

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

**HEBER SIVINI FERREIRA**

**Otimização do Processo de Organofilização  
de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos  
de Perfuração não Aquosos**

Campina Grande – PB  
Maio / 2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Heber Sivini Ferreira**

**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 Processo da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), em cumprimento as exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos

**Orientadores:** Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves  
Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira

Campina Grande – PB  
Maio / 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

F383o

2009 Ferreira, Heber Sivini.

Otimização do processo de organofilização de bentonitas visando seu uso em fluidos de perfuração não aquosos / Heber Sivini Ferreira. — Campina Grande, 2009.

111 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processo) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves, Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira.

1. Argilas Organofílicas. 2. Fluidos não Aquosos. 3. Perfuração. I. Título.

CDU – 661.184.2(043)

Heber Sivini Ferreira

**Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu  
Uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos**

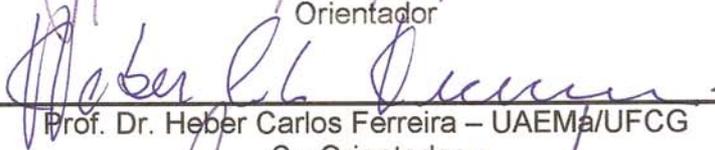
Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processo da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), em cumprimento as exigências para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

APROVADA EM 22/05/2009

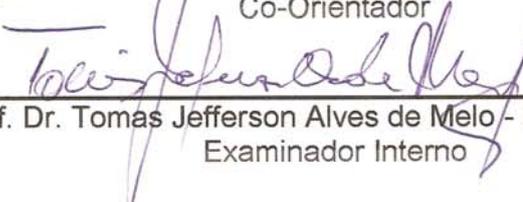
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves – UAEMA/ UFCG  
Orientador



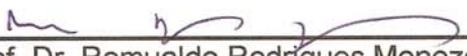
Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira – UAEMA/UFCG  
Co-Orientador



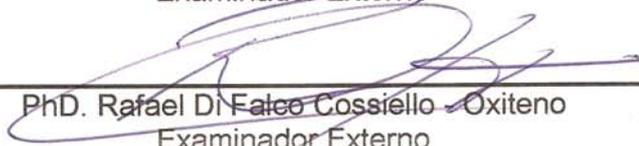
Prof. Dr. Tomas Jefferson Alves de Melo - UAEMA/UFCG  
Examinador Interno



Prof<sup>a</sup>. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana - UAEMA/UFCG  
Examinadora Interna



Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes – UAEP/ UFCG  
Examinador Externo



PhD. Rafael Di Falco Cossiello - Oxiteno  
Examinador Externo

Campina Grande – PB  
Maio / 2009

## **VITAE DO CANDIDATO**

Engenheiro de Materiais pela UFCG (2003)

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo PPGCEMat/UFCG (2005)

13 publicações em periódicos

48 publicações em anais de congressos

## **AGRADECIMENTOS**

À DEUS.

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

Aos Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira, Prof. Dr. Tomas Jefferson Alves de Melo, Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana, pela atenção, sugestões, informações e revisões críticas do texto.

À Coordenação do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos, na pessoa do Coordenador Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva, pelo apoio e atenção no atendimento sempre que solicitados.

Aos amigos do Laboratório de Reciclagem, Alice, Danúbia, Mirtys, Elaine, Juliana Cartaxo, Juliana Marques, Kegenaldo, Andre Wesley e Lizandra.

Aos amigos do LABDES, Jorge, Nilton, Giovani, Sidnei, Kelly, Suelene e Prof. Kepler.

Ao Prof . PhD Erico Teixeira Neto da UFABC e PhD. Rafael Di Falco Cossiello da Oxitenó.

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

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

A CAPES, a OXITENO e a FINEP pelo apoio financeiro.

## PUBLICAÇÕES

Ferreira, H. S. ; Menezes, R. R. ; Ferreira, H.S. ; Martins, A. B. ; Neves, G. A. ; Ferreira, H. C., **Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos.** Cerâmica, v. 54, p. 77-85, 2008.

Ferreira, H. S. ; Martins, A. B. ; Ferreira, H. C. ; Neves, G. A., **Uso da difração de raios x para controle do processo de organofilização.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 1, p. 28-36, 2006.

Martins, A. B.; Ferreira, H. S. ; Costa, D. L. ; Cardoso, M. A. F. ; Neves, G. A. ; Ferreira, H. C. . **Estudo das variáveis do processo de preparação das dispersões de argila bentoníticas para obtenção de argilas organofílicas.** 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, Florianópolis-SC.

Costa, D. L. ; Cardoso, M. A. F. ; Ferreira, H. S. ; Neves, G. A. ; Ferreira, H. C. . **Avaliação das variáveis de processo na obtenção de argilas organofílicas.** 18º CBECIMAT, 2008, Porto de Galinhas-PE.

Ferreira, H. S. ; Martins, A. B. ; Costa, D. L. ; Ferreira, H. C. ; Melo, T. J. A. ; Neves, G. A. ; Teixeira Neto, E. . **Otimização do processo de organofilização para aplicações em fluidos de perfuração base óleo.** 2008 RIO OIL & Gas Expo and Conference, 2008, Rio de Janeiro-RJ.

Cardoso, M. A. F. ; Costa, D. L. ; Ferreira, H. S. ; Martins, A. B. ; Neves, G. A. ; Ferreira, H. C. . **Desenvolvimento de argilas organofílicas para uso em fluidos de perfuração base óleo.** In: V CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE, 2008, Campina Grande-PB.

Martins, A. B. ; Ferreira, H. S. ; Ferreira, H. C. ; Neves, G. A., **Desenvolvimento de Argilas Bentoníticas Organofilizadas para Uso em Fluidos Não Aquosos de Baixo Conteúdo Aromático.**, 4º PDPetro, 2007, p. 1-10, Campinas-SP.

Ferreira, H. S. ; Martins, A. B. ; Ferreira, H. C. ; Neves, G. A. . **Controle do Processo de Organofilização Uso da Difração de Raios X.** 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006, Blumenau – SC.

**ÍNDICE**

Índice.....	i
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tabelas.....	x
Abreviaturas.....	xi
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>01</b>
1.0 Introdução.....	01
1.1 Objetivo Geral.....	03
1.2 Objetivos Específicos.....	04
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>05</b>
2.0 Revisão Bibliográfica.....	05
2.1 Argilas Bentoníticas (Bentonitas).....	05
2.1.1 Desenvolvimento Econômico/Mercadológico.....	06
2.2 Classificação das Bentonitas.....	07
2.2.1 Bentonitas que não Incham em Presença de Água.....	08
2.2.2 Bentonitas que Incham em Presença de Água.....	08
2.3 Argilas Esmeclíticas.....	09
2.4 Argilas Organofílicas.....	11
2.5 Síntese de Bentonitas Organofílicas.....	12
2.6 Sais Quaternários de Amônio(Tensoativos).....	16
2.7 Variáveis de Processo.....	18
2.8 Fluidos de Perfuração.....	19
2.9 Fluidos não Aquosos.....	20
2.10 Normatização.....	23
2.11 Mecanismo de Estabilização.....	23
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>26</b>
3.0 Materiais e Métodos.....	26
3.1 Materiais.....	26
3.1.1 Argila Bentonítica.....	26
3.1.2 Sais Quaternários de Amônio.....	27
3.1.3 Meios Líquidos Orgânicos Dispersantes.....	27

3.2 Métodos.....	28
3.2.1 Caracterização.....	27
3.2.1.1 Grau de Finura (GF).....	29
3.2.1.2 Capacidade de Troca de Cátions(CTC).....	29
3.2.1.3 Área Específica (AE).....	29
3.2.1.4 Análise Granulométrica por Difração de Laser (AG).....	29
3.2.1.5 Análise Química por Fluorescência de Raios X (EDX).....	30
3.2.1.6 Difração de Raios X(DRX).....	31
3.2.1.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho(IR)...	32
3.2.1.8 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD e TG).....	32
3.2.2 Preparação de Dispersões .....	33
3.2.3 Processo de Organofilização.....	34
3.2.4 Inchamento de Foster.....	35
3.2.5 Preparação dos Fluidos não Aquosos.....	36
3.2.6 Viscosidade Aparente dos Fluidos não Aquosos.....	36
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>38</b>
4.0 Resultados e Discussão.....	38
4.1 Caracterização das Argilas Bentoníticas.....	38
4.1.1 Grau de Finura (GF).....	38
4.1.2 Capacidade de Troca de Cátions(CTC).....	39
4.1.3 Área Específica (AE).....	39
4.1.4 Análise Granulométrica por Difração de Laser(AG).....	40
4.1.5 Composição Química por Fluorescência de Raios X (EDX).....	42
4.1.6 Difração de Raios X(DRX).....	43
4.1.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho(IR).....	44
4.1.8 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD e TG).....	45
4.2 Viscosidades das Dispersões Argilosas em Meio Aquoso.....	47
4.3 Caracterização dos Sais Quaternários de Amônio.....	49
4.3.1 Análise termogravimétrica (TG).....	49

---

4.4 Argilas Organofílicas.....	50
4.4.1 Difração de Raios X(DRX).....	50
4.4.2 Análise Termogravimétrica.....	85
4.4.3 Inchamento de Foster.....	87
4.4.4 Viscosidade aparente dos fluidos não aquosos.....	94
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>101</b>
5.0 Conclusões.....	101
<b>CAPÍTULO 6.....</b>	<b>103</b>
6.0 Sugestões.....	103
<b>CAPÍTULO 7.....</b>	<b>104</b>
7.0 Referências.....	104

## RESUMO

Os fluidos base água são amplamente utilizados em operações de perfuração de poços, entretanto, em perfurações sensíveis ao contato com a água, (folhelhos arenosos), e ultra profundas podem-se utilizar fluidos de perfuração base óleo. Nestes casos, a argila bentonítica, usada como agente viscosificante, não pode ser usada sem um prévio tratamento orgânico para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas e possam ser dispersas em meios orgânicos. Estas argilas depois de tratadas são chamadas de argilas organofílicas, e são geralmente obtidas através da adição, em meio aquoso, de um sal quaternário de amônio cujo cátion substitui na estrutura do argilomineral, o cátion presente disponível que geralmente é o sódio. O processo de organofilização, composto de várias etapas, nem sempre garante a obtenção de argilas organofílicas de boa qualidade, sendo importante destacar as variáveis de processo bem como a escolha das matérias-primas a serem utilizadas. Propõe-se então, neste trabalho, um estudo detalhado das variáveis envolvidas no processo de dispersão das argilas bentoníticas (velocidade de agitação, tempo e temperatura de cura), e também no processo de organofilização (tempo e temperatura de cura) procurando relacionar as viscosidades aparente e plástica das dispersões argilosas com a eficiência do processo de organofilização, bem como, observar a influência de outras variáveis envolvidas diretamente no processo de organofilização (tipo de argila, tipo de tensoativo e presença de defloculante sódico). O processo de organofilização será otimizado observando-se resultados de difração de raios X, termogravimetria, inchamento de Foster e viscosidade aparente dos fluidos. Observou-se através deste trabalho que as variáveis de processo tanto envolvidas na dispersão das argilas quanto na organofilização, do ponto de vista da caracterização, não têm grande influência na intensidade e nem na posição dos deslocamentos dos picos referentes à distância interplanar basal provocados pela incorporação do tensoativo às argilas bentoníticas sendo influentes o tipo de argila e tensoativo e a presença de sódio como agente defloculante, e que tem influência nas propriedades reológicas sendo influentes também o tipo de argila e tensoativo.

Palavras Chaves – argilas organofílicas, fluidos não aquosos, perfuração

## ABSTRACT

The water base fluids are widely used in the drilling of wells, however, some drilling operations are sensitive to contact of water like shales and ultra deep and no aqueous fluids are used for drilling. In these cases, the bentonite clay, used as a viscosifier agent can not be used without treatment for their organic surfaces become hydrophobic and it can be dispersed in organic ways. These clays after treatment are called organophilic clays, and are usually obtained by adding, in water, a quaternary ammonium salt where its cation replaces on the clay mineral structure the present cation that is generally sodium. The process of organofilization, composed of several steps, do not produce organophilic clay of high quality, and highlight the importance of process variables and the choice of raw materials to be used. This work propose, a detailed study of the variables involved in the process of dispersion of bentonite clay (speed of agitation, time and temperature of curing), and also in the process of organofilization (time and temperature of curing) trying correlate apparent and plastic viscosities of dispersions clay with the efficiency of the organofilization, and observe the influence of other variables involved directly in the organofilization (type of clay, type of surfactant and the presence of sodium deflocculant). The process of organofilization will be optimized observing the results of X-ray diffraction, thermogravimetry, Foster swelling and apparent viscosity of fluids. This work shows that the variables involved in the process of dispersion of clay and in organofilization, by characterization, have no influence on intensity and in the position of displacement of the peaks of basal interplanar distance caused by addition of surfactant to bentonite clay been influent the type of clay and surfactant and the presence of sodium as a deflocculant, and have influence in rheological properties been influent too the type of clay and surfactant.

Keywords - organophilic clays, non-aqueous fluids, drilling.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Hidratação das esmectitas. Fonte: Lumus e Azar, 1986.....	9
Figura 2 - Estrutura da montmorilonita. Fonte: Paiva, 2008b.....	10
Figura 3 - Diagrama esquemático de uma argila organofílica, onde moléculas de sal quaternário de amônio foram introduzidas nas camadas interlamelares de uma argila bentonítica. Fonte: Paiva, 2008a.....	13
Figura 4 — Representação esquemática dos possíveis arranjos para as camadas orgânicas do sal entre as lamelas de argila: a) monocamada; b) bicamada; c) pseuso-tricama; d) estrutura tipo parafina. Fonte: Paiva, 2008b.....	15
Figura 5 - Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, R = radical orgânico, X- = halogênio Paiva, 2008b.....	17
Figura 6 – Aspecto de um fluido de perfuração aquoso. Fonte: <a href="http://www.brownsdrilling.com/photo_gallery.htm">www.brownsdrilling.com/photo_gallery.htm</a> .....	19
Figura 7 - Composições (%massa) típicas de fluidos aquosos (a) e não aquosos (NAF) (b). Fonte: Bernier, 2003.....	20
Figura 8 – Descarte não controlado e suas conseqüências ambientais. Fonte: Bernier, 2003.....	22
Figura 9 – Processo de re-injeção de fluidos não aquosos. Fonte: Bernier, 2003.....	22
Figura 10 – Granulometro à laser CILAS 1064.....	30
Figura 11 – Florescência de raios X EDX 720.....	30
Figura 12 – Difrátometro de raios X XRD6000.....	31
Figura 13 – Espectofotômetro de IR TM 360 FT-IR.....	32
Figura 14 – Analisador térmico TA 60h.....	33
Figura 15 - Resultados das análises granulométricas das argilas: chocolate (a), Brasgel PA (b) e Cloisite Na+(c).....	41
Figura 16 - Difração de raios X das argilas: chocolate (a), Brasgel PA (b) e Cloisite Na+ (c).....	43
Figura 17 – Espectro de infravermelho das argilas bentoníticas estudadas.....	44
Figura 18 – Análises termicas das argilas: chocolate (a), Brasgel PA (b) e Cloisite Na+ (c).....	46
Figura 19 - Resultados de termogravimetria Praepagen HY.....	49
Figura 20 - Resultados de termogravimetria Praepagen WB.....	49
Figura 21 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das	

dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Brasgel PA à 1500rpm em TA.....	51
Figura 22 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Brasgel PA à 1500rpm em 80°C.....	52
Figura 23 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Brasgel PA à 17000rpm em TA.....	53
Figura 24 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Brasgel PA à 17000rpm em 80°C.....	54
Figura 25 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cloisite Na+ à 1500rpm em TA.....	55
Figura 26 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cloisite Na+ à 1500rpm em 80°C.....	56
Figura 27 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cloisite Na+ à 17000rpm em TA.....	57
Figura 28 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cloisite Na+ à 17000rpm em 80°C.....	58
Figura 29 - Resultados da influência da presença de defloculante sem cura, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 1500rpm em TA.....	59
Figura 30 - Resultados da influência da presença de defloculante com cura de 24h, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 1500rpm em TA.....	60
Figura 31 - Resultados da influência da presença de defloculante sem cura, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 1500rpm em 80°C.....	61
Figura 32 - Resultados da influência da presença de defloculante com cura de 24h, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 1500rpm em 80°C.....	62
Figura 33 - Resultados da influência da presença de defloculante sem cura,	

na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 17000rpm em TA.....	63
Figura 34 - Resultados da influência da presença de defloculante com cura de 24h, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 17000rpm em TA.....	64
Figura 35 - Resultados da influência da presença de defloculante sem cura, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 17000rpm em 80°C.....	65
Figura 36 - Resultados da influência da presença de defloculante com cura de 24h, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 17000rpm em 80°C....	66
Figura 37 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Brasgel PA à 1500rpm em TA.....	67
Figura 38 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Brasgel PA à 1500rpm em 80°C.....	68
Figura 39 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Brasgel PA à 17000rpm em TA.....	69
Figura 40 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Brasgel PA à 17000rpm em 80°C.....	70
Figura 41 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cloisite Na+ à 1500rpm em TA.....	71
Figura 42 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cloisite Na+ à 1500rpm em 80°C.....	72
Figura 43 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cloisite Na+ à 17000rpm em TA.....	73
Figura 44 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cloisite Na+ à 17000rpm em 80°C.....	74
Figura 45 - Resultados da influência da presença de defloculante sem cura,	

na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 1500rpm em TA.....	75
Figura 46 - Resultados da influência da presença de defloculante com cura De 24h, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 1500rpm em TA.....	76
Figura 47 - Resultados da influência da presença de defloculante sem cura, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 1500rpm em 80°C.....	77
Figura 48 - Resultados da influência da presença de defloculante com cura de 24h, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 1500rpm em 80°C.....	78
Figura 49 - Resultados da influência da presença de defloculante sem cura, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 17000rpm em TA.....	79
Figura 50 - Resultados da influência da presença de defloculante com cura De 24h, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 17000rpm em TA.....	80
Figura 51 - Resultados da influência da presença de defloculante sem cura, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 17000rpm em 80°C.....	81
Figura 52 - Resultados da influência da presença de defloculante com cura de 24h, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 17000rpm em 80°C....	82
Figura 53 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com a parafina e amostras tratadas com o Praepagem HY.....	95
Figura 54 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com a parafina e amostras tratadas com o Praepagem WB.....	96
Figura 55 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o diesel e amostras tratadas com o Praepagem HY.....	97
Figura 56 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o diesel e amostras tratadas com o Praepagem WB.....	98
Figura 57 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o éster e amostras tratadas com o Praepagem HY.....	99
Figura 58 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o éster e amostras tratadas com o Praepagem WB.....	100

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Requisitos mínimos de viscosidade aparente para fluidos de perfuração base óleo. Fonte: Petrobras, 1997a.....	23
Tabela 2 – Variáveis estudadas para dispersão e organofilização.....	35
Tabela 3 – Grau de finura das amostras de argilas bentonitas.....	38
Tabela 4 – Capacidade de troca de cátions das amostras de argilas Bentonitas.....	39
Tabela 5 – Área específica das amostras de argilas bentonitas.....	39
Tabela 6 – Composição química das argilas Chocolate, Brasgel PA e Cloisite Na+.....	42
Tabela 7 – Resultados de viscosidades das argilas estudadas.....	48
Tabela 8 - Legenda das Figuras.....	50
Tabela 9 - Perda de Massa (%) das argilas organofilizadas com tensoativo Praepagem HY®.....	86
Tabela 10 - Perda de Massa (%) das argilas organofilizadas com tensoativo Praepagem WB®.....	86
Tabela 11 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Óleo Diesel e Praepagem HY.....	88
Tabela 12 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Parafina e Praepagem HY.....	89
Tabela 13 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Éster e Praepagem HY.....	90
Tabela 14 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Óleo Diesel e Praepagem WB.....	91
Tabela 15 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Parafina e Praepagem WB.....	92
Tabela 16 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Éster e Praepagem WB.....	93
Tabela 17 - Amostras tratadas com o Praepagem HY.....	94
Tabela 18 - Amostras tratadas com o Praepagem WB.....	95

## ABREVIATURAS

® - Marca registrada

Å – Angstrom ( $10^{-10}$ m)

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AE – Área específica

AG – Análise granulométrica por difração de laser

ATD – Análise térmica diferencial

BUN – Bentonit União Nordeste S.A.

CPS – Contagem por segundos

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

EDX - Análise química por fluorescência de raios X com detector de energia dispersiva

EECC - Energia de estabilização do campo cristalino

GF – Grau de finura

IR – Espectroscopia na região do infravermelho

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  – Carbonato de sódio

NAF – Non aqueous fluids (fluidos não aquosos)

PA – Pro análise

PAH – Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

PR – Perda ao rubro

TG – Análise térmica gravimétrica

UFMG – Universidade Federal de Campina Grande

VA – Viscosidade aparente

VP – Viscosidade plástica

## 1.0 INTRODUÇÃO

Argilas bentoníticas têm sido usadas há muitos anos como agente disperso na composição de fluidos de perfuração de poços de petróleo base água, desempenhando diversas funções durante todo o processo (Caenn & Chillingar, 1996; Darley e Gray, 1988 e Lumus e Azar, 1986). Para que um fluido possa exercer todas as suas funções, suas propriedades físico-químicas e reológicas devem ser cuidadosamente controladas como forma de garantir o seu bom desempenho. Com o passar dos anos e uma exploração desordenada e mal planejada nas ocorrências das argilas bentoníticas de Boa Vista, PB, houve a extinção das variedades mais nobres com perda de qualidade e por conseqüência uma maior dificuldade na obtenção de fluidos de perfuração adequados para operações de perfuração usando estas argilas. Recentemente, estudos foram realizados com o objetivo de otimizar e melhorar a qualidade dos fluidos de perfuração obtidos com as argilas provenientes das Minas Lages e Juá, localizadas no município de Boa Vista, PB. Estes estudos mostraram que por meio de tratamentos diversos, ainda é possível obter-se fluidos de perfuração com propriedades físico-químicas e reológicas que atendam as normas vigentes e as necessidades do mercado (Amorim, 2003, Campos, 2007).

