparation and performance of synthetic organoclays**. Applied Clay Science 33 (2006) 13–20.
6. FALODE, O.A , Ehinola, O.A. , NEBEIFE, P.C.; **Evaluation of local bentonitic clay as oil well drilling fluids in Nigeria**. Applied Clay Science 39 (2008) 19–27.
7. Fluidos de perfuração- **Introdução aos fluidos de perfuração**- Curso de fluido de perfuração e completação; Universidade Integrada do Brasil.
8. VIKAS MAHTO, SHARMA,V.P.; **Rheological study of a water based oil well drilling fluid**. Journal of Petroleum Science and Engineering 45 (2004) 123– 128.

9. AMORIM, L.V.; GOMES, C.M.; SILVA, F.L.H.; FERREIRA, H.C.; **Comportamento reológico de dispersões de argilas bentoníticas: efeitos do tipo de ferramenta, velocidade e tempo de agitação.** Cerâmica 48 (308) Out/Nov/Dez 2002.
10. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DIAZ, F. R.; **Organoclays: Properties, preparation and applications.** Applied Clay Science <sup>JCR</sup>, v. 42, p. 8-24, 2008.
11. FERREIRA, H.S.; **Otimização do processo de organofilização de bentonitas visando seu uso em fluidos de perfuração não aquosos.** Tese apresentada ao programa de pós- graduação em engenharia de processos da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.
12. VALENZUELA DIAZ, F. R.; **Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas.** Tese apresentada a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 1994.
13. SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H.C.; **Argilas Bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtos/fornecedores nacionais e internacionais.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP), V. 3, n.2, p. 26-35, 2008.
14. ANIRUDHAN, T.S.; RAMACHANDRAN, M.; **Adsorptive removal of tannin from aqueous solutions by cationic surfactant-modified bentonite clay;** Journal of Colloid and Interface Science 299, 116–124, 2006.
15. SOUSA, P.S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas.** 2ª Ed. Vol 1, São Paulo: Ed. Da USP/Edgard Blucher Ltda, 1975.
16. <https://www.google.com.br/search?q=bentonite+structure>. Acessado em 05/03/2013.
17. LUZ, A.B.; OLIVEIRA, C.H.; **Bentonita;** Rochas e Minerais industriais: usos e especificações, 2005, pág. 217 a 230.
18. Departamento Nacional de Produção Mineral: **Sumário de Bentonita 2012.**
19. ARAÚJO, E. M.; MELO, T.J.A.; SANTANA, L.N.L.; BARBOSA, R.; FERREIRA, H.S.; OLIVEIRA, A.D.; ARAÚJO, H.L.; JUNIOR, M.M.A.; **Sintetização e caracterização de argilas organofílicas a partir de diferentes sais quaternários de amônio visando sua utilização em nanocompósitos.** Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba, 2004.