Em perfurações sensíveis ao contato com a água (folhelhos arenosos), ultra profundas e “offshore”, torna-se necessária à utilização de fluidos de perfuração base óleo (Mahto & Sharma, 2004). Nestes casos, as argilas bentoníticas não podem ser usadas sem um prévio tratamento orgânico para que suas superfícies se tornem hidrofóbicas, pois naturalmente seu estado é hidrofílico (Silva e Ferreira, 2008a e 2008b; Coelho e Souza Santos, 2007; Paiva, Morales e Valenzuela Diaz 2008a e Paiva, 2008a e 2008b ). Uma vez tratadas, somente podem ser dispersas em meios orgânicos, não interagindo com água. Estas argilas depois de tratadas são chamadas de argilas organofílicas, e são obtidas, dentre outros métodos, por meio da adição, em meio aquoso, de um tensoativo iônico que substitui o íon  $\text{Na}^+$  na estrutura do argilomineral (Van Olphen, 1991 Silva e Ferreira, 2008b; Coelho e Souza

Santos, 2007; Paiva, Morales e Valenzuela Diaz 2008a e Paiva, Morales e Valenzuela Diaz, 2008b).

Vale salientar que as argilas organofílicas, além desta aplicação, têm sido objeto de estudo por grupos que visam sua incorporação em matrizes poliméricas na produção de compósitos nanoaditivados, produtos de limpeza, cosméticos, etc., o que evidencia sua importância econômica e tecnológica.

Em aplicações específicas apenas o tratamento de organofilização não produz uma argila organofílica de qualidade, em virtude de diversos fatores que passamos a destacar: em primeiro lugar deve haver a escolha correta do tensoativo de forma a ser compatível com o meio dispersor; em segundo lugar adequada troca do cátion  $\text{Na}^+$  pelos radicais orgânicos e por último pelo fato das argilas naturais possuírem uma grande quantidade de elementos contaminantes, geralmente na forma de minerais acessórios (Singh, Pandey & Charma, 1992). Estes minerais não só dificultam a troca estequiométrica do tensoativo pelo íon  $\text{Na}^+$  (Valenzuela Diaz, 1999; Paiva, Morales e Valenzuela Diaz 2008a e 2008b), como também prejudicam o desempenho das argilas como agente viscosificante produzindo fluidos de perfuração com propriedades abaixo dos níveis normatizados (Amorim, 2003).

Os fluidos base óleo foram inicialmente formulados com óleo diesel, tendo-se uma excelente inibição da reatividade com folhelhos, boa lubricidade e mínima corrosão, no entanto provocavam sérios danos ambientais devido ao alto conteúdo aromático. Assim houve uma tentativa de substituição do óleo diesel por óleo mineral, que está livre de hidrocarbonetos aromáticos, porém sem sucesso, pois o óleo mineral não é capaz de biodegradar-se em um curto espaço de tempo. Passou-se então a usar-se uma base sintética, obtidas com ésteres graxos, que possuem as propriedades desejadas e menor grau de toxicidade (Reis, 2003).

Devido aos problemas de obtenção de argilas organofílicas de boa qualidade foi desenvolvida uma nova sistemática de purificação de argilas esmectitas antes da organofilização, visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo tendo como agente dispersante o diesel, e devido aos problemas ambientais, também o éster e a parafina (Ferreira, 2005). Foi utilizada uma variante do tradicional inchamento de Foster (Foster, 1953) visando determinar a compatibilidade das argilas organofílicas com os meios dispersantes

acoplado ao uso da difração de raios X para, através da expansão interplanar basal, maximizar a adição dos sais quaternários de amônio, aprimorando assim o processo de organofilização. Em 2006 (Araújo, et al, 2006) foi estudada a eliminação de matéria orgânica e ferro livre de bentonitas que melhorou a incorporação de sais de amônio entre as lâminas de argilas.

As argilas organofílicas constituem-se num insumo necessário à elaboração de fluidos de perfuração base óleo, tendo como agentes dispersantes óleo diesel marítimo, ésteres e parafinas.

O Brasil é líder mundial em exploração de petróleo em águas profundas e o sucesso das operações de perfuração e seu custo, dependem fundamentalmente, da qualidade dos fluidos de perfuração.

A Paraíba é líder nacional na produção de bentonita beneficiada, sendo o município de Boa Vista, PB responsável por 80% da produção nacional (Silva e Ferreira, 2008a).

A importância dessa proposta está baseada no desenvolvimento de uma tecnologia nacional que viabilizará, através do estudo das variáveis envolvidas em todo o processo de organofilização, a produção de argilas organofílicas e conseqüente substituição dessas argilas importadas por um produto nacional de custo menor e de qualidade similar. Os resultados obtidos também servirão de subsídio para modificação pela Petrobrás da atual normatização existente que se refere somente ao óleo diesel marítimo, que esta em desuso em razão dos sérios danos causados ao meio ambiente (Norman et al,2002; Bernier et al,2003; Mahto e Sharma,2004; Bybee et al,2004; Nweke e Okpokwasili,2005 e CONAMA, 2000).

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Esta tese tem por objetivo a otimização do processo de organofilização de argilas bentoníticas visando seu uso em fluidos de perfuração não aquosos, através do estudo detalhado das variáveis de processo envolvidas na dispersão das argilas bentoníticas (velocidade de agitação, tempo e temperatura de cura), no processo de organofilização (tempo e temperatura de

cura) e também a análise da influência do tipo de argila e tensoativo e da presença ou ausência do defloculante sódico.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desta tese são os seguintes:

- 1) caracterizar física e mineralogicamente as amostras de argilas;
- 2) estudar as variáveis do processo de dispersão, a fim de relacionar, com a viscosidade aparente (VA) e plástica (VP), a qualidade da organofilização;
- 3) verificar a influência das variáveis de processo no deslocamento e intensidade do  $d_{001}$  das argilas modificadas, durante o processo de organofilização;
- 4) verificar a influência das variáveis de processo no teor incorporado de tensoativo, durante o processo de organofilização;
- 5) verificar a influência das variáveis de processo na compatibilidade das argilas modificadas com os meios dispersores por meio de inchamento de Foster;
- 6) verificar a influência da presença ou ausência de um defloculante sódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) durante o processo de organofilização;
- 7) verificar a influência das variáveis de processo, na reologia (VA) de fluidos de perfuração não aquosos obtidos com as argilas modificadas.
- 8) desenvolver argilas organofílicas de qualidade otimizada adequadas a perfuração de poços de petróleo.

## 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ARGILAS BENTONÍICAS (BENTONITAS)

O nome bentonita foi aplicado pela primeira vez em 1898 a uma argila plástica coloidal encontrada no Fort Benton em Wyoming (EUA), de onde veio a origem do seu nome. Apresenta propriedade específica e peculiar de aumentar várias vezes o seu volume inicial se umedecida com água e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações muito baixas, em torno de 2 % (Souza Santos, 1992; Silva e Ferreira 2008a).

A bentonita é considerada geologicamente um produto de alteração de cinzas vulcânicas sendo definida como: “rocha composta essencialmente por um material cristalino, semelhante a uma argila, formado por uma desvitrificação conseguinte de alteração de um material ígneo, usualmente cinzas vulcânicas, em ambientes alcalinos com circulação restrita de água” (Pereira, 2003; Souza Santos, 1992; Silva e Ferreira 2008a). Posteriormente, a bentonita foi definida como “uma argila esmectítica que tenha ou que nela possam ser desenvolvidas propriedades, que as permita ter usos tecnológicos análogos as bentonitas tradicionais estrangeiras ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade, pode ser chamada bentonita, não importando se é ou não originária de cinzas vulcânicas ácidas” (Souza Santos, 1992; Silva e Ferreira 2008a). Portanto, modernamente, pode-se definir bentonita como sendo uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas especialmente a montmorilonita, não importando qual seja a origem geológica (Valenzuela Díaz, Souza Santos & Souza Santos, 1992; Silva e Ferreira 2008a).

As argilas bentoníticas são agregadas em pacotes laminares como cartas de um baralho. Cada lâmina tem a espessura de 10 Å, ou seja, cada milímetro comporta 1 milhão de lâminas. Se, espalhadas umas ao lado das outras, as lâminas presentes em cada milímetro da argila ocupariam uma área de 750 m<sup>2</sup> o

que reflete sua elevada área superficial. Ao entrarem em contato com água, os pacotes de argila vão se separando à medida que a água penetra entre as camadas. Este efeito é chamado de dispersão — a separação das lâminas aumenta sua superfície exposta com as cargas superficiais e oriundas do desequilíbrio elétrico, atraindo as moléculas de água, criando um sol (Dennis et al, 2001). O sol com mais de 2% de sólidos em massa pode-se transformar isotermicamente em gel com o repouso e novamente em sol quando submetido a nova agitação. A este fenômeno dar-se o nome de tixotropia, propriedade de grande importância para fluidos de perfuração de poços (Souza Santos, 1992)

### 2.1.1 Desenvolvimento Econômico/Mercadológico

Estimativas feitas ainda no início da década de noventa, pelo “Bureau of Mines” dos Estados Unidos, mostraram que as reservas conhecidas de bentonita foram avaliadas em cerca de 1,36 bilhões de toneladas; com os Estados Unidos participando com mais da metade deste total, a ex-URSS com aproximadamente 17%, e a América do Sul com menos de 2%. (DNPM, 2001).

No Brasil, em 2006, as reservas de bentonita totalizaram cerca de 47 milhões de toneladas, sendo 40 milhões referentes às reservas medidas e 7 milhões as reservas estimadas. O Estado do Paraná tem a maior porção das reservas medidas (43%), enquanto a Paraíba tem o maior fatia das indicadas (65%). No total (medida + indicada), as reservas paranaenses representam 36% do total e as paraibanas, 31% (DNPM, 2007). No tocante à produção mundial, a única estatística disponível preliminar é referente aos Estados Unidos, com uma produção da ordem de 4,6 milhões de toneladas de bentonita/ano. Ficando o Brasil entre os dez principais produtores. Em 2006, a quantidade de bentonita bruta e beneficiada produzida no Estado da Paraíba representou 86% do total da produção brasileira, sendo a parcela restante produzida no Estado de São Paulo (13%) e no Estado do Paraná (0,5%).

No segmento de processamento, desintegração, homogeneização, secagem e “ativação”, pela adição do carbonato de sódio (barrilha), a empresa paraibana

BUN (Bentonit União Nordeste S.A.) responde por 80,0%, seguindo-a vêm a Argos Extração e Beneficiamento de Minerais Ltda. (12,1%), a Sociedade Extrativa Santa Fé Ltda. (4,3%), a Aligra Indústria e Comércio de Argila Ltda. (1,8%) e a Bentonita do Paraná Mineração Ltda. (0,9%). Sua distribuição geográfica deu-se da seguinte forma: Boa Vista/PB (com 80,9% do total), Taubaté/SP (com 13,9%), Tremembé/SP (4,3%) e de Quatro Barras/PR (0,9%). A Paraíba, é o principal estado produtor desse bem mineral, tanto bruto quanto beneficiado e tem atuando nove empresas e cerca de quatorze minas.

Os dados relativos ao consumo de bentonita bruta, no ano de 2006, indicaram a seguinte distribuição: pelotização (45,24%), extração de petróleo/gás (21,98%), fabricação de filtros (10,53%), fundição (7,15%), construção civil (4,78%), cosméticos (3,83%), tintas; esmalte e vernizes (1,84%), cerâmica branca (0,46%), não especificado (4,19%).

Os municípios de Boa Vista e Campina Grande, ambos no Estado da Paraíba, foram responsáveis por quase 87% da comercialização de bentonita bruta no país, sendo ainda, o primeiro, onde ficou concentrada mais da metade da comercialização (DNPM, 2007; Silva e Ferreira, 2008a).

## 2.2 CLASSIFICAÇÃO DAS BENTONITAS

As bentonitas classificam-se segundo seus cátions trocáveis presentes em: homocatiônica: quando há predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio, sendo chamadas de bentonitas sódicas ou cálcicas, respectivamente; policatiônica: quando não há predominância de um tipo de cátion trocável, como sódio, cálcio, magnésio, potássio e outros que podem estar presentes neste tipo de bentonita em teores equivalentes (Valenzuela Díaz, Souza Santos & Souza Santos, 1992; Silva e Ferreira, 2008a).

Para uso industrial existem dois tipos de argilas bentoníticas: as que não incham em presença de água, que são geralmente policatiônicas ou preponderantemente cálcicas e as que incham em presença de água, nas quais o

sódio é o cátion interlamelar preponderante (Valenzuela Díaz, Souza Santos & Souza Santos, 1992; Silva e Ferreira, 2008a).

### **2.2.1 BENTONITAS QUE NÃO INCHAM EM PRESENÇA DE ÁGUA**

As bentonitas que não incham em presença de água são aquelas que não tem sódio como cátion interlamelar preponderante, são geralmente cálcicas ou policatiônicas e quando expostas à umidade atmosférica adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares de água. Ao contrário das bentonitas sódicas, em meio aquoso a adsorção de mais camadas de moléculas de água não ocorre; não se dá a delaminação (separação completa das lamínas de argila) acentuada das partículas e estas precipitam rapidamente em dispersões aquosas (vide Fig. 1) (Souza Santos, 1992; Valenzuela Díaz, 1999).

### **2.2.2 BENTONITAS QUE INCHAM EM PRESENÇA DE ÁGUA**

As bentonitas sódicas quando expostas à umidade atmosférica adsorvem água na quantidade correspondente a uma camada monomolecular em torno de cada partícula. Em meio aquoso, essas argilas adsorvem continuamente várias camadas de moléculas de água, inchando e aumentando de volume em até 3x o  $d_{001}$ . Essa adsorção contínua promove a delaminação das partículas proporcionando às argilas bentoníticas, que incham em água, os seus usos tecnológicos exclusivos típicos (Silva e Ferreira, 2008b, Valenzuela Díaz, 1999) (Fig. 1).

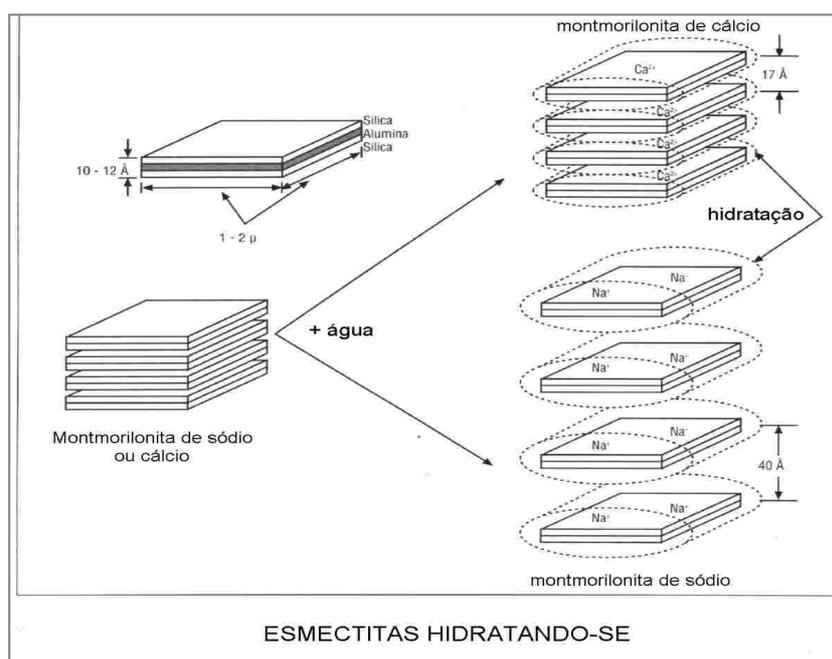


Figura 1 – Hidratação das esmectitas. Fonte: Lumus e Azar, 1986.

## 2.3 ARGILAS ESMECTÍICAS

As argilas esmectíticas são constituídas por argilominerais trifórmicos, di ou trioctaédricos do grupo da esmectita. Nas posições tetraédricas, pode haver substituição isomórfica de Si por Al e nas posições octaédricas Al por Mg, Fe ou outros (vide Fig. 2). Quaisquer que sejam os cátions, a estrutura estará desequilibrada eletricamente, com uma deficiência de aproximadamente 0,66 de carga positiva por célula unitária. Essa deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados fixados reversivelmente às camadas, podendo assim ser trocados por outros cátions (Grimshaw, 1971, Souza Santos, 1992, Paiva, Morales e Valenzuela Diaz, 2008a e 2008b).

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

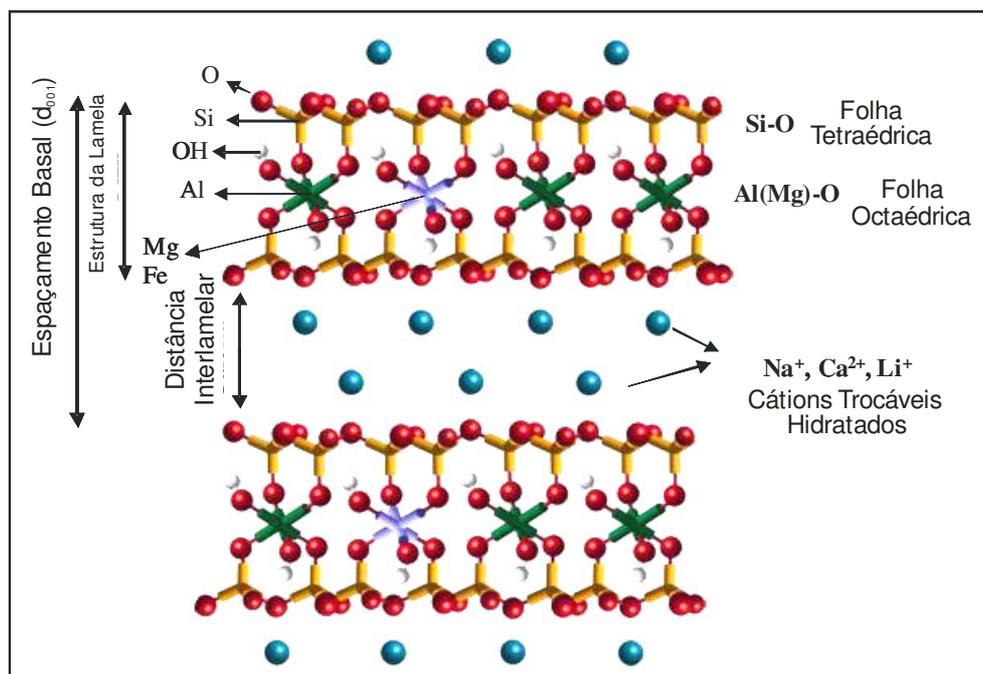


Figura 2 - Estrutura da montmorilonita. Fonte: Paiva, 2008b

As esmectitas possuem a capacidade de trocar os cátions fixados na superfície (devido ao desbalanceamento de carga nas arestas das partículas) e entre as camadas (devido às substituições isomórficas nas folhas dos tetraedros e octaedros) sem sofrer modificação na estrutura cristalina. A capacidade de troca de cátions (CTC) das esmectitas varia de 80 a 150 meq/100g, sendo superior à maioria dos demais argilominerais que geralmente não ultrapassa 40 meq/100g de argila seca. A facilidade de troca de cátions depende da sua valência, concentração, dimensões e hidratação além de outros fatores. A reversibilidade da reação re-estabelece o equilíbrio no sistema sobre as reações de troca, dessa forma, em função do tempo, se um cátion trocável está em contato com uma solução aquosa de dois cátions diferentes. A preferência de troca por um dos cátions depende da entropia, da energia de estabilização do campo cristalino (EECC), da distorção de Jack Teller, das atividades dos íons, da energia livre de hidratação e da energia eletrostática de interação predominantemente nas posições dos cátions trocáveis (Souza Santos, 1992).

A ocorrência mais comum é de esmectitas homocatiônicas com predominância do cátion Na<sup>+</sup> em Wyoming (EUA), ou Ca<sup>2+</sup>, nas esmectitas do

Mississippi (EUA). As esmectitas brasileiras são normalmente policatiônicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes. A única esmectita brasileira contendo parte apreciável de sódio como cátion trocável é a de Boa Vista, PB (Zandonadi, 1982; Souza Santos, 1992).

Além de “adsorverem” cátions inorgânicos e água, as esmectitas podem interagir com moléculas orgânicas em posições interlamelares. Essas moléculas podem ser derivadas de aminas, proteínas, ácidos e outros; elas substituem os cátions trocáveis formando camadas mono ou dimoleculares quando iônicas. Os cátions orgânicos também podem ser fixados rigidamente à superfície externa e reagir com outros compostos orgânicos. De acordo com o grau de “adsorção”, o argilomineral pode adquirir um caráter parcialmente ou totalmente hidrofóbico, permitindo a síntese de materiais com propriedades bastante específicas. Essas argilas após reação com substâncias orgânicas são denominadas de argilas organofílicas (Souza Santos, 1992, Silva e Ferreira, 2008a, Coelho e Souza Santos, 2007 e Paiva, Morales e Valenzuela Diaz, 2008a e 2008b).

## 2.4 ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Argilas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 20, após a introdução, em 1913, da técnica de difração de raios X (Silva e Ferreira, 2008a, Coelho e Souza Santos, 2007 e Paiva, Morales e Valenzuela Diaz, 2008a e 2008b).

Não sendo as argilas bentoníticas naturalmente organofílicas estas podem ser modificadas através de tratamentos específicos com tensoativos e serem transformadas em argilas organofílicas. As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as do grupo da esmectita, principalmente a montmorilonita ou hectorita, aqui denominadas genericamente de bentonitas, e que devido às pequenas dimensões dos cristais e a elevada capacidade de troca de cátions, faz com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e, teoricamente, 100% completa. A inserção de moléculas

orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos  $d_{001}$  da argila, e muda sua natureza de hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica.

Para serem empregadas em fluidos de perfuração, essas argilas devem inchar no meio orgânico a ser dispersas. O dispersante específico associado à capacidade de inchamento da argila organofílica dependerá do tipo de bentonita sódica utilizada como matéria-prima, do tipo de tensoativo e do processo de obtenção da argila organofílica (Valenzuela Díaz, 1999; Ferreira et al., 2002; Ferreira, 2005). As argilas organofílicas além da propriedade de inchar até vinte vezes o volume da argila seca mediante a presença de dispersantes orgânicos específicos, apresentam ainda a propriedade de formar dispersões tixotrópicas, a baixas concentrações de argila, nesses dispersantes.

A síntese de argilas organofílicas é geralmente realizada por duas técnicas principais: troca de íons onde ocorre uma reação química estequiométrica de dupla troca, e íon-dípolo onde ocorre fixação das moléculas orgânicas através de interações mais fracas, como pontes de hidrogênio, sem haver reação química (Silva e Ferreira, 2008a, Coelho e Souza Santos, 2007 e Paiva, Morales e Valenzuela Diaz, 2008a e 2008b).

## 2.5 SÍNTESE DAS BENTONITAS ORGANOFÍLICAS

As bentonitas organofílicas podem ser sintetizadas utilizando-se dentre outros compostos orgânicos, sais quaternários de amônio, primários, secundários, terciários ou quaternários, com 12 ou mais átomos de carbono (Boyde, Mortland & Chiou, 1988; José, 2001; Coelho e Souza Santos, 2007; Paiva, Morales e Valenzuela Diaz, 2008a e 2008b). A síntese de bentonitas organofílicas ou montmorilonitas propriamente ditas, é geralmente realizada com a técnica de troca de íons. Essa técnica vem sendo utilizada desde 1926. O primeiro caso sintetizado a despertar interesse tecnológico foi utilizando o cátion tetrametilamônio  $[N(CH_3)_4]^+$  (Jordan, 1949, Paiva, Morales e Valenzuela Diaz, 2008a e 2008b).

No cátion amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) os hidrogênios podem ser substituídos total ou parcialmente por grupos orgânicos, iguais ou diferentes entre si, que são os compostos quaternários de amônio. Esses cátions podem substituir o sódio das esmectitas ou bentonitas sódicas produzindo compostos estáveis. A substituição do cátion  $\text{Na}^+$  pelo cátion quaternário de amônio altera a distância interplanar basal da montmorilonita (Coelho e Souza Santos, 2007). O sal é adicionado a uma dispersão aquosa de bentonita sódica altamente delaminada, ou seja, cujas camadas encontram-se totalmente separadas facilitando a introdução de compostos orgânicos. Por essa razão, a argila deve possuir uma elevada capacidade de expandir em presença de dispersantes e facilidade de troca de cátions, sendo as bentonitas sódicas mais indicadas para as reações de troca com os sais de amônio (Valenzuela Diaz, 1999; Silva e Ferreira, 2008a, Coelho e Souza Santos, 2007 e Paiva, Morales e Valenzuela Diaz, 2008a e 2008b). Nestas dispersões aquosas de bentonitas sódicas, a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas situam-se entre as camadas do argilominerais, passando-as de hidrofílicas para hidrofóbicas (vide Fig. 3) (Laba, 1993; Jordan, 1949; Valenzuela Díaz, 1999; Silva e Ferreira, 2008a, Coelho e Souza Santos, 2007 e Paiva, Morales e Valenzuela Diaz, 2008a e 2008b).

Tal fato pode ser observado usando-se difração de raios X o que torna

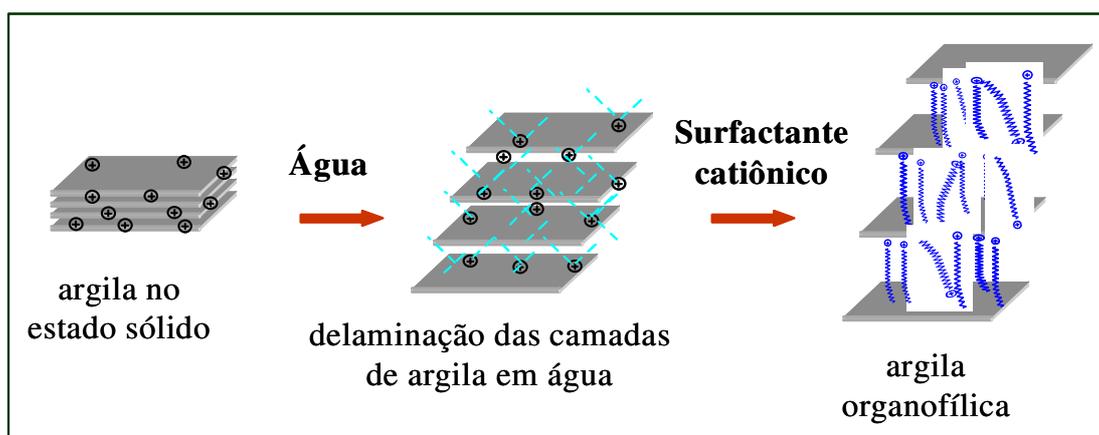


Figura 3 - Diagrama esquemático de uma argila organofílica, onde moléculas de sal quaternário de amônio foram introduzidas nas camadas interlamelares de uma argila bentonítica.

Fonte: Paiva, 2008a

possível determinar a orientação e o arranjo da cadeia alquila. A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila (Silva e Ferreira, 2008a, Coelho e Souza Santos, 2007; Ray & Okamoto, 2003).

Inicialmente verificou-se detalhes da formação de géis de montmorilonita em solventes orgânicos como função do número de átomos de carbono presentes na cadeia alifática. O argilomineral somente adquire propriedades organofílicas, incluindo capacidade de inchamento, se 50% da área de suas lamelas for coberta por substâncias orgânicas, o que só ocorre na presença de sais de amônio com cadeia linear de no mínimo 12 carbonos. Também foi observado que os líquidos orgânicos com maior inchamento foram os que apresentavam simultaneamente características organofílicas e polares (Jordan, 1949).

Em outros trabalhos foram estudados os métodos de obtenção e as propriedades reológicas de argilas organofílicas utilizando esmectitas sódicas naturais e sais de amônio comerciais com diferentes comprimentos de cadeia orgânica. Verificou-se que os sais com cadeias longas, cerca de 18 carbonos, apresentaram melhores resultados tanto de distância interplanar quanto de inchamento (Valenzuela Diaz, 1999; Paiva, Morales e Valenzuela Diaz, 2008a e 2008b).

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

Verificou-se que é também possível controlar o processo de organofilização através do uso da difração de raios X, observando as intensidades e deslocamentos provocados pela intercalação, juntamente com o inchamento de Foster (Foster, 1953) que é possível prever a compatibilidade dessas argilas com meios orgânicos dispersores (Ferreira, 2006).

De forma simplificada, as cadeias são visualizadas formando camadas laterais (quando seu eixo longitudinal é paralelo à superfície do argilomineral)

simples ou duplas ou arranjos estendidos parafínicos (quando seu eixo longitudinal está orientado no mesmo sentido da normal à superfície do argilomineral) em camadas simples ou duplas, conforme pode ser visto na representação esquemática da Fig. 4. O espaçamento interlamelar depende do tipo de estrutura formada e do ângulo entre o eixo longitudinal da cadeia e a normal à superfície da lamela (Lagaly, 1986; Paiva, Morales e Valenzuela Diaz, 2008b).

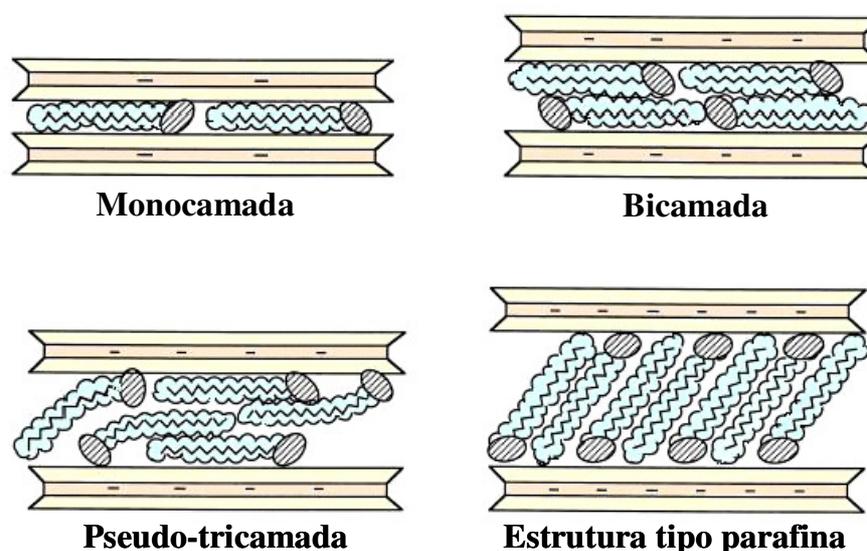


Figura 4 — Representação esquemática dos possíveis arranjos para as camadas orgânicas do sal entre as lamelas de argila: a) monocamada; b) bicamada; c) pseudo-tricamada; d) estrutura tipo parafina. Fonte: Paiva, 2008b.

Após a troca, as argilas apresentam a propriedade de expandir em dispersantes orgânicos e têm um caráter hidrofóbico bastante elevado. O tipo de bentonita sódica e sal quaternário de amônio e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir os meios orgânicos nos quais as argilas irão expandir (Ferreira, 2005).

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

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

A preferência quanto ao uso de bentonitas na síntese de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais (Souza Santos, 1992). Além disso, a expansão que ocorre na distância interplanar basal que passa de valores geralmente entre 12 e 16 Å para valores situados entre 20 e 40 Å, permite seu estudo preciso por técnicas como difração de raios X e espectroscopia no infravermelho que informa sobre como os íons do sal (argilas organofílicas) estão orientados na argila (Lagaly, 1986; Valenzuela Díaz, 1999; Paiva, Morales e Valenzuela Diaz, 2008b).

Devido as suas características peculiares, as argilas organofílicas são amplamente utilizadas nas indústrias como componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo base óleo; nas indústrias de fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos, cosméticos, em usos domésticos, como amaciantes de tecidos “fabric softners”; como condicionadores de cabelo, germicidas e no controle do meio ambiente (Lagaly, 1986, Silva e Ferreira, 2008a e 2008b). Recentemente, as argilas organofílicas estão sendo utilizadas como cargas na obtenção de nanocompósitos visando promover mudanças nas propriedades mecânicas, físicas e químicas de matrizes poliméricas (Andrade, 2003).

## **2.6 SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO (TENSOATIVOS)**

Os sais quaternários de amônio, apresentam um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa e estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio. Constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, cujos usos incluem a fabricação de colóides organofílicos ou argilas organofílicas (Souza Santos, 1992, Coelho e Souza Santos, 2007; Paiva, Morales e Valenzuela Diaz 2008a e 2008b).

Esses sais representam o estado final na aquilação do nitrogênio de aminas, onde quatro grupos orgânicos se encontram covalentemente ligados ao átomo de nitrogênio, e a carga positiva deste átomo é neutralizada por um anion, geralmente um halogênio, conforme ilustrado na Figura 5.

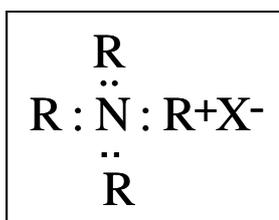


Figura 5 - Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, R = radical orgânico, X<sup>-</sup> = halogênio  
Paiva, 2008b

Os sais quaternários de amônio são produzidos a partir de aminas de cadeia longa que por sua vez são produzidas industrialmente a partir de ácidos graxos que são misturas de ácidos com cadeias alquílicas de diferentes comprimentos, extraídos de óleos e gorduras naturais como sebo (*tallow*), coco e dendê.

Os tipos de sais quaternários de amônio, que geralmente estão na forma de cloreto ou brometo, comumente usados na preparação de argilas organofílicas estão listados a seguir: haleto de diestearil dimetil amônio (Praepagem WB®), haleto de dialquil dimetil amônio, haleto de alquil benzil dimetil amônio (Dodigem 1611®), haleto de alquil dimetil hidroxietil amônio (Praepagem HY®), haleto de alquil trimetil amônio, haleto de cetil trimetil amônio (Genamin CTAC-50 ET®) (Paiva, 2008b)

Os compostos formados das argilas organofílicas, obtidos a partir de sais quaternários de amônio são biodegradáveis com propriedades surfactantes (Souza Santos, 1992; Silva e Ferreira, 2008a e 2008b).

Os sais de amônio têm sido utilizados com grande freqüência com agentes modificadores de argilas através de diversas técnicas para obtenção

principalmente de nanocompósitos de matrizes poliméricas (Esteves, et al, 2004) e argilas para fluidos de perfuração de poços (Ferreira, 2008a).

## 2.7 VARIÁVEIS DE PROCESSO

A transformação das argilas bentoníticas em argilas organofílicas requer um conjunto de ações denominado como processo de organofilização. Este processo é composto pelas seguintes operações: 1- dispersão e hidratação de partículas, processo que sofre influência da velocidade de agitação e temperatura da água com efeitos diretos no tempo que o processo pode levar para se completar e das propriedades reológicas das dispersões; 2 – adição do tensoativo em meio aquoso, processo que sofre influência do tipo de tensoativo e do tempo e temperatura até que a incorporação do tensoativo se complete, estas duas etapas são também influenciadas pelo tipo de argila a ser utilizada. Variáveis como tipo de ferramenta e tempo de agitação são consideradas de pouca influência (Amorim, 2002) na etapa de dispersão e hidratação das argilas. O tempo de repouso, após a adição do tensoativo, sem influência da temperatura, também é considerado desnecessário (Pereira, 2007). A razão argila/água mostra-se influente alterando o grau de organização da estrutura, evidenciando que dispersões mais diluídas resultam em organofílicas de melhor qualidade (Silva et al, 2009). Já o tipo de argila, tem grande influência no perfil das curvas de difração, que indicam diferentes tipos de intercalação para o mesmo tensoativo (Ferreira, 2008a)

## 2.8 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Os fluidos de perfuração consistem em uma fase líquida contínua, tratada quimicamente de forma a adequar suas propriedades às operações de perfuração (Souza Santos, 1992; Amorim, 2003; Campos, 2007). Suas propriedades principais são densidade, viscosidade, homogeneidade, reatividade, filtrado e salinidade. Os fluidos de perfuração em relação ao meio dispersante líquido

podem ser de dois tipos: fluidos à base de água e fluidos não aquosos. Os fluidos a base de água são formados basicamente por água e argila do tipo bentonita (vide Fig. 6), outras substâncias são adicionadas para que o fluido obtenha as propriedades desejadas. Estes aditivos podem ser: dispersantes, viscosificantes, agentes para controle de filtração, agentes de lubrificação e inúmeros outros compostos para funções específicas (Ferreira, 2005).



Figura 6 – Aspecto de um fluido de perfuração aquoso.

Fonte: [www.brownsdrilling.com/photo\\_gallery.htm](http://www.brownsdrilling.com/photo_gallery.htm).

Os fluidos não aquosos são formados por uma emulsão na qual a fase contínua é um líquido não aquoso e água saturada com NaCl e como fase sólida, argilas organofílicas. Os fluidos não aquosos compreendem todos os líquidos não aquosos e de baixa solubilidade em água. Similar aos fluidos à base de água, aditivos são usados para controlar e obter propriedades desejadas (vide Fig. 7) (Ferreira et al, 2008a).

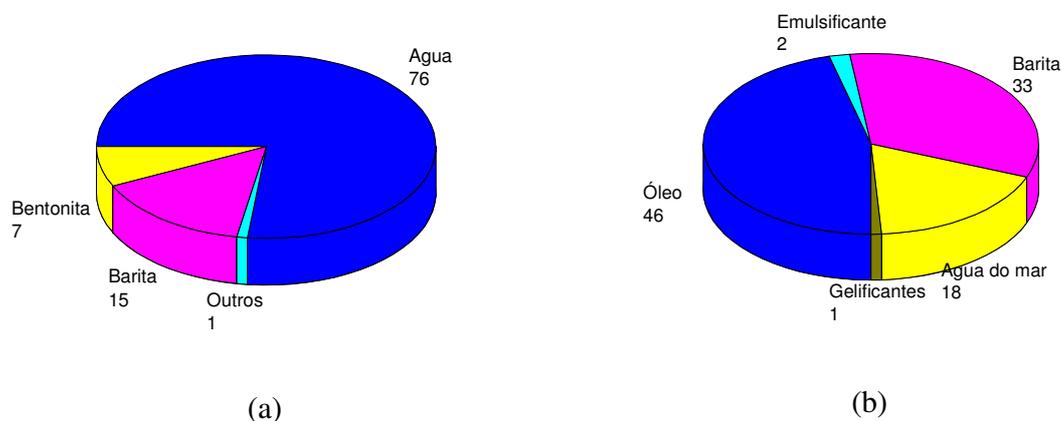


Figura 7 - Composições (%massa) típicas de fluidos aquosos (a) e não aquosos (NAF) (b). Fonte: Bernier, 2003.

## 2.9 FLUIDOS NÃO AQUOSOS

Os fluidos não aquosos de alto conteúdo aromático foram os primeiros fluidos base óleo usados e incluem líquidos como óleo diesel convencional e óleos minerais, porém com grande ação poluente. Eles eram obtidos pelo refinamento do óleo cru sem controle de hidrocarbonetos incluindo parafinas aromáticas, olefinas e compostos aromáticos. Os fluidos não aquosos de alto conteúdo aromático possuem níveis de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) superiores a 0,35%. Os fluidos com óleo mineral foram utilizados em substituição ao óleo diesel inicialmente por questões de toxicidade e segurança e para minimizar riscos de incêndio. Os fluidos com óleo mineral são obtidos por meio do refino do óleo cru, porém com um processo de destilação mais controlado até o ponto em que os hidrocarbonetos aromáticos totais são a metade dos encontrados no óleo diesel porém ainda apresentam características de biodegradabilidade e bioacumulação em níveis não aceitáveis pelos órgãos ambientais (Bernier, 2003).

Os fluidos de médio conteúdo aromático, também chamados fluidos de baixa toxicidade, foram desenvolvidos a partir de uma segunda etapa de destilação para reduzir ainda mais o potencial de toxicidade dos fluidos a base de óleo diesel. Os fluidos de médio conteúdo aromático também são desenvolvidos a partir do

refino do óleo cru com processo de destilação ainda mais controlado para reduzir as concentrações totais de hidrocarbonetos aromáticos. Estes fluidos são formados principalmente por ésteres. Os fluidos não aquosos de médio conteúdo aromático possuem níveis de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) entre 0,001% e 0,35% (Ferreira, 2005).

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

Os fluidos de alto conteúdo aromático, produzidos com óleo diesel e óleos minerais têm propriedades reológicas melhores que os fluidos de médio conteúdo aromático, produzidos com ésteres e os de baixo conteúdo aromático, produzidos com parafina, que possuem propriedades similares, porém devido a grande ação poluente dos fluidos de alto conteúdo aromático, eles não podem ser descartados no meio ambiente o que era uma prática comum antes dos rígidos controles ambientais atualmente existentes (vide Fig. 8), só podendo ser usados onde é possível o transporte ou re-injeção (vide Fig. 9) (Ferreira, 2005).