20. VALENZUELA DIAZ, F.R.; **Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argilas esmectíticas e do sal quaternário de amônio.** “ARQUAD 2HT-75”. Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, 1999.
21. BREAKWELL, IAIN K.; HOMER, JOHN; LAWRENCE, MONIQUE A.M.; MCWHINNIE, WILLIAM R.; **Studies of organophilic clays: the distribution of quaternary ammonium compounds on clay surfaces and the role of impurities;** Polyhedron, vol. 14. n° 1718, pp. 2511 – 2518, 1995.
22. MCLAUCHLIN, A.R.; THOMAS, N.L.; **Preparation and characterization of organoclays based on an amphoteric surfactant.** Journal of Colloid and Interface Science 321, 39–43, 2008.
23. CUI, LILI; KHRAMOV, DIMITRI M.; BIELAWSKI, CHRISTOPHER W.; HUNTER, D.L.; YOON, P.J.; PAUL, D.R.; **Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation;** Polymer 49, 3751–3761, 2008.
24. ELEMEN, SENIHA; KUMBASAR, EMRIYE PERRIN AKÇAKOCA; YAPAR, SAADET; **Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network;** Dyes and Pigments 95 (2012) 102-111.
25. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ VALENZUELA, F.R.; **Argilas organofílicas: rotas de obtenção e suas aplicações.**
26. PEREIRA, K.R.O.; RODRIGUES, M.G.F.; VALENZUELA DIAZ, F.R.; **Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos;** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2.2 (2007) 01 – 08.
27. ZYŁA, G.; CHOLEWA, M.; WITEK, A.; **Dependence of viscosity of suspensions of ceramic nanopowders in ethyl alcohol on concentration and temperature.** Nanoscale Research Letters, 2012.
28. SALCEDO, R.; SALMO, M.; CABRERA, A.; SANSORES, L.E.; **Clay promoted oligomerisation of benzylic alcohols via EAS pathway: a theoretical study.** Journal of Molecular Structure (Theochem) 497 (2000) 75–82.
29. FÉLIX, T.F.; VIDAL, E. L. F; GARCIA, R. B.; COSTA, M.; GIRÃO, J. H. S; **Desenvolvimento de fluidos de perfuração à base de água com alta capacidade de inibição e alta lubrificidade.** 4º PDPETRO, Campinas, SP, Outubro de 2007.

30. SANTOYO,E.; SANTOYO-GUTIEÂRREZ, S.; GARCIA,A.; ESPINOSA,G.; MOYA, S. L.; **Rheological property measurement of drilling fluids used in geothermal wells.** Applied Thermal Engineering 21 (2001) 283-302.
31. SHUIXIANG,XIE ; GUANCHENG,JIANG; MIAN, CHEN; HAO,DENG; GUANGQUAN, LIU; YU,XU; JIANHUA,WANG; KANG,QIU; **An environment friendly drilling fluid system.** SCIENCE DIRECT; PETROL. EXPLOR. DEVELOP., 38(3): 369–378, 2011.
32. ZOU,JING; ZHU,HONG; WANG,FANGHUI; SUI,HAIYUN; FAN, JIANTAO; **Preparation of a new inorganic–organic composite flocculant used in solid–liquid separation for waste drilling fluid.** Chemical Engineering Journal 171, 350–356, 2011.
33. Fonte:<http://www.google.com.br/search?q=representa%C3%A7%C3%A3o+de+perfura%C3%A7%C3%A3o>
34. MAIRS, H.; SMITH, J.;MELTON, R.; PASMORE, J.; MARUCA, S.; **Efeitos ambientais dos cascalhos associados a fluidos não- aquosos: fundamentos técnicos.**Anexo IX. Monitoramento Ambiental em Atividades de Perfuração Exploratória Marítima(MAPEM). Relatório Águas Profundas, 2000.
35. MARCHIORO, G. B. et al. **Avaliação dos impactos da exploração e produção de hidrocarbonetos no Banco dos Abrolhos e adjacências.** Revista Megadiversidade, vol. 1, n. 2, pp. 225-310, Belo Horizonte, outubro de 2005.
36. MATVEENKO, V. N.; KIRSANOV, E. A.; **The Viscosity and Structure of Dispersed Systems.** Vestnik Moskovskogo Universiteta. Khimiya, No. 4, pp. 243–276, 2011.
37. MACHADO, J. C. V.; **Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRÁS, 2002.
38. MELO, K. C.; **Avaliação e modelagem reológica de fluidos de perfuração base água.** Dissertação apresentada no Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal – RN, 2008.
39. NORMA EP-1EP-00011-A: “ **VISCOSIFICANTE PARA FLUIDOS USADOS NA EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO E GÁS**” PETROBRÁS, 2011.