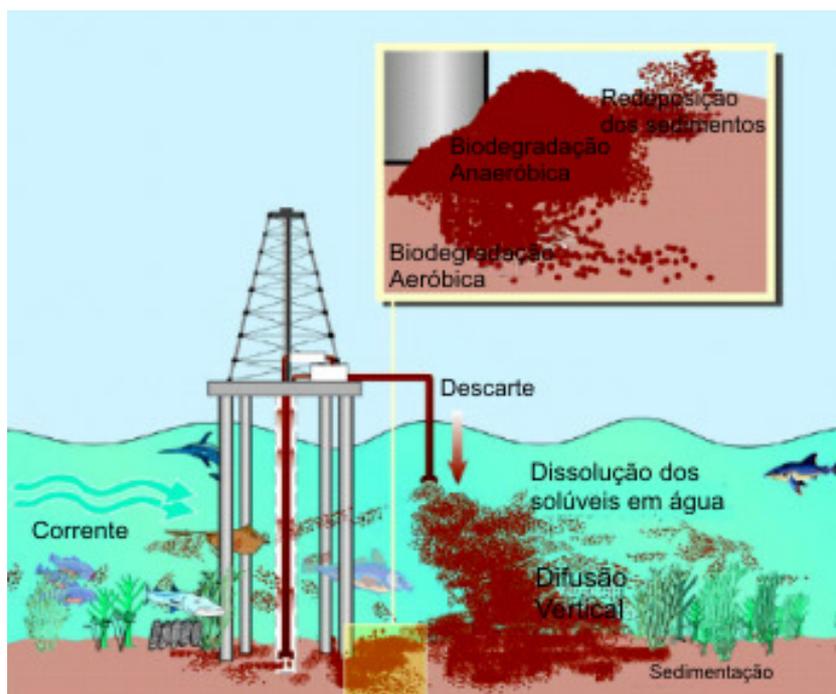


Figura 8 – Descarte não controlado e suas conseqüências ambientais. Fonte: Bernier, 2003.

Na maioria dos casos, os fluidos base água são de baixo custo em relação aos fluidos base óleo, entretanto os fluidos a base de óleo apresentam vantagens significativas, tais como: maior estabilidade da parede do poço; maior lubrificidade;

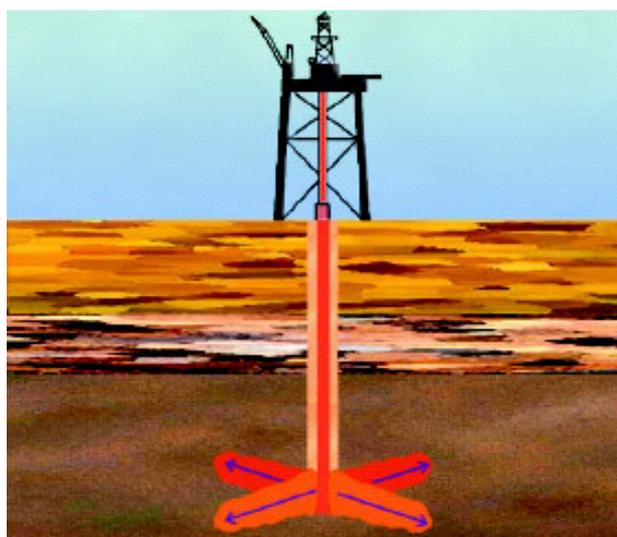


Figura 9 – Processo de re-injeção de fluidos não aquosos. Fonte: Bernier, 2003.

estabilidade à temperaturas elevadas; baixa perda de massa e prevenção da formação de hidratos. Como resultado dessas características, os fluidos base óleo permitem velocidades de perfuração mais elevadas, menores problemas na perfuração, e uma redução na necessidade de atividades remediadoras no poço e menor quantidade de resíduos gerados. Como desvantagens, além do custo mais elevado, as propriedades físicas não permitem perfurações em baixas temperaturas e aplicações que exigem transferências elétricas (Bernier, 2003).

## 2.10 NORMATIZAÇÃO

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

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

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

## 2.11 MECANISMO DE ESTABILIZAÇÃO

Nos sistemas de fluidos de perfuração base óleo o mecanismo envolvido no processo de estabilização das dispersões é essencialmente eletroestérico, com ação predominante das moléculas dos sais quaternários de amônio. O sistema, contudo, é bem mais complexo pela introdução de uma solução de cloreto de sódio que procura simular a presença da contaminação da água do mar. Neste

sistema complexo há formação de uma emulsão cineticamente estável, com lenta separação de fases. Um sistema eletrostericamente estabilizado apresenta poucas vantagens em relação ao sistema eletricamente estável, pois a dispersabilidade do sistema depende da concentração iônica no meio líquido uma vez que a estabilização envolve a geração de potenciais elétricos, permitindo também a estabilidade da dispersão com valores intermediários de pH e intermediária reversibilidade da aglomeração, devido ao estado aglomerado não ser o de menor energia. Análises fenomenológicas detalhadas são extremamente difíceis, predominando apenas aspectos semi qualitativos e semi quantitativos quando da análise dos resultados obtidos (Oliveira et al, 2000).

Na literatura, há uma ausência de bibliografia específica sobre reologia de argilas organofílicas para uso em fluidos de perfuração base óleo a exceção dos trabalhos publicados recentemente pelo grupo de pesquisa da UFCG (Ferreira et al, 2008a, 2008b e 2008c).

De forma resumida, nesta revisão bibliográfica, foram discutidos aspectos gerais das argilas bentoníticas com suas principais propriedades e ocorrências mais comuns no Estado da Paraíba. As argilas bentoníticas são de grande importância econômica para o estado e fornecidas em grande escala para a Petrobras para uso na preparação de fluidos base água para perfuração de poços de petróleo. As argilas bentoníticas são geralmente classificadas de acordo com seu comportamento na presença de um agente dispersante e do seu cátion predominante. Adequadamente tratadas com sais quaternários de amônio formam argilas do tipo organofílicas, que são hidrofóbicas e tem grande afinidade com dispersantes orgânicos que nestes casos formam fluidos base óleo para perfuração de poços, que são de maior eficiência em usos específicos que os mesmos fluidos base água. Estes fluidos podem ser classificados de acordo com o índice de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), estando em completo desuso os de índice superior a 0,35%, formados basicamente por óleo diesel devido a sua grande ação poluente. Em sua substituição foram desenvolvidos os fluidos de médio e baixo conteúdo aromático, compostos por ésteres e parafinas, com menor ação poluente ainda que com usos limitados. A estabilidade dos

fluidos ocorre pelo mecanismo eletroestérico, pela formação de uma emulsão com lenta separação de fases. O grupo de pesquisa da UFCG tem desenvolvido uma série de estudos sobre argilas organofílicas para fluidos base óleo obtendo-se ótimos resultados.

### 3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos que foram utilizados no decorrer desta pesquisa. Foram utilizadas, uma amostra de bentonita natural denominada chocolate, uma amostra de bentonita sódica nacional industrializada, denominada Brasgel PA e uma amostra de bentonita sódica importada industrializada denominada Cloisite Na<sup>+</sup>®. Os sais orgânicos utilizados foram Praepagem WB® e Praepagem HY®. Os meios líquidos orgânicos dispersantes foram óleo diesel marítimo, éster e parafina. Os métodos de ensaio e normas da ABNT e Petrobras foram apenas citados e descritos de maneira sucinta. As variações do método original e métodos não constantes na normalização serão descritos detalhadamente. Em qualquer dos casos, modificações eventuais nos métodos de ensaios foram detalhadas.

### 3.1 MATERIAIS

#### 3.1.1 Argilas bentoníticas

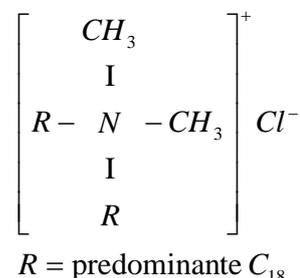
Argila chocolate - argila bentonítica natural, policatiônica, proveniente da Mina Bravo, localizada no município de Boa Vista, PB. Foi escolhida em virtude de apresentar excelentes resultados quando de sua transformação em sódica para uso em fluidos de perfuração à base de água (Ferreira, 2005).

Brasgel PA – argila bentonítica industrializada nacional, sódica, proveniente da Empresa Bentonit União Nordeste – BUN, localizada no município de Campina Grande, PB.

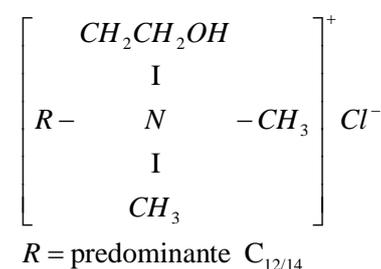
Cloisite Na<sup>+</sup>® – argila bentonítica industrializada importada, naturalmente sódica, proveniente da empresa “Southern Clay” localizada em Gonzáles-TX nos Estados Unidos.

### 3.1.2 Sais quaternários de amônio

- *Praepagem WB*® (cloreto de diestearil dimetil amônio),  
com 75% de matéria ativa,



e *Praepagem HY*® (cloreto de alquil hidroxietil dimetil amônio)  
com 40% de matéria ativa,



provenientes da empresa fabricante CLARIANT, localizada São Paulo, SP.

Estes sais são normalmente utilizados como base na fabricação de produtos de limpeza, tais como detergentes e desinfetantes, devido ao seu alto poder germicida, condicionadores de cabelo e etc. Sua escolha baseia-se nos ótimos resultados de organofilizações apresentados em trabalhos anteriores (Ferreira, 2005) e eles foram denominados apenas pela marca registrada.

### 3.1.3 Meios líquidos orgânicos dispersantes

Foram utilizados três líquidos orgânicos como meios dispersantes: 1) óleo diesel tipo D, produzido especialmente para a utilização em motores de embarcações marítimas que apresenta-se com cadeia carbônica de 6 a 30 átomos sendo composto por hidrocarbonetos parafínicos, oleofínicos e aromáticos; 2) éster, que possui estrutura química complexa sendo derivado da reação entre vários ácidos graxos, mono e di funcionais com cadeia entre três a doze carbonos e álcoois mono, di e tri funcionais e 3) parafina, composta de uma mistura de hidrocarbonetos (principalmente alcanos) de alto peso molecular, formada

predominantemente, por 13 átomos de carbono e organizada de forma linear, não possuindo uma composição química definida, gentilmente cedidos pela Petrobrás e Oxiteno e utilizados para fluidos de perfuração não aquosos.

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

## **3.2 MÉTODOS**

### **3.2.1 Caracterização**

A caracterização das amostras de argilas estudadas nesta pesquisa foi efetuada por meio dos seguintes métodos: grau de finura (GF), capacidade de troca de cátions (CTC), área específica (AE), análise granulométrica por difração de laser (AG), análise química por fluorescência de raios X (EDX); difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IR), análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD).

Os sais quaternários de amônio foram caracterizados por meio de análise termogravimétrica (TG).

A caracterização das argilas organofílicas obtidas foi efetuada por meio dos seguintes métodos: difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG). As argilas organofílicas ainda foram caracterizadas por uma modificação do inchamento de Foster (Foster, 1953) para a escolha dos sais orgânicos mais adequados aos meios líquidos estudados.

Os meios líquidos orgânicos, diesel, éster e parafina, utilizados como fase líquida não foram caracterizados já que a Petrobras e a Oxiteno os forneceu para esta finalidade.

### **3.2.1.1 Grau de Finura (GF)**

O grau de finura ou teor de resíduo retido em peneira ABNT N° 200 (0,074 mm) das amostras foi determinado segundo norma N-2605 (Petrobras, 1998).

### **3.2.1.2 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)**

A CTC das amostras foi determinada através do método de adsorção de azul de metileno, descrito em Ferreira et al (1972).

### **3.2.1.3 Área Específica (AE)**

A área específica (AE) das amostras foi determinada por meio da metodologia de adsorção de azul de metileno, descrito em Ferreira et al (1972).

### **3.2.1.4 Análise granulométrica por difração de laser (AG)**

A análise granulométrica por difração de laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida 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.

Para realização desta caracterização, as argilas bentoníticas foram passadas em peneira ABNT n° 200 (0,074mm), e dispersas em de água destilada e agitadas por 20min. Em seguida 15mL foram separados e colocados em dispersor ultra sônico por 10 min, em seguida esta dispersão foi colocada em um equipamento CILAS modelo 1064 (vide Fig. 10), em modo úmido, até atingir a concentração ideal que é de 150 unidades de difração/área de incidência.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB.



Figura 10 – Granulometro à laser CILAS 1064

### 3.2.1.5 Análise química por fluorescência de raios X(EDX)

As amostras de argila foram passadas em peneira ABNT N° 200 (0,074mm) e submetidas a análise química por fluorescência de raios X. O espectrômetro de fluorescência de raios X determina, semi quantitativamente, os elementos presentes, na forma de óxidos, em uma determinada amostra, através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos raios X fluorescentes emitidos por cada um dos elementos químicos presentes na amostra, em equipamento EDX 720 da Shimadzu (Vide Fig. 11). A geração de raios X é feita por meio de um tubo com alvo de Rh.



Figura 11 – Florescência de raios X EDX 720

Neste trabalho as determinações de: perda ao fogo (por calcinação),  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  foram analisadas.

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

### 3.2.1.6 Difração de raios X (DRX)

As argilas bentoníticas e as argilas organofílicas obtidas foram passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e prensadas manualmente em porta amostra de Al para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu (vide Fig. 12).



Figura 12 – Difratormetro de raios X XRD6000.

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

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

### 3.2.1.7 Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

As amostras de argilas bentoníticas, foram caracterizadas na forma de pastilhas obtidas a partir de argila e KBr prensadas.

As pastilhas foram submetidas à espectroscopia vibracional no infravermelho, realizada em um espectrofotômetro de infravermelho (IR) AVATAR TM 360 FT-IR E.S.P. (vide Fig. 13) na região compreendida entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  com incremento de 500  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4 $\text{cm}^{-1}$ .



Figura 13 – Espectrofotômetro de IR TM 360 FT-IR

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB

### 3.2.1.8 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e TG)

As análises termogravimétricas (TG) e termodiferencial (ATD) são úteis em processos de produção cerâmica para indicar as faixas de temperaturas onde ocorrem as perdas de massas e as temperaturas em que ocorrem transformações

endo e exotérmicas. As curvas térmicas foram obtidas por meio de um sistema de Análises Térmicas Shimadzu TA 60h (vide Fig. 14), com razão de aquecimento 12,5°C/min com atmosfera de nitrogênio. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000°C e o padrão utilizado na ATD foi óxido de alumínio( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) calcinado.



Figura 14 – Analisador térmico TA 60h

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Reciclagem da Universidade Federal de Campina Grande-PB

### **3.2.2 Preparação de dispersões**

Em todos os casos, para a preparação das dispersões utilizou-se uma dispersão com concentração de 4,16% (este teor foi modificado em relação à norma da Petrobras N-2605 que utiliza 4,86%, com o objetivo de se obter uma dispersão menos viscosa) em massa de argila bentonítica em água deionizada, e a seguir foram estudadas as variáveis de processo: temperatura de preparação, (temperatura ambiente (TA) e 80°C), isto é a temperatura da água imediatamente antes da adição da argila, que tem sua importância fundamentada no fato de que, sob influência do calor, a hidratação das argilas ocorre de maneira mais rápida que em temperatura ambiente, permitindo obtenção de um comportamento reológico adequado em menor tempo, velocidade de preparação, (1500rpm e 17000rpm), isto é, a velocidade do agitador durante os 20min necessários para

que a argila se disperse na água, que tem influência na quantidade de energia disponível para agitar o sistema, promover a hidratação da argila e destruir os aglomerados já existentes e os novos formados pela presença da água e tempo de cura, (0h e 24h), que se refere ao tempo que a dispersão permanece em repouso antes da organofilização, que pode influenciar na cinética da reação da troca catiônica e no tempo necessário para completa hidratação da argila para as demais amostras. Para análise dos resultados utilizou-se como critério de seleção a normatização da Petrobras N-2605, que estipula uma viscosidade aparente superior ou igual a 15cP e uma viscosidade plástica maior ou igual a 4cP para fluidos de perfuração base água.

### **3.2.3 Processo de Organofilização**

O processo de organofilização iniciou-se com a dispersão pronta, na temperatura ambiente, obtida na etapa 3.2.2. Cada porção foi agitada e o tensoativo iônico foi sendo adicionado aos poucos com o teor de 60% (Ferreira, 2008a) em massa em relação ao teor de argila seca, a agitação foi mantida por 20min. Após a agitação estudamos a influência do tempo de cura da organofilização (24h e 96h) e da temperatura de cura (TA e 60°C) e em seguida a argila já organofílica foi submetida à filtração à vácuo, lavando-se com água deionizada, após esta etapa a torta foi seca em estufa a 60°C por aproximadamente 48h. Também estudou-se a influência da presença de defloculante (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), no processo de organofilização para a argila natural chocolate, visto que as demais já estão na forma sódica, pois tratam-se de produtos industrializados.

O tempo e a temperatura de cura do processo de organofilização têm novamente influência na cinética da reação de troca catiônica realizada agora entre o cátion Na<sup>+</sup> e o cátion da molécula orgânica, proveniente do sal quaternário de amônio (Silva e Ferreira, 2008a).

Já a presença de defloculante relaciona-se diretamente com a viscosidade do sistema (Campos, 2007) antes do processo de organofilização, sabe-se que

valores de viscosidade aparente e plástica dentro dos limites normatizados pela Petrobras através da N-2605, indicam que ocorreu, teoricamente, a delaminação completa da argila. Portanto procura-se neste trabalho investigar se esta condição favorece ou não o processo de organofilização.

Foi também efetuada uma correlação entre as viscosidades aparente e plástica das dispersões argilosas, tanto as industriais como a natural, com os resultados de organofilização, visando encontrar uma relação entre a reologia e a eficiência da organofilização.

A Tabela 2 apresenta, de forma resumida, todas as variáveis estudadas.

Tabela 2 – Variáveis estudadas para dispersão e organofilização.

	Argilas	Temperatura de Preparação (°C)	Velocidade de Preparação (rpm)	Tempo de Cura (h)	Presença de Defloculante (*)	Tipo de Tensoativo	Temperatura de Cura da Organofilização (°C)	Tempo de Cura da Organofilização (h)
Variáveis	Chocolate	TA**	1500	0	CD***	Praepagem WB	TA	24
	Brasgel PA Cloisite Na <sup>+</sup>	80	17000	24	SD****	Praepagem HY	60	96

\*apenas para chocolate \*\*temperatura ambiente \*\*\*com defloculante \*\*\*\* sem defloculante

### 3.2.4 Inchamento de Foster

Os testes de inchamento de Foster foram realizados segundo indicações de Valenzuela Diaz (Valenzuela Díaz, 1994, Foster, 1953). As medidas do inchamento de Foster foram realizadas em óleo diesel marítimo, éster e parafina.

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

Valores iguais ou inferiores a 2mL/g foram considerados como “não inchamento”; de 3 a 5mL/g como “inchamento baixo”; de 6 a 8mL/g como

“inchamento médio” e acima de 8mL/g como “inchamento alto”. Este método mostra a compatibilidade do meio estudado com as argilas organofílicas obtidas com os diversos sais.

### **3.2.5 Preparação dos fluidos não Aquosos**

Por fim, os fluidos de perfuração não aquosos foram preparados da seguinte forma: em um copo do agitador Hamilton Beach N5000 adicionou-se 336mL do meio líquido orgânico que é a base do fluido (óleo diesel, éster ou parafina) e sob agitação contínua adicionou-se 84mL de uma solução saturada de NaCl (0,395g/mL) mantendo-se agitação por 5 min. Esta solução de NaCl visa simular a contaminação da água do mar, que ocorre em situações reais de perfuração em plataformas marítimas. Esta emulsão é chamada de lama base. Depois foi adicionada a argila organofílica apenas no teor de 7,8g de argila organofílica/420 mL de lama base (modificação da norma N-2259), e a agitação foi mantida por 20 min. Depois de preparado, o fluido foi depositado em um “roller over” (estufa rotativa) aquecida a 66°C, permanecendo no seu interior por 16h para ocorrer o envelhecimento (Petrobras, 1997a).

### **3.2.6 Viscosidade aparente dos fluidos não aquosos**

Após as 16h na estufa rotativa o fluido foi retirado e agitado por mais 5min no agitador Hamilton Beach N5000 à 17000 rpm, e foi transferido para um copo térmico aquecido a 46°C. Quando o equilíbrio foi atingido a dispersão foi colocada em um viscosímetro FANN 35A por 1min e então foi medida a deflexão do ponteiro, a 600 rpm, e calculada a viscosidade aparente (VA). O valor de VA foi comparado com o valor obtido (9,3115cP) através da equação de ajuste polinomial ( $Y=4,7284+0,57099X-0,02572X^2+0,00357X^3$ ) baseada nos valores normatizados pela Petrobras N-2258 (Petrobras, 1997b) e N-2259 (Petrobras, 1997a) onde X representa o teor de argila e Y a viscosidade aparente (VA) em cP, tendo o ajuste, obtido valores de R e R<sup>2</sup> iguais a 1. Com base nos resultados apresentados de

difração de raios X, termogravimetria e inchamento de Foster, escolhemos 16 amostras de argilas organofílicas para verificar, de forma pontual, a influência das variáveis de processo na viscosidade aparente dos fluidos não aquosos.

## 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados que foram obtidos nos ensaios de caracterização das argilas bentoníticas utilizadas. A caracterização das argilas bentoníticas inclui resultados de grau de finura (GF), capacidade de troca de cátions (CTC), área específica (AE), análise granulométrica por difração de laser (AG), composição química por fluorescência de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IR) e análises termogravimétrica e térmica diferencial (TG e ATD). A caracterização dos sais quaternários de amônio inclui resultados de análise termogravimétrica (TG). A caracterização das argilas organofílicas obtidas inclui resultados de difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG) e inchamento de Foster (Foster, 1953) para a escolha dos sais orgânicos mais adequados aos meios líquidos estudados. Também são apresentados e discutidos resultados de viscosidades aparente e plástica (VA e VP) das dispersões aquosas como também resultados de VA para o fluidos não aquosos.

### 4.1 Caracterização das Argilas bentoníticas

#### 4.1.1 Grau de finura (GF)

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados do grau de finura das amostras de argilas bentonitas estudadas.

Tabela 3 – Grau de finura das amostras de argilas bentonitas

Amostra	Grau de finura (%)
Chocolate	0
Brasgel PA	0
Cloisite Na <sup>+</sup>	0
N-2605 (Petrobras, 1998)	≤4,0 (%)

Observamos que todas as amostras apresentaram um grau de finura inferior ao máximo permitido com valores iguais a zero, indicando que todas as amostras encontraram-se dentro dos limites normatizados sendo adequadas para preparação de dispersões aquosas e posterior organofilização.

#### 4.1.2 Capacidade de troca de cátions (CTC)

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados de capacidade de troca de cátions das argilas bentonitas estudadas nesta pesquisa.

Tabela 4 – Capacidade de troca de cátions das amostras de argilas bentonitas

Amostra	Capacidade de troca de cátions (meq/100g)
Chocolate	56
Brasgel PA	72
Cloisite Na+	92

Podemos observar que as amostras industrializadas, por serem sódicas, apresentaram maior capacidade de dispersão e conseqüente maior capacidade de adsorver o azul de metileno. A CTC da argila chocolate, apresentou-se dentro dos valores típicos de argilas não sódicas (Souza Santos, 1992; Amorim, 2003; Campos, 2007).

#### 4.1.3 Área específica (AE)

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados de área específica das argilas bentonitas estudadas nesta pesquisa.

Tabela 5 – Área específica das amostras de argilas bentonitas

Amostra	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)
Chocolate	437,04
Brasgel PA	561,90
Cloisite Na+	718,00

Podemos observar que todos os valores apresentaram-se dentro dos valores típicos de argilas montmoriloníticas (Souza Santos, 1992; Amorim, 2003; Campos, 2007). É possível também verificar que os valores de AE confirmam os valores obtidos no ensaio de CTC, onde a maior CTC representa uma maior AE.

#### 4.1.4 Análise granulométrica por difração de laser (AG)

na Fig. 15 estão apresentados os resultados da distribuição do tamanho de partículas das argilas: chocolate (a), Brasgel PA (b) e Cloisite Na+(c).

Analisando a Fig. 15 (a), observou-se um diâmetro médio das partículas de 8,6 $\mu$ m, e cerca de 20% do volume acumulado com diâmetro médio equivalente abaixo de 2  $\mu$ m, que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de 6,0 $\mu$ m e maior concentração de partículas entre 4 e 10 $\mu$ m.

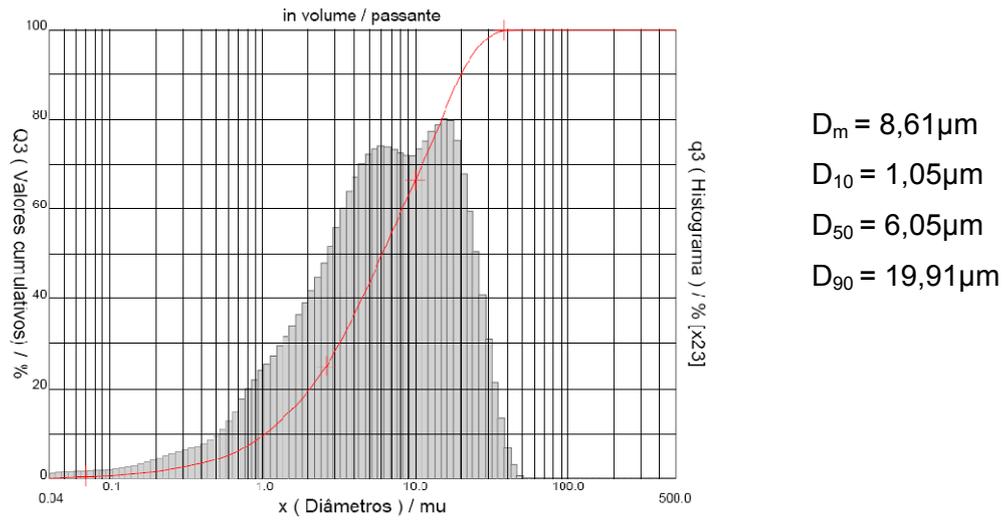
Analisando a Fig. 15 (b), observou-se um diâmetro médio de 6,0 $\mu$ m, diâmetro a 50% de 4,4 $\mu$ m, maior concentração de partículas entre 4 e 8 $\mu$ m e volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2  $\mu$ m de 25,5%.

Analisando a Fig. 15 (c), observou-se o diâmetro médio de 0,9 $\mu$ m, a 50% foi de 0,8 $\mu$ m, a maior concentração de partículas entre 0,7 e 1 $\mu$ m e a volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2 $\mu$ m de 89,5%.

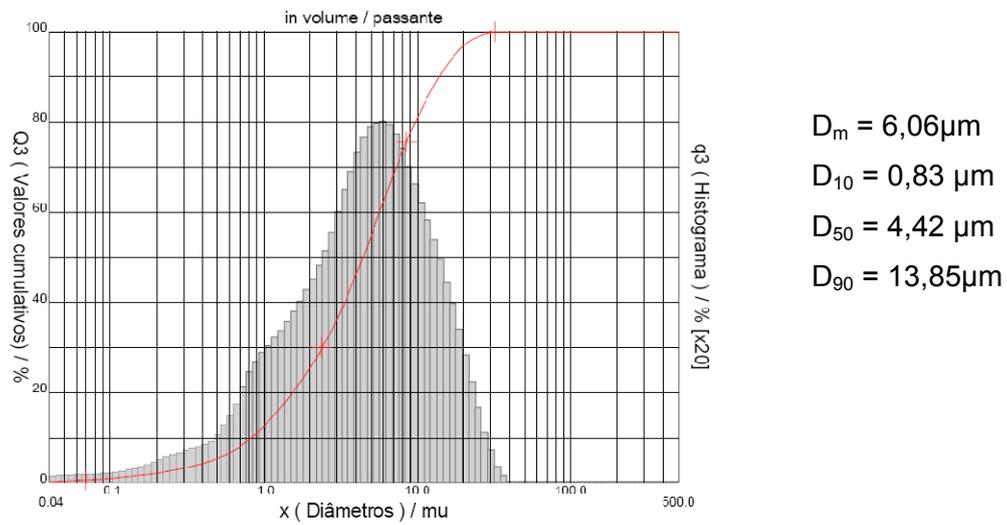
Uma análise dos resultados evidencia que as amostras Chocolate e Brasgel PA apresentaram distribuição de tamanhos de partículas com valores próximos e com presença de finos, e grande quantidade de aglomerados de tamanho superiores a 10 $\mu$ m, presentes mesmo após a dispersão.

A argila Cloisite Na+ apresentou distribuição de tamanhos de partículas com tamanho médio equivalente total inferior a 4 $\mu$ m, evidenciando uma melhor dispersão das partículas por via úmida.

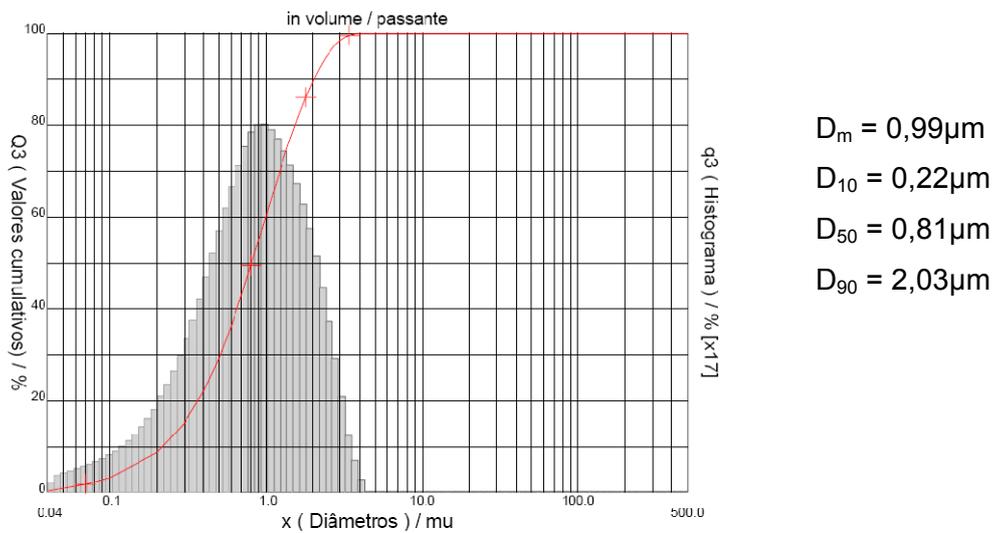
Uma análise conjunta destes resultados evidencia coerência com os dados já mostrados nas Tabelas 4 e 5, onde uma granulometria com grande presença de finos propicia CTC e EA maiores.



(a)



(b)



(c)

Figura 15 - Resultados das análises granulométricas das argilas: chocolate (a), Brasgel PA (b) e Closite Na+(c).

#### 4.1.5 Composição química por fluorescência de raios X (EDX)

Na Tabela 6 estão apresentadas as composições químicas das argilas chocolate, Brasgel PA e Cloisite Na<sup>+</sup>.

Tabela 6 – Composição química das argilas Chocolate, Brasgel PA e Cloisite Na<sup>+</sup>

Amostra / Óxidos	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Outros Óxidos (%)	PR (%)
Chocolate	59,77	17,31	10,37	0,30	2,21	-	0,21	1,07	8,72
Brasgel PA	62,33	16,45	7,76	1,26	2,09	1,65	0,52	1,18	6,61
Cloisite Na <sup>+</sup>	60,14	23,34	4,10	0,40	2,05	2,37	0,03	0,71	6,82

PR – Perda ao Rubro determinada por calcinação em amostras secas à 110°

Analisando os resultados da Tabela 6 observou-se que o teor de SiO<sub>2</sub> é similar em todas as amostras de argilas, para o teor Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as argilas chocolate e Brasgel PA apresentaram teores similares, já a cloisite Na<sup>+</sup> apresentou um teor mais elevado evidenciando a maior concentração da fração argila. Para o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observou-se grandes diferenças, as argilas chocolate e Brasgel apresentaram elevado teor, já a cloisite Na<sup>+</sup> apresentou um teor significativamente menor, essa redução, deve-se provavelmente ao processo de industrialização, das amostra Brasgel e Cloisite Na<sup>+</sup>. Para o teor de CaO as argilas chocolate e Cloisite Na<sup>+</sup> apresentaram teor baixo, a Brasgel apresentou um teor mais elevado evidenciando a origem geológica policatiônica da argila. Os teores de MgO apresentaram-se similares evidenciando a presença do magnésio em todas as amostras. Para o teor de Na<sub>2</sub>O, observamos que a argila chocolate, de natureza policatiônica, não apresentou o sódio na sua composição, já as argilas Brasgel e Cloisite Na<sup>+</sup>, a primeira tornada sódica industrialmente e a segunda naturalmente sódica, apresentaram o sódio em sua composição (Paiva, 2007). A avaliação de cátions trocáveis por EDX, ainda é passível de discussões pois não é possível afirmar que os cátions presentes nos resultados estão nas posições de troca (Souza Santos, 2005). O K<sub>2</sub>O e outros óxidos apresentaram-se em baixos teores e presentes em todas as amostras de forma similar. A PR apresentou teores similares em todas as

amostras. De maneira global verificou-se que as argilas possuem composição química típica das argilas bentoníticas (Souza Santos, 1992; Amorim, 2003; Campos, 2007).

#### 4.1.6 Difração de raios X (DRX)

Na Fig. 16 estão apresentados os resultados de difração de raios X das argilas: chocolate (a), Brasgel PA (b) e Cloisite Na<sup>+</sup> (c).

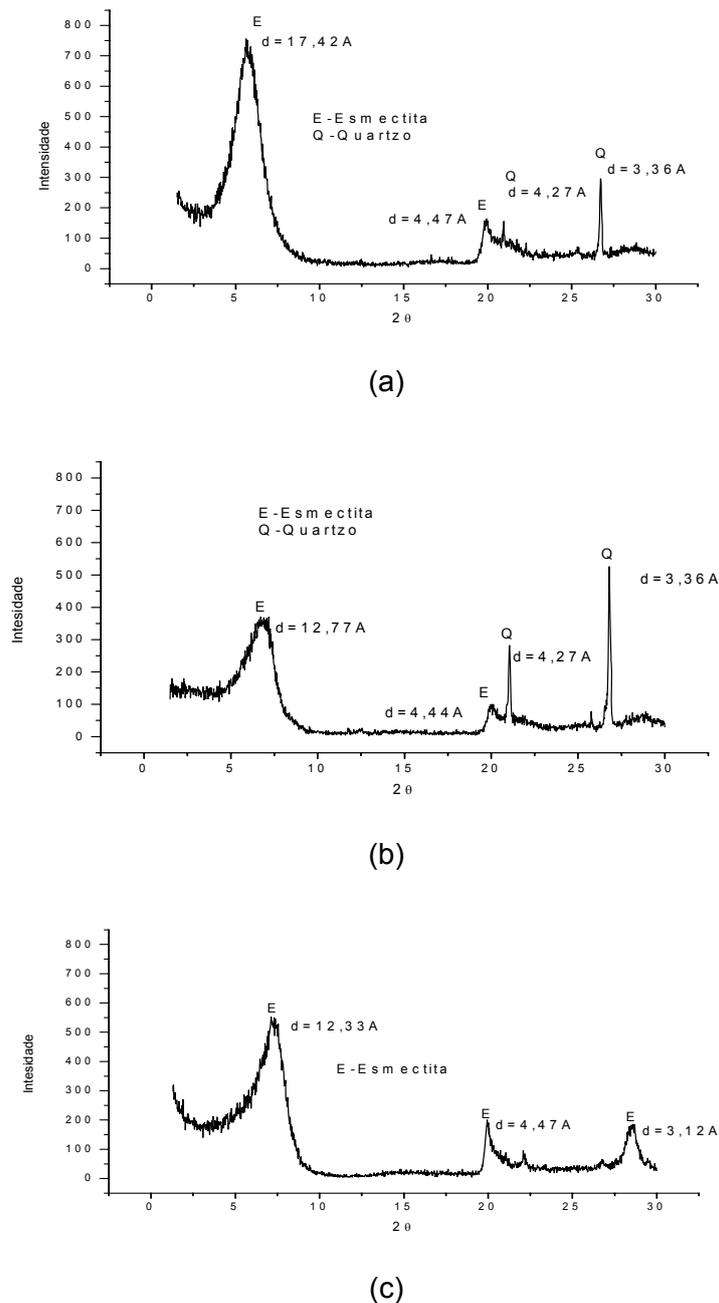


Figura 16 - Difração de raios X das argilas: chocolate (a), Brasgel PA (b) e Cloisite Na<sup>+</sup> (c)

Analisando-se o difratograma da Fig. 16 (a), observou-se presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar de 17,42Å e 4,47Å, presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 4,27Å e 3,36Å.

Analisando-se o difratograma da Fig. 16 (b), observou-se presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar de 12,77Å e 4,44Å presença de quartzo, caracterizado apenas pelas distâncias interplanares de 4,27Å e 3,36Å.

Observando-se o difratograma da Fig. 16 (c) verificou-se, a presença do argilomineral esmectítico, caracterizada pela distância interplanar de 12,33Å, 4,47Å e 3,12Å..

De maneira global verificou-se que as argilas possuem difratogramas típicos das argilas bentoníticas (Souza Santos, 1992; Amorim, 2003; Campos, 2007).

#### 4.1.7 Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

A Fig. 17 apresenta o espectro de infravermelho das argilas bentoníticas estudadas.

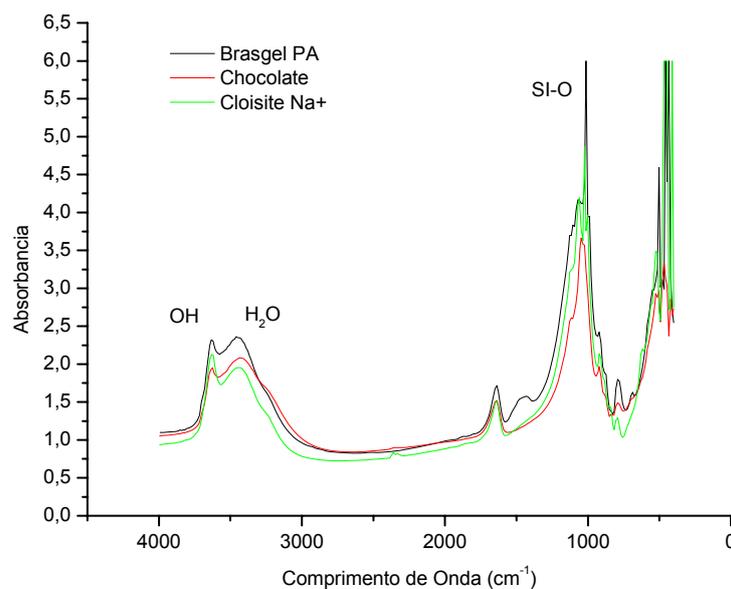


Figura 17 – Espectro de infravermelho das argilas bentoníticas estudadas

Observando-se o espectro de infravermelho da Fig. 17 para as argilas estudadas, verificou-se um pico em  $3632\text{ cm}^{-1}$  referente à frequência de vibração dos grupos OH da camada octaédrica da bentonita. O pico presente a  $3435\text{ cm}^{-1}$  corresponde as vibrações de  $\text{H}_2\text{O}$  (águas livres, adsorvidas e coordenadas) e o pico a  $1048\text{ cm}^{-1}$  esta relacionado com as vibrações de grupos Si-O-Si. Nas faixas de  $920\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $525\text{ cm}^{-1}$  observou-se os picos característicos das folhas octaédricas de acordo com resultados de Kozak & Domka (2004).

#### 4.1.8 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e TG)

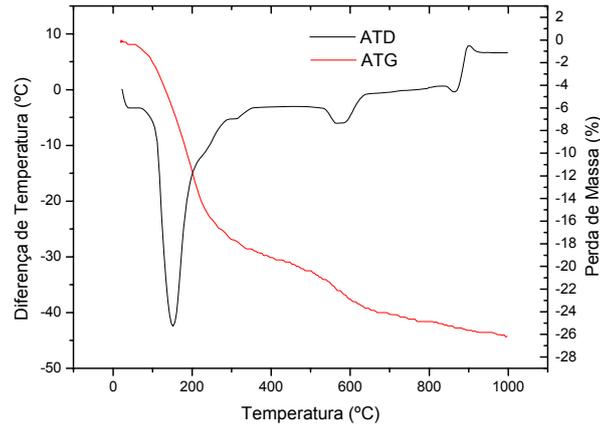
A Fig. 18 apresenta as curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais das argilas bentoníticas estudadas.

Analisou-se as curvas de ATD da argila chocolate (Fig 18a) foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande banda endotérmica com máximo em  $150^\circ\text{C}$  característica da presença de água livre e adsorvida; banda endotérmica com máximo em  $572^\circ\text{C}$  característica da presença de hidroxilas da folha octaédrica; banda endotérmica com máximo em  $864^\circ\text{C}$  característica da destruição do retículo cristalino e banda exotérmica com máximo em  $903^\circ\text{C}$  da nucleação da mulita.

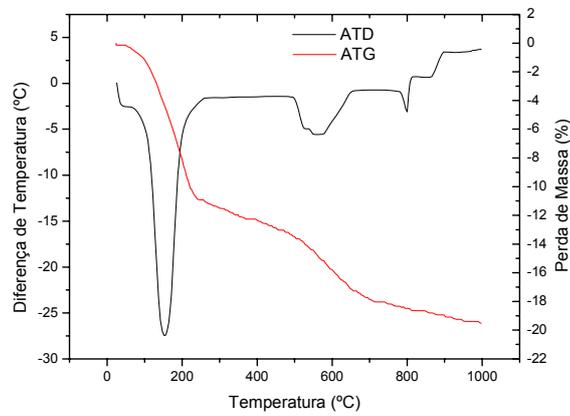
Analisou-se as curvas de TG, foram observados os eventos característicos da perda de água e perda de hidroxilas e uma perda total de massa de cerca de 26%.

Analisou-se as curvas de ATD da argila Brasgel PA (Fig 18b) foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande banda endotérmica com máximo em  $155^\circ\text{C}$  característica da presença de água livre e adsorvida; banda endotérmica com máximo em  $552^\circ\text{C}$  característica da presença de hidroxilas da folha octaédrica; banda endotérmica com máximo em  $797^\circ\text{C}$  característica da destruição do retículo cristalino e banda exotérmica com máximo em  $899^\circ\text{C}$  da nucleação da mulita.

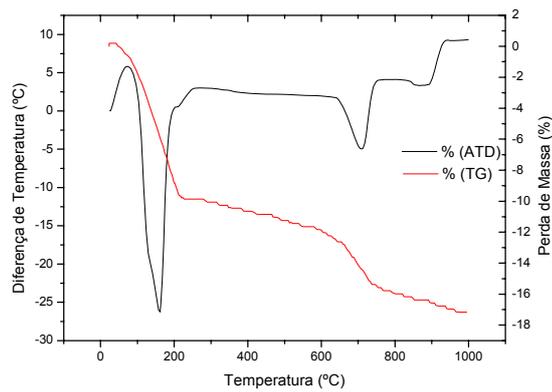
Analisou-se as curvas de TG, foram observados os eventos característicos da perda de água e perda de hidroxilas e uma perda total de massa de cerca de 19%.