40. NORMA EP-1EP-00023-A: **“ARGILA ORGANOFÍLICA PARA FLUIDOS DE PERFURAÇÃO À BASE DE ÓLEO – ESPECIFICAÇÃO E MÉTODO DE ENSAIO”** PETROBRÁS, 2011.
41. FERREIRA, H.C.; CHEN, T.; ZANDONADI, A. R. & SOUSA SANTOS, P. **Correlações lineares entre áreas específicas de caulins determinadas por diversos métodos – aplicação a alguns caulins do nordeste brasileiro (estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte).** Cerâmica, v. 18, n. 71, p. 333, 1972.
42. FOSTER, M. D., **Geochemical studies of clay minerals. Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite.** Amer. Miner. 38, 994, 1953.
43. SOUSA SANTOS, P., **Ciência e tecnologia de argilas**, Editora Edgard Blücher, vol. 2, p. 609, São Paulo, 1989.
44. ZYŁA, G.; CHOLEWA, M.; WITEK, A.; **Dependence of viscosity of suspensions of ceramic nanopowders in ethyl alcohol on concentration and temperature.** Nanoscale Research Letters, 2012.
45. SOUSA, F. K. A.; **Estudo de composição de argilas organofílicas para fluidos de perfuração de poços de petróleo em águas ultraprofundas.** Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) –Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2010.
46. GUEDES, I. C.; FERREIRA, H. S.; **Desenvolvimento e aplicação de argilas organofílicas em tintas e vernizes.** Relatório de PIBIC 2011-2012.
47. PATENTE: PI 0901329-6A2(22) – 2011.
48. GOMES, N. L.; FERREIRA, H. S.; **Desenvolvimento e aplicação de argilas organofílicas em tintas e vernizes.** Relatório de PIBIC 2011-2012.
49. SHEN, Y.; **Preparations of organobentonite using nonionic surfactants.** Chemosphere 44, 989 – 995, 2001.

## ANEXOS

Os ensaios das amostras de dispersões argila+água+álcool apresentou os seguintes valores de viscosidades aparente e plástica, tabeladas a seguir.

Tabela 8: Medidas das viscosidades aparente e plástica para as amostras de argila+água+álcool

<b>Amostra de argila Bentongel+água+álcool (%)</b>	<b>Tempo de cura(h)</b>	<b>Temp. da Dispersão (°C)</b>	<b>Vel. De Agitação (rpm)</b>	<b>VA (cP)</b>	<b>VP (cP)</b>
<b>3,16% - 100% H<sub>2</sub>O</b>	16	TA	5000	4,0	3,0
<b>3,16% - 75% H<sub>2</sub>O</b>	16	TA	5000	6,5	5,0
<b>3,16% - 50% H<sub>2</sub>O</b>	16	TA	5000	8,5	6,0
<b>4,16% - 100% H<sub>2</sub>O</b>	16	TA	5000	6,0	4,0
<b>4,16% - 75% H<sub>2</sub>O</b>	16	TA	5000	9,5	6,0
<b>4,16% - 50% H<sub>2</sub>O</b>	16	TA	5000	11,5	7,0
<b>5,16% - 100% H<sub>2</sub>O</b>	16	TA	5000	8,0	5,0
<b>5,16% - 75% H<sub>2</sub>O</b>	16	TA	5000	12,5	7,0
<b>5,16% - 50% H<sub>2</sub>O</b>	16	TA	5000	14,5	8,0
<b>6,16% - 75% H<sub>2</sub>O</b>	16	TA	5000	25,0	12,0
<b>6,16% - 50% H<sub>2</sub>O</b>	16	TA	5000	26,0	11,0
<b>7,16% - 100% H<sub>2</sub>O</b>	16	TA	5000	16,5	8,0
<b>7,16% - 75% H<sub>2</sub>O</b>	16	TA	5000	24,0	12,0
<b>7,16% - 50% H<sub>2</sub>O</b>	16	TA	5000	25,5	11,0

Normatização - Petrobras N-2605 - VA $\geq$ 15cP e VP $\geq$ 4cP