(a)



(b)



(c)

Figura 18 – Análises térmicas das argilas: chocolate (a), Brasgel PA (b) e Cloisite Na+ (c).

Analisou-se as curvas de ATD da argila Cloisite Na+ (Fig 18c) foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande banda endotérmica

com máximo em 159°C característica da presença de água livre e adsorvida; banda endotérmica com máximo em 710°C característica da presença de hidroxilas da folha octaédrica; banda endotérmica com máximo em 880°C característica da destruição do retículo cristalino banda exotérmica com máximo em 910°C característica da nucleação da mulita.

Analisando-se as curvas de TG, foram observados os eventos característicos da perda de água e perda de hidroxilas e uma perda total de massa de cerca de 17%.

Numa análise conjunta observou-se, o deslocamento da banda característica da presença de hidroxilas, devido a presença do ferro, como visto na Tabela 6 sendo as demais características de argilominerais montmoriloníticos (Souza Santos, 1992; Amorim, 2003; Campos, 2007).

## 4.2 Viscosidades das dispersões argilosas em meio aquoso

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados de viscosidade aparente e plástica das dispersões obtidas com as três argilas estudadas e seus métodos de preparação.

Pode-se observar que muitas das amostras não atingiram os valores mínimos estipulados pela normalização da Petrobras (item 3.2.2), fazendo com que seja necessária a classificação dos resultados como mais próximos da norma. À direita da Tabela 7 pode ser vista a classificação do resultado por ordem crescente de 1 até 4. Vale salientar que viscosidades aparente e plástica com valores próximos indicaram um estado de floculação, mesmo que o valores estejam acima dos limites normalizados. Para amostras Brasgel e Chocolate sem defloculante, observou-se que os melhores resultados de dispersão ocorreram nas amostras agitadas a 17000rpm, para a amostra Cloisite Na<sup>+</sup>, observou-se que a amostras dispersas a 1500 rpm apresentaram-se mais viscosas e para a amostra Chocolate sem defloculante, praticamente não houve influência das variáveis de preparação. O baixo desempenho da Cloisite Na<sup>+</sup> dispersa em altas velocidades pode ser atribuída provavelmente a um alto grau de delaminação das camadas e conseqüente dificuldade de reagrupamento em interações “face-to-edge”. É importante considerar a presença dos cátions nas amostras de argila, sabendo-se que um sistema

Tabela 7 – Resultados de viscosidades das argilas estudadas.

Amostra de Argila	Temp. da Dispersão (°C)	Velocidade de Agitação (rpm)	Tempo de Cura (h)	VA (cP)	VP (cP)	Qualidade do Resultado	
Brasgel	TA	1500	0	4,5	4,0		
	TA	1500	24	6,5	3,0		
	TA	17000	0	7,5	5,0		
	TA	17000	24	8,5	4,5	3	
	80	1500	0	5,75	4,5		
	80	1500	24	8,0	4,0	4	
	80	17000	0	12,75	5,0	1	
	80	17000	24	11,5	10,5	2	
Cloisite Na+	TA	1500	0	14,0	12,5	2	
	TA	1500	24	8,75	8,0	4	
	TA	17000	0	6,0	5,5		
	TA	17000	24	7,0	6,0		
	80	1500	0	16,75	14,0	1	
	80	1500	24	11,25	10,0	3	
	80	17000	0	6,75	5,5		
	80	17000	24	8,75	7,5		
Chocolate	Com Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	TA	1500	0	1,75	1,5	
		TA	1500	24	9,5	4,5	2
		TA	17000	0	3,0	2,5	
		TA	17000	24	10,0	4,0	1
		80	1500	0	3,0	2,0	
		80	1500	24	9,5	4,5	2
		80	17000	0	7,25	1,5	
		80	17000	24	8,0	4,5	3
	Sem Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	TA	1500	0	1,25	1,0	2
		TA	1500	24	1,25	1,0	2
		TA	17000	0	1,0	1,0	
		TA	17000	24	1,25	1,0	2
		80	1500	0	1,0	1,0	
		80	1500	24	1,5	1,5	1
		80	17000	0	0,75	0,5	
		80	17000	24	1,5	1,5	1

1 – primeiro melhor resultado reológico / 2 – segundo melhor / 3 – terceiro melhor / 4 – quarto melhor

Normatização - Petrobras N-2605 - VA≥15cP e VP≥4cP

bentonita- $\text{Na}^+$  é altamente tixotrópico, em razão de uma espessa camada de água bem orientada em torno de cada lamela, daí as viscosidade elevadas dos sistema com sódio como cátion interlamelar, como no caso da Closite  $\text{Na}^+$ , Brasgel e Chocolate com defloculante. Estes mesmos sistemas, na presença de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , presentes também em todas as amostras, conforme Tabela 6, e o  $\text{Na}^+$  não interlamelar, sofrem sensível redução de viscosidade devido a reversibilidade da troca catiônica e a redução da camada de água fixada as lâminas de argila resultando, como no caso da chocolate sem defloculante, e mesmo da com defloculante em comparação com as demais argilas, em uma baixa viscosidade (Souza Santos, 1992 e Simon, 2002).

Foi também efetuada uma correlação entre o método de preparação da dispersão e a eficiência do processo de organofilização como forma de verificar se os melhores resultados de reologia corresponderiam aos melhores resultados de organofilização.

### 4.3 Caracterização dos Sais Quaternários de Amônio

#### 4.3.1 Análise termogravimétrica (TG)

As Figuras 19 e 20 apresentam os resultados de termogravimetria dos sais quaternários de amônio.

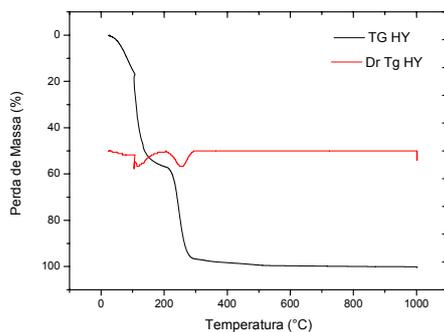


Figura 19 - Resultados de termogravimetria do Praepagen HY.

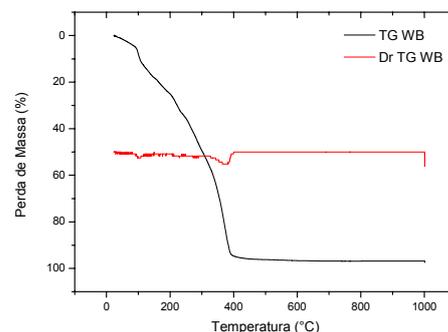


Figura 20 - Resultado de termogravimetria do Praepagen WB

Analisando a Figura 19, observa-se entre 30°C e 180°C perda de solvente, provavelmente água, entre 200°C e 300°C ocorre decomposição da estrutura orgânica, com perda total de massa de 100%.

Analisando a Figura 20, observa-se entre 30°C e 125°C perda de solvente, provavelmente água, entre 130°C e 400°C ocorre decomposição da estrutura orgânica, com perda total de massa de 100%.

Os resultados de TG indicam as possíveis temperaturas de volatilização de líquidos e de decomposição dos sais em estudo. O conhecimento das decomposições é importante para possíveis adequações dos sais as temperaturas de uso dos fluidos de perfuração.

#### 4.4 Argilas organofílicas

##### 4.4.1 Difração de raios X (DRX)

Nas Figuras 21 a 36 estão apresentados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir das argilas Brasgel PA, Cloisite Na<sup>+</sup> e Chocolate tratadas com o tensoativo iônico Praepagen HY no teor de 60%.

Neste estudo, com auxílio da Tabela 8, onde está apresentada a legenda das figuras, verificou-se a influência das seguintes variáveis de processo: velocidade, temperatura e tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas, o tipo de argila e tensoativo e finalmente para Chocolate, a influência da presença do defloculante Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Tabela 8 - Legenda das Figuras

Tipo de argila	Velocidade preparação dispersão	Temperatura preparação dispersão	Tempo cura dispersão	Teor tensoativo	Tipo tensoativo	Tempo entre fim organ. e início cura	Temperatura cura organofilização	Tempo cura organofilização	Presença defloculante*
B <sup>1</sup>	1500	TA <sup>4</sup>	0h	60%	HY <sup>5</sup>	0h	E60 <sup>7</sup>	24h	CD <sup>8</sup>
CL <sup>2</sup>	17000	80° C	24h		WB <sup>6</sup>		TA <sup>4</sup>	96h	SD <sup>9</sup>
C <sup>3</sup>	(rpm)								

1- Brasgel, 2 - Cloisite Na<sup>+</sup>, 3 - Chocolate, 4 - Temperatura Ambiente, 5 - Praepagem HY, 6 - Praepagem WB, 7 - Estufa à 60° C, 8 - Com defloculante, 9 - Sem defloculante, \*apenas Chocolate.

Por exemplo, B\_1500\_TA\_0h\_60%\_HY\_0h\_E60\_24h, significa, argila Brasgel (B), dispersa com 1500 rpm(1500) à temperatura ambiente (TA), sem cura da dispersão (0h), tratada com 60% (60%) do tensoativo Praepagem HY (HY), com início da cura imediatamente após filtração (0h), curada em estufa à 60° C (E60) por 24h (24h). Apenas nas amostras com a argila Chocolate tem-se as letras CD e SD. Variações individuais de intensidade menores que 150 CPS, e de distância menores que 1 Å, são inerentes ao método de preparação de amostras e não foram consideradas influência das variáveis.

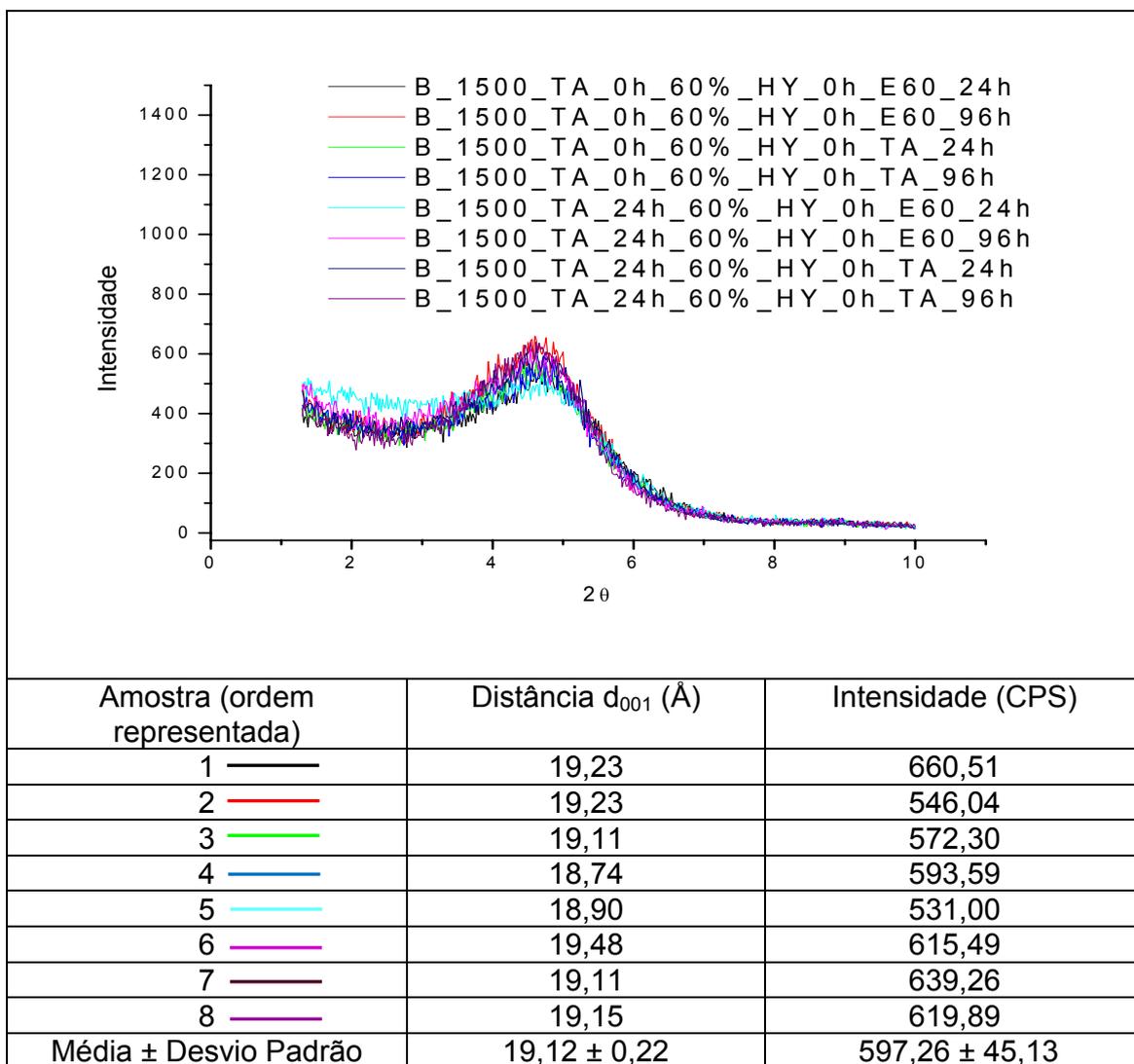


Figura 21 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Brasgel PA à 1500rpm em TA.

Na Figura 21, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Brasgel PA preparadas à 1500rpm e TA. Em todas as amostras a distância original da Brasgel

aumentou de cerca de 12Å para cerca de 19Å. Ocorreu sobreposição de todas as curvas com variação de intensidade menor de 150 CPS e variação de distância menor que 1Å, e baixos desvios, demonstrando que não houve influência do tempo cura de preparação das dispersões, e também observou-se que a temperatura de cura e o tempo de cura no processo de organofilização não se mostraram influentes.

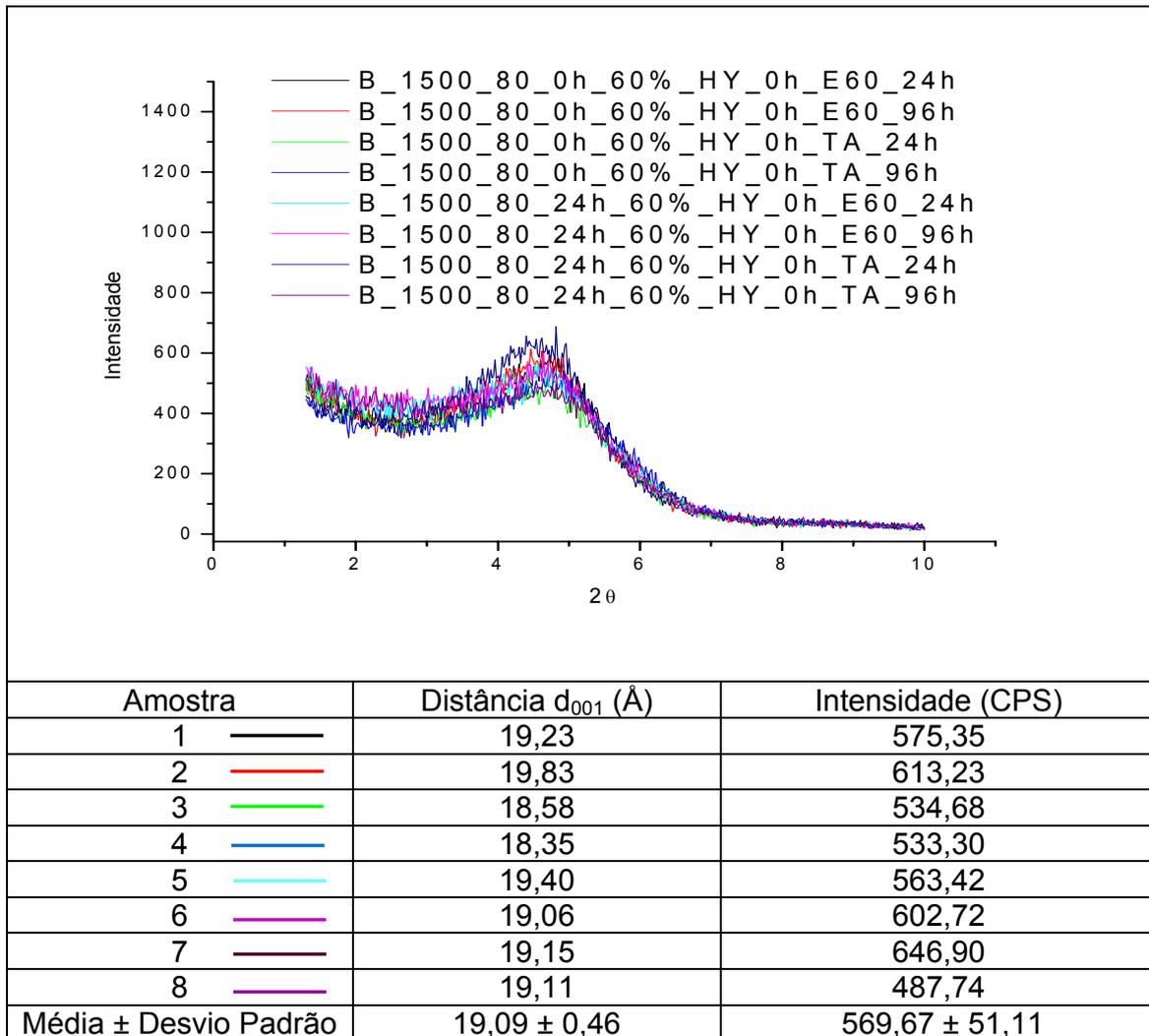


Figura 22 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Brasgel PA à 1500rpm em 80°C.

Na Figura 22, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Brasgel PA preparadas à 1500rpm e 80°C. Ocorreu sobreposição parcial sem destaque para influência do tempo de cura do processo de dispersão. No processo de organofilização, destaque para as amostras 7 e 8 que apresentaram diferenças de intensidade superiores a 150 CPS, provavelmente a reversibilidade do processo de troca

em meio aquoso por um período de 96h, e também destaque para as amostras 2 e 4 ficando evidente que a cura em estufa reduz o efeito do processo de reversibilidade da troca catiônica pelo tensoativo orgânico. Comparando-se a Figura 22 com a Figura 21, observou-se de maneira geral, baixos desvios e que não houve influência da temperatura no processo de dispersão das amostras

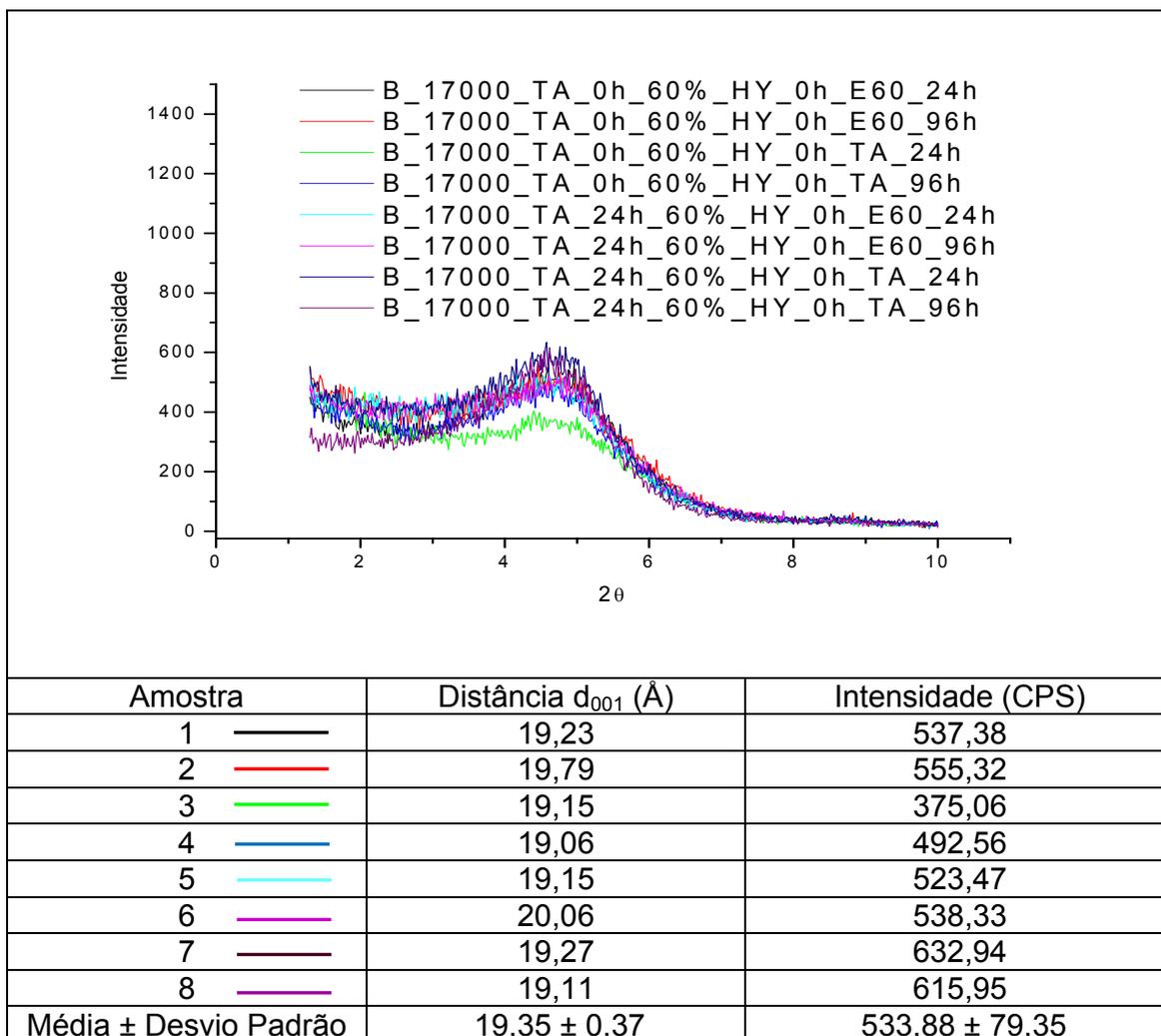


Figura 23 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Brasgel PA à 17000rpm em TA.

Na Figura 23, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Brasgel PA preparadas à 17000rpm e TA. Ocorreu sobreposição parcial sem destaque para influência do tempo de cura do processo de dispersão. No processo de organofilização, destaque para as amostras 7 e 8 que apresentaram diferenças de intensidade superiores a 150 CPS, o que eleva o desvio, provavelmente a reversibilidade

do processo de troca em meio aquoso por um período de 96h, e também destaque para as amostras 2 e 4 ficando evidenciado que a cura em estufa reduz o efeito do processo de reversibilidade da troca catiônica pelo tensoativo orgânico. Comparando-se a Figura 23 com a Figura 21, observamos de maneira geral que não houve influência da velocidade de agitação no processo de dispersão das amostras.

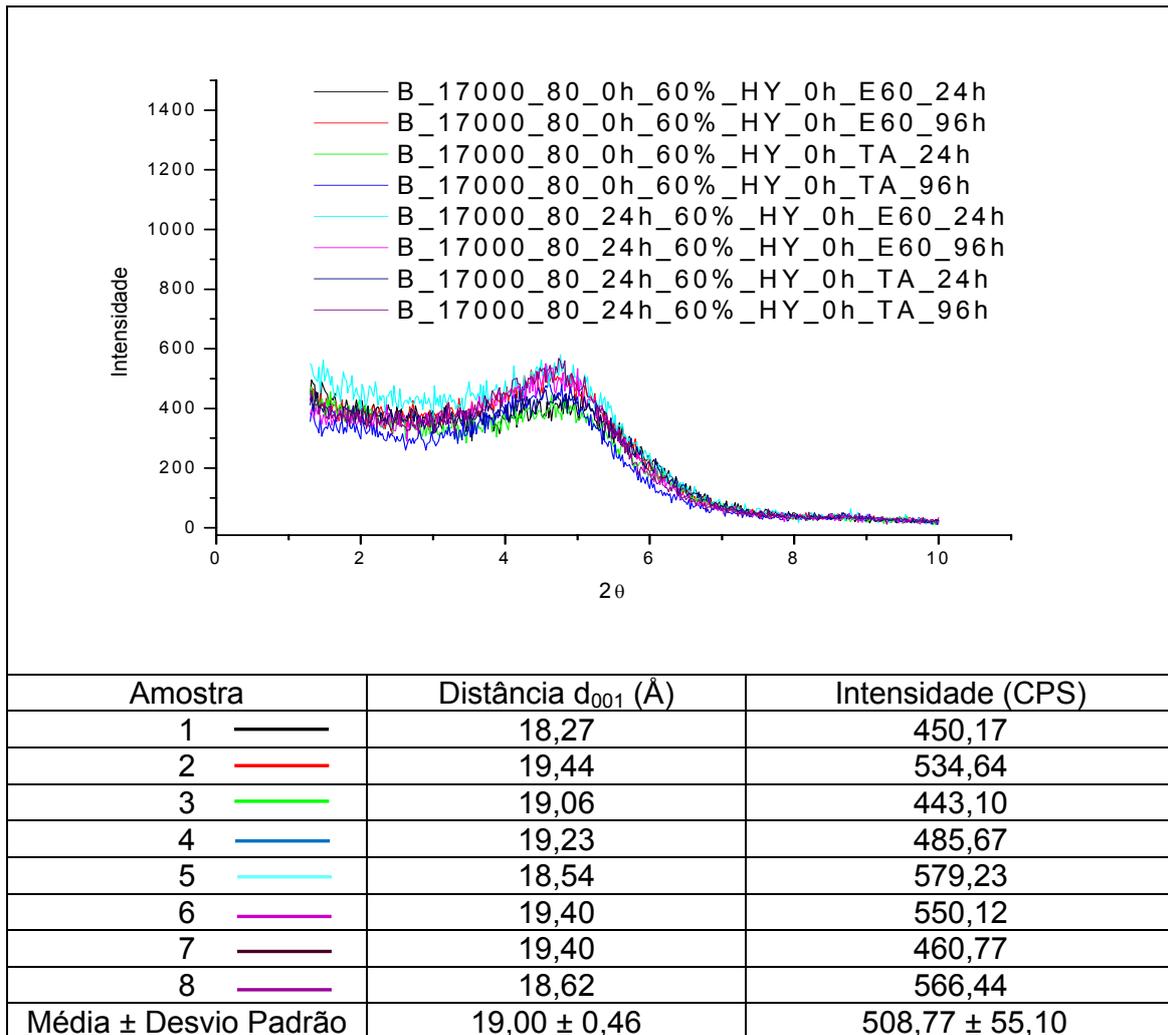


Figura 24 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Brasgel PA à 17000rpm em 80°C.

Na Figura 24, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Brasgel PA preparadas à 17000rpm e 80°C. Ocorreu sobreposição de todas as curvas com variação de intensidade menor de 150 CPS e variação de distância menor que 1Å e baixos desvios ficando evidenciado que não houve influência do tempo cura de preparação das dispersões, e também observou-se que a temperatura de cura

e o tempo de cura no processo de organofilização não se mostraram influentes. Comparando-se a Figura 24 com a Figura 23, observou-se de maneira geral que não houve influência da temperatura no processo de dispersão das amostras.

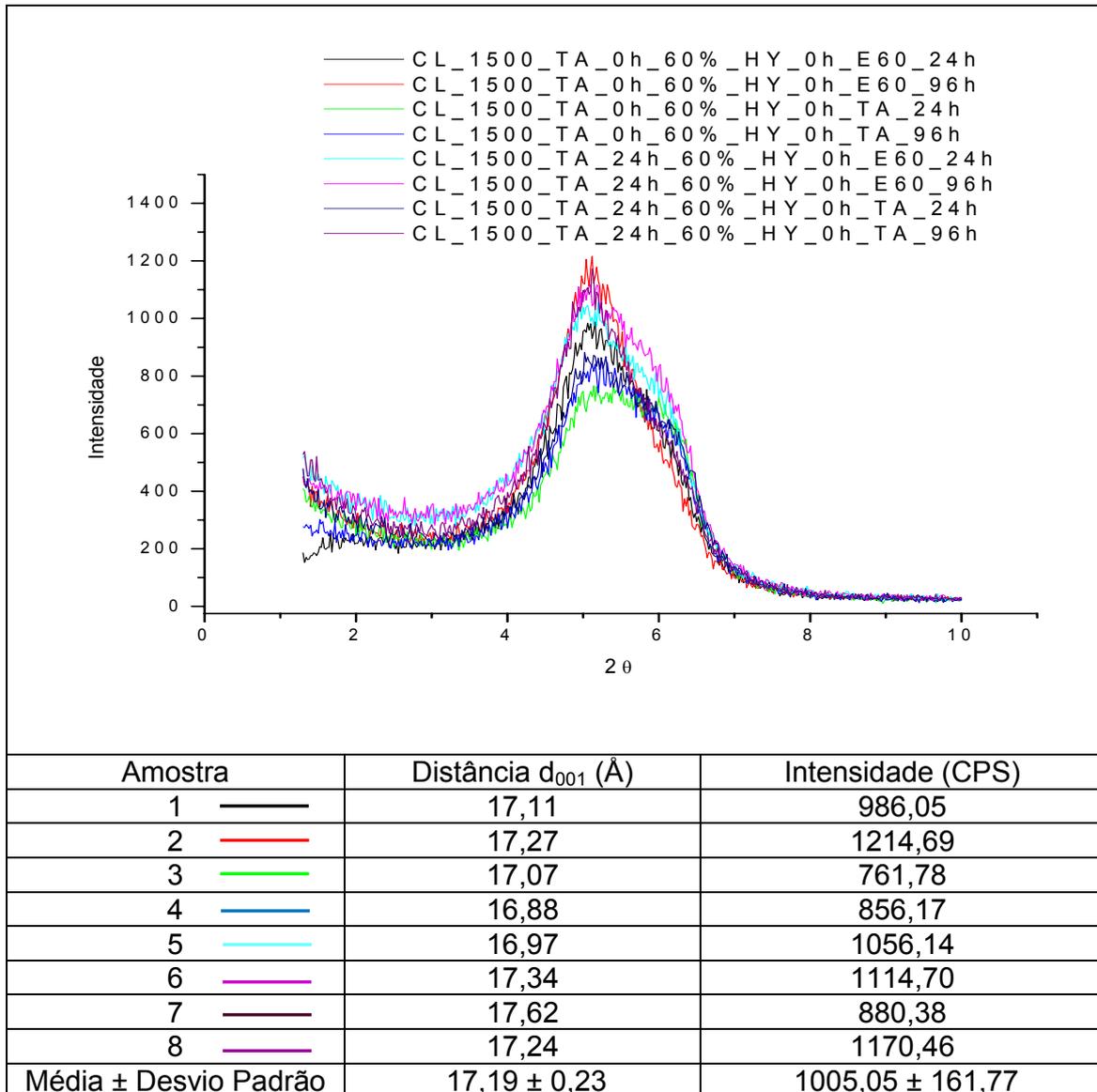


Figura 25 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cloisite Na<sup>+</sup> à 1500rpm em TA.

Na Figura 25, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Cloisite Na<sup>+</sup> preparadas à 1500rpm e TA. Em todas as amostras a distância original da Cloisite Na<sup>+</sup> aumentou de cerca de 12Å para cerca de 17Å. Podemos destacar as amostras 1, 2, 5 e 6, onde o tratamento de cura do processo de organofilização efetuado em estufa à 60°C provoca intensificação dos picos, efeito que também pode ser

notado nas amostra 4 e 8, que embora não tenham sido curadas em estufa permaneceram em repouso por 96h, estes fatos elevam o desvio da intensidade. Também observou-se que o tempo de cura do processo de dispersão favorece a intensificação dos picos. Não houve grandes variações da distância interplanar.

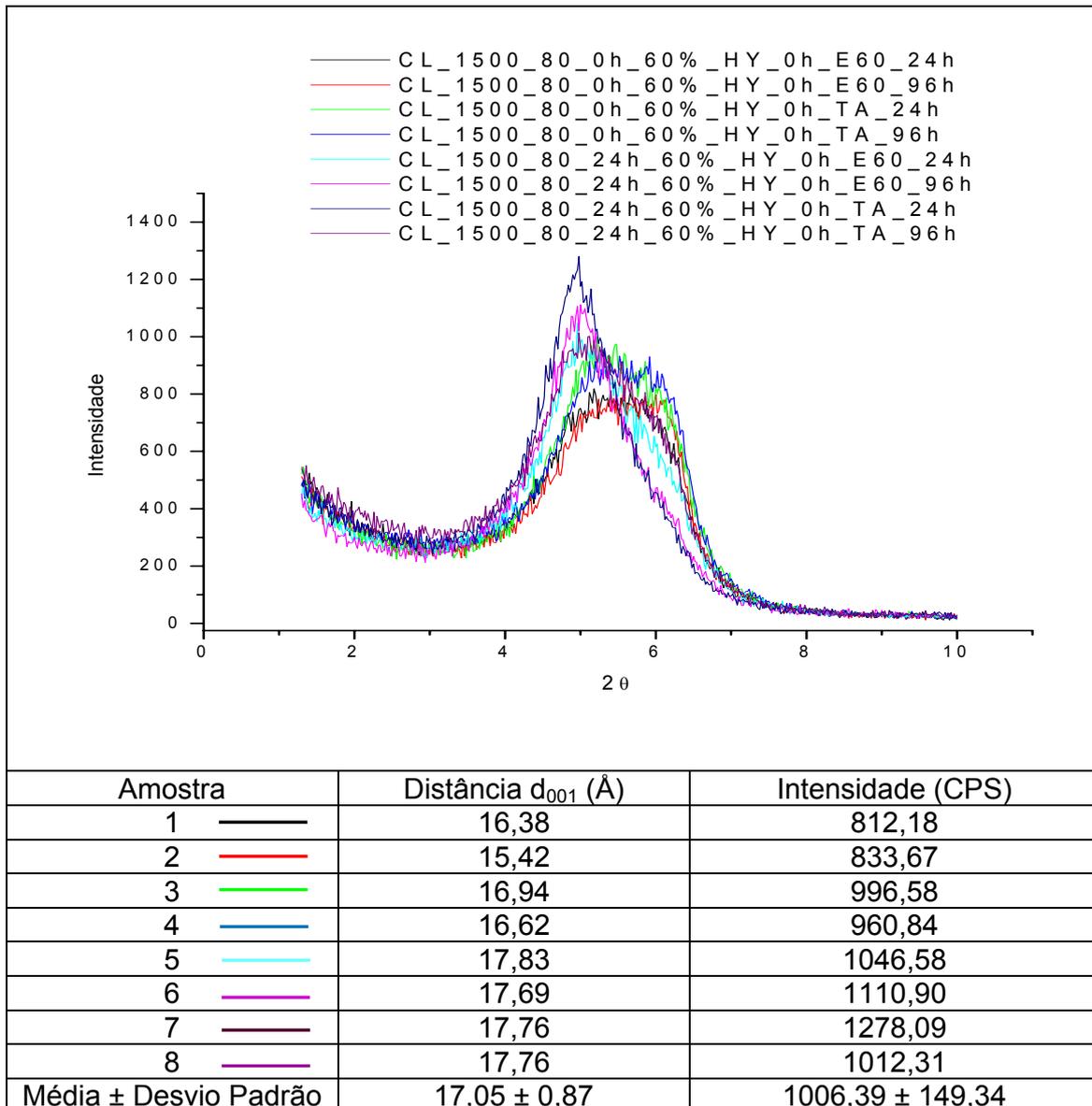


Figura 26 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cloisite Na<sup>+</sup> à 1500rpm em 80°C.

Na Figura 26, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Cloisite Na<sup>+</sup> preparadas à 1500rpm em 80°C. Pode-se destacar as amostras 5, 6, 7 e 8, onde a cura por 24h do processo de dispersão provocou intensificação dos picos referentes a

distância interplanar basal e incremento nas distâncias interplanares. Observamos o efeito inverso nas amostras não submetidas a este tratamento. O alto valor do desvio da intensidade evidencia este fato. Comparando-se a Figura 26 com a Figura 25 observou-se incrementos de distâncias interplanares e intensidades, evidenciando que a cinética de troca é favorecida pela temperatura mais alta.

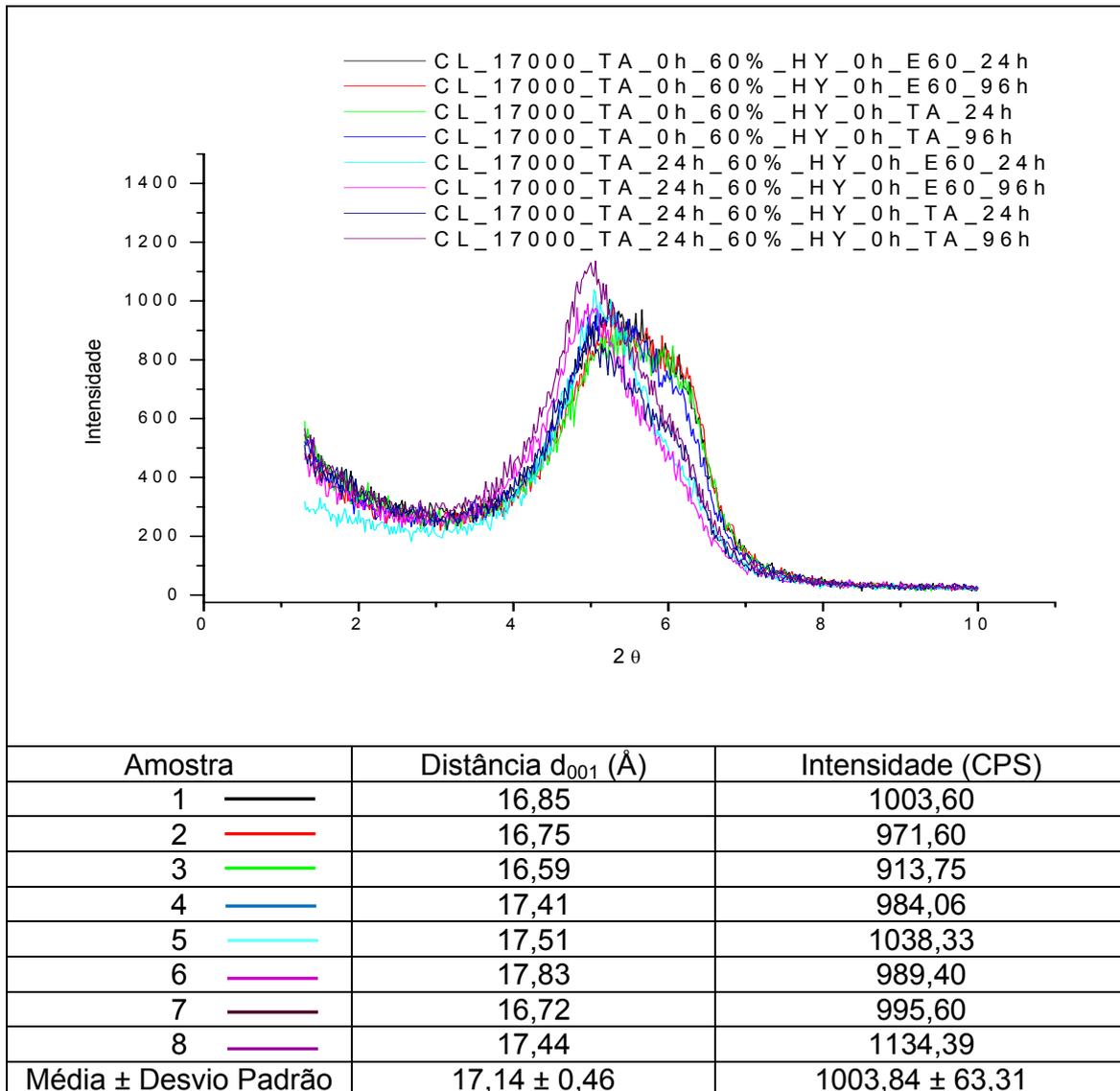


Figura 27 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cloisite Na<sup>+</sup> à 17000rpm em TA.

Na Figura 27, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Cloisite Na<sup>+</sup> preparadas à 17000rpm em TA. Pode-se destacar as amostras 1 e 5 onde a cura por 24h do processo de organofilização em estufa provocou intensificação dos picos

referentes a distância interplanar basal, após 96h ocorreu a redução das intensidades devido a reversibilidade do processo de troca. Observou-se também que no caso da amostra 8 às 96h de cura do processo de organofilização foram favoráveis. Comparando-se a Figura 27 com a Figura 25 observou-se que uma agitação mais intensa, provocada pelas 17000rpm tem efeito similar ao aumento da temperatura durante a etapa de preparação das dispersões argilosas.

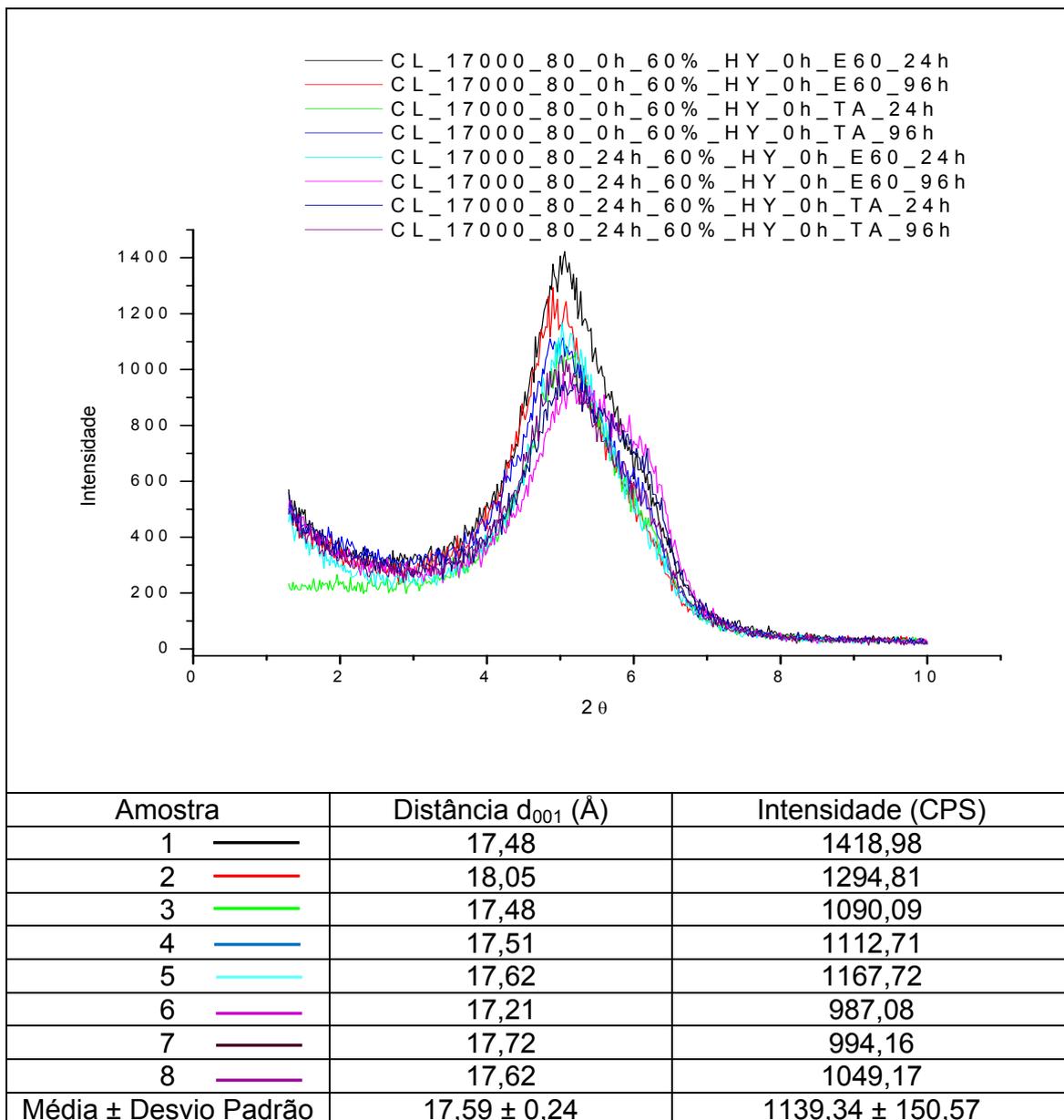


Figura 28 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cloisite Na<sup>+</sup> à 17000rpm em 80°C.

Na Figura 28, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Cloisite Na<sup>+</sup> preparadas à

17000rpm em 80°C. Pode-se destacar as amostras 1 a 4 onde não houve cura do processo de dispersão e os picos apresentam-se mais intensos, este fato deve-se as altas viscosidades dos sistemas dispersos com altas velocidade e altas temperaturas, visto nas amostras 5 a 8, conforme Tabela 7. O alto desvio da intensidade evidencia também a influência da viscosidade. Comparando-se a Figura 28 com a Figura 27 observou-se incrementos de distâncias interplanares e intensidades, evidenciando que a cinética de troca foi favorecida pela temperatura mais alta, embora as altas viscosidades fossem prejudiciais ao sistema, gerando grande dificuldade de agitação mecânica.

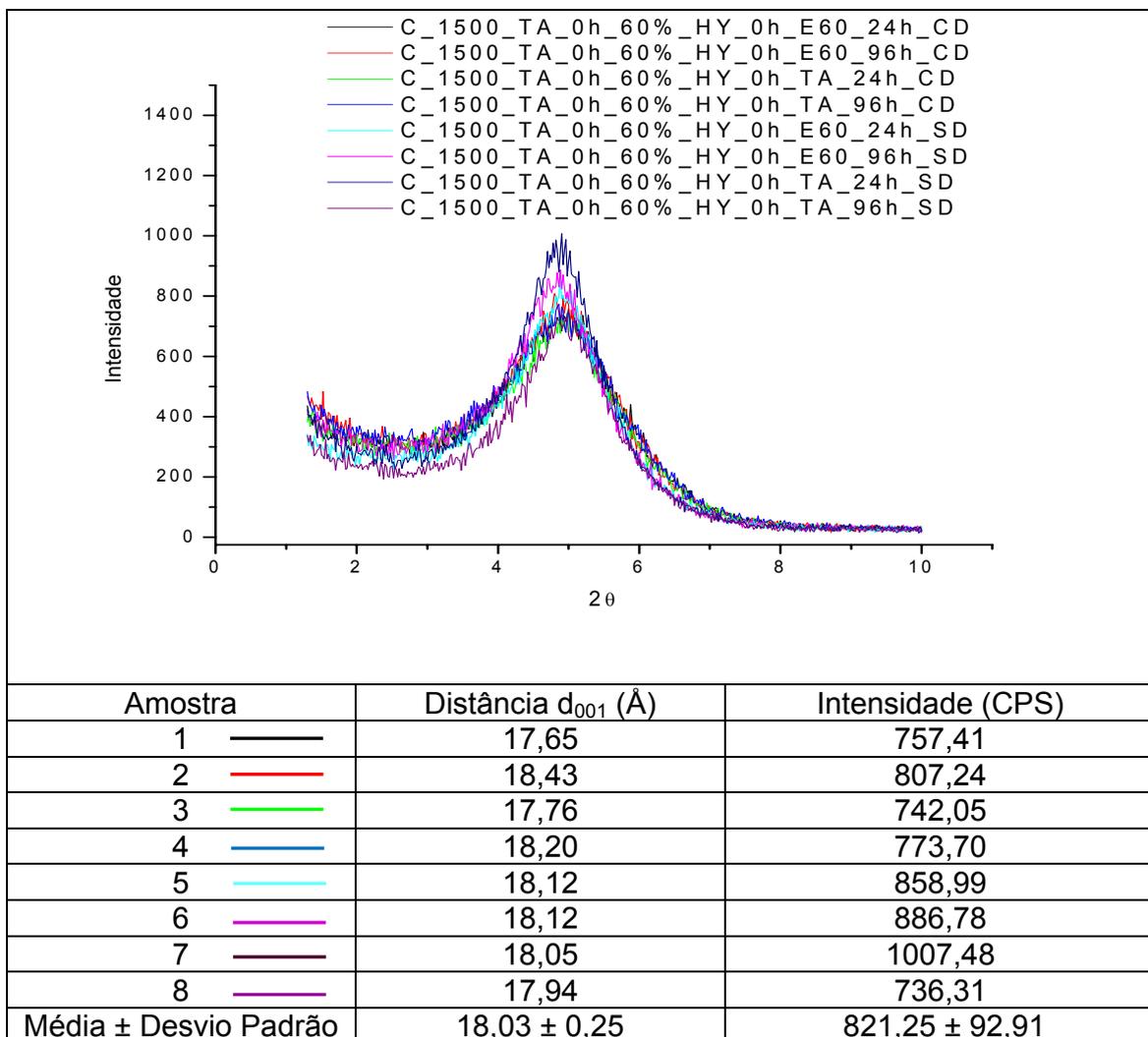


Figura 29 - Resultados da influência da presença de defloculante sem cura, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 1500rpm em TA.

Na Figura 29, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas à

1500rpm e TA sem cura. Em todas as amostras a distancia original da Chocolate aumentou de cerca de 17Å para cerca de 18Å. Ocorreu sobreposição de distâncias com variação menor que 1Å, e grande disparidade nos valores de intensidade, evidenciado pelo alto desvio. Foi perceptível que as amostras 5, 6, 7 e 8 apresentaram intensidades maiores que as 1, 2, 3 e 4 demonstrando que a presença do defloculante sódico têm influência negativa no processo de organofilização, provavelmente devido ao aumento da viscosidade da dispersão, conforme Tabela 7, o que dificultou a difusividade do tensoativo durante o processo de troca. Novamente percebeu-se que tempos longos de cura no processo da organofilização favoreceram a reversibilidade da troca reduzindo a intensidade dos picos referentes à distância interplanar basal.

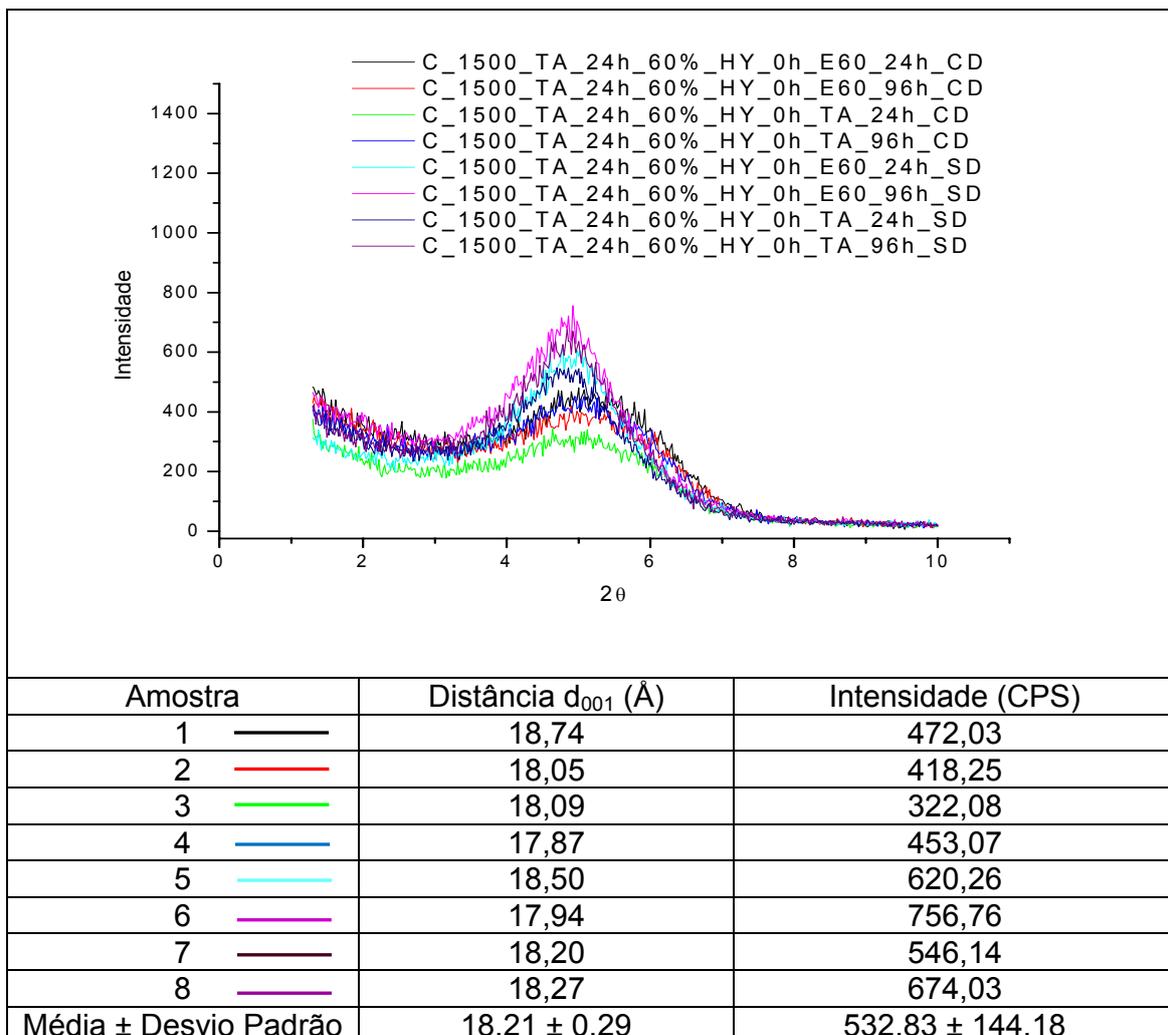


Figura 30 - Resultados da influência da presença de defloculante com cura de 24h, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 1500rpm em TA.

Na Figura 30, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas à 1500rpm e TA com cura de 24h. Novamente ocorreu sobreposição com variações de distância interplanar basal menor que 1Å, e grande disparidade nos valores de intensidade, evidenciado pelo alto desvio. As amostras 5, 6, 7 e 8 apresentam intensidades maiores que as 1, 2, 3 e 4 demonstrando que a presença do defloculante tem influência negativa no processo de organofilização. Comparando-se a Figura 30 com a Figura 29, onde as dispersões foram organofilizadas sem cura, observou-se a redução de intensidades dos picos referentes à distancia interplanar basal, provavelmente devido ao aumento da viscosidade, conforme Tabela 7, causada pelas 24h de repouso da dispersão anterior ao processo de organofilização. Que como já dito, dificultou a difusividade do tensoativo durante o processo de troca.

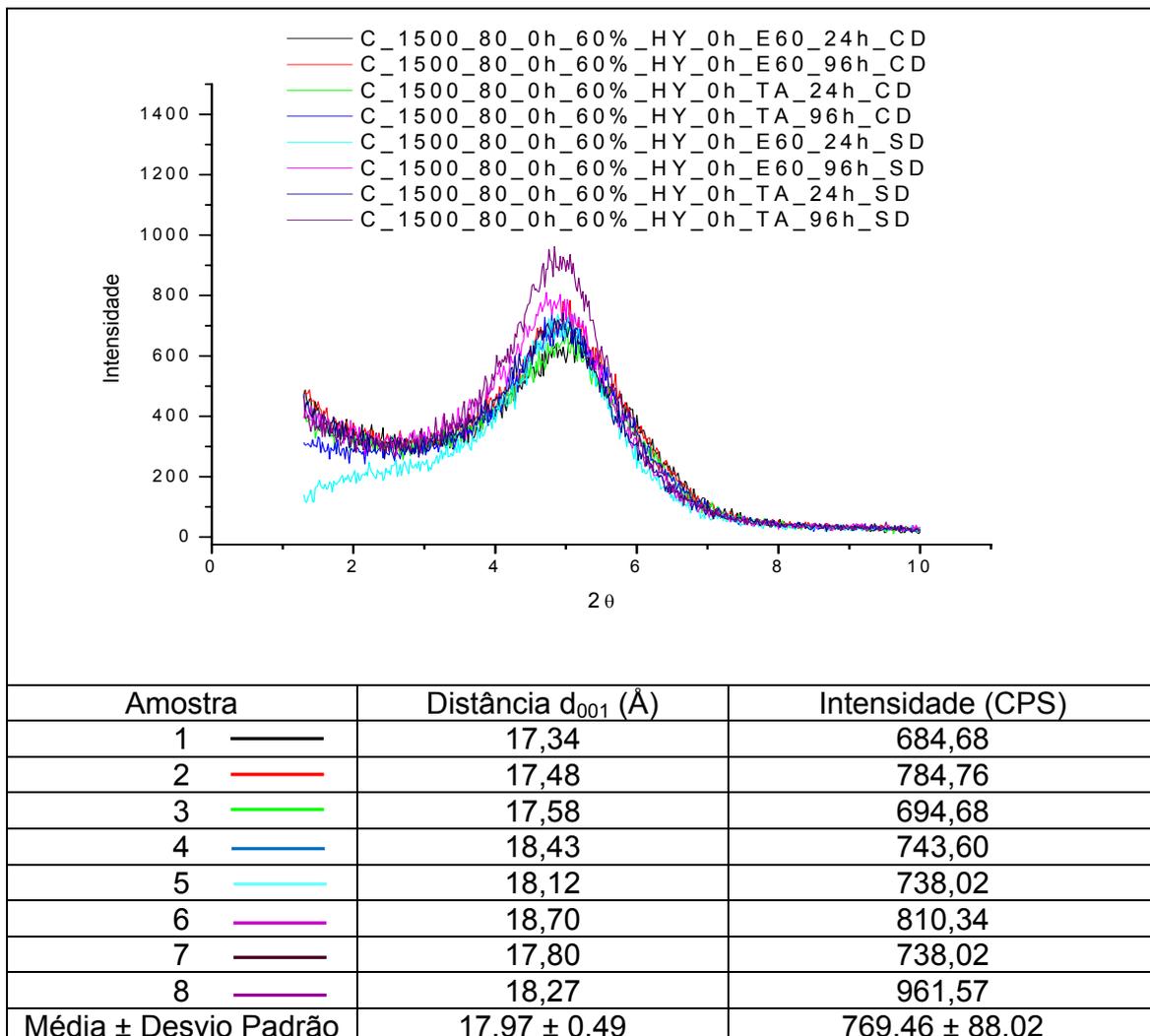


Figura 31 - Resultados da influência da presença de defloculante sem cura, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 1500rpm em 80°C.

Na Figura 31, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas à 1500rpm e 80°C sem cura. Ocorreu sobreposição de distância interplanar basal com variação menor que 1Å, e disparidade, ainda que pequena, nos valores de intensidade, que torna o desvio um pouco mais alto na intensidade. Fato este justificado novamente pelos mesmo motivos já explicitados na Figura 29. Comparando-se a Figura 30 com a Figura 29, que mostrou resultados de dispersões preparadas em TA pode-se observar que as intensidades dos picos referentes à distância interplanar basal mostraram-se pouco alterados.

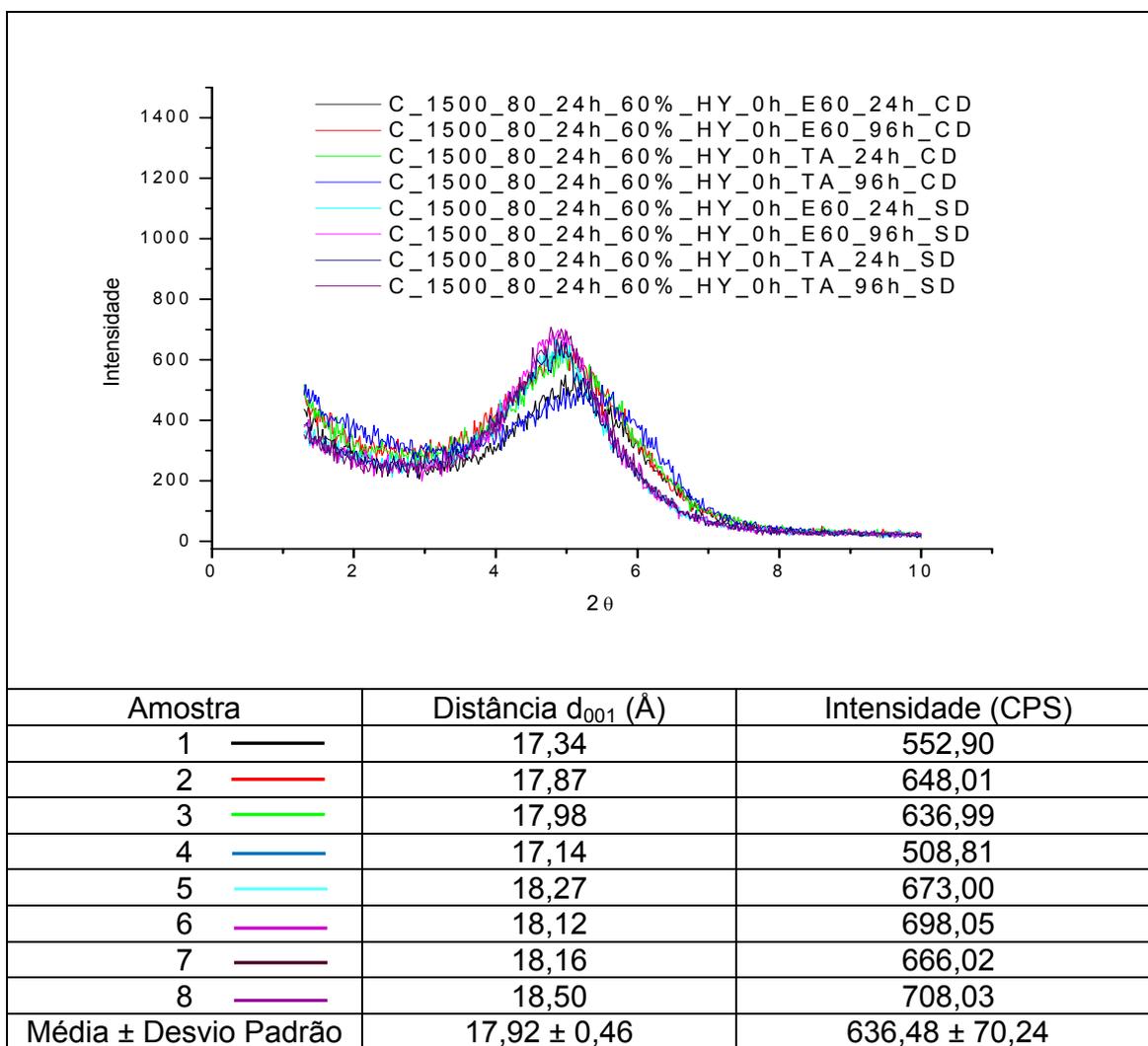


Figura 32 - Resultados da influência da presença de defloculante com cura de 24h, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 1500rpm em 80°C.

Na Figura 32, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas à

1500rpm e 80°C com cura de 24h. As amostras 5, 6, 7 e 8 apresentaram intensidades e distâncias referente ao plano interplanar basal maiores que as 1, 2, 3 e 4, um pouco diferente das amostras anteriores onde só havia alteração dos valores de intensidade. Pode-se também observar que as amostras 5, 6, 7 e 8 apresentaram pico menos definido, mais largo, demonstrando novamente que a presença do defloculante causou influência negativa no processo de organofilização. Comparando-se a Figura 32 com a Figura 30, observou-se os mesmos efeitos que o tempo de cura, que aumentou a viscosidade do sistema, conforme Tabela 7, provocou no processo de organofilização, já descrito nas figuras anteriores.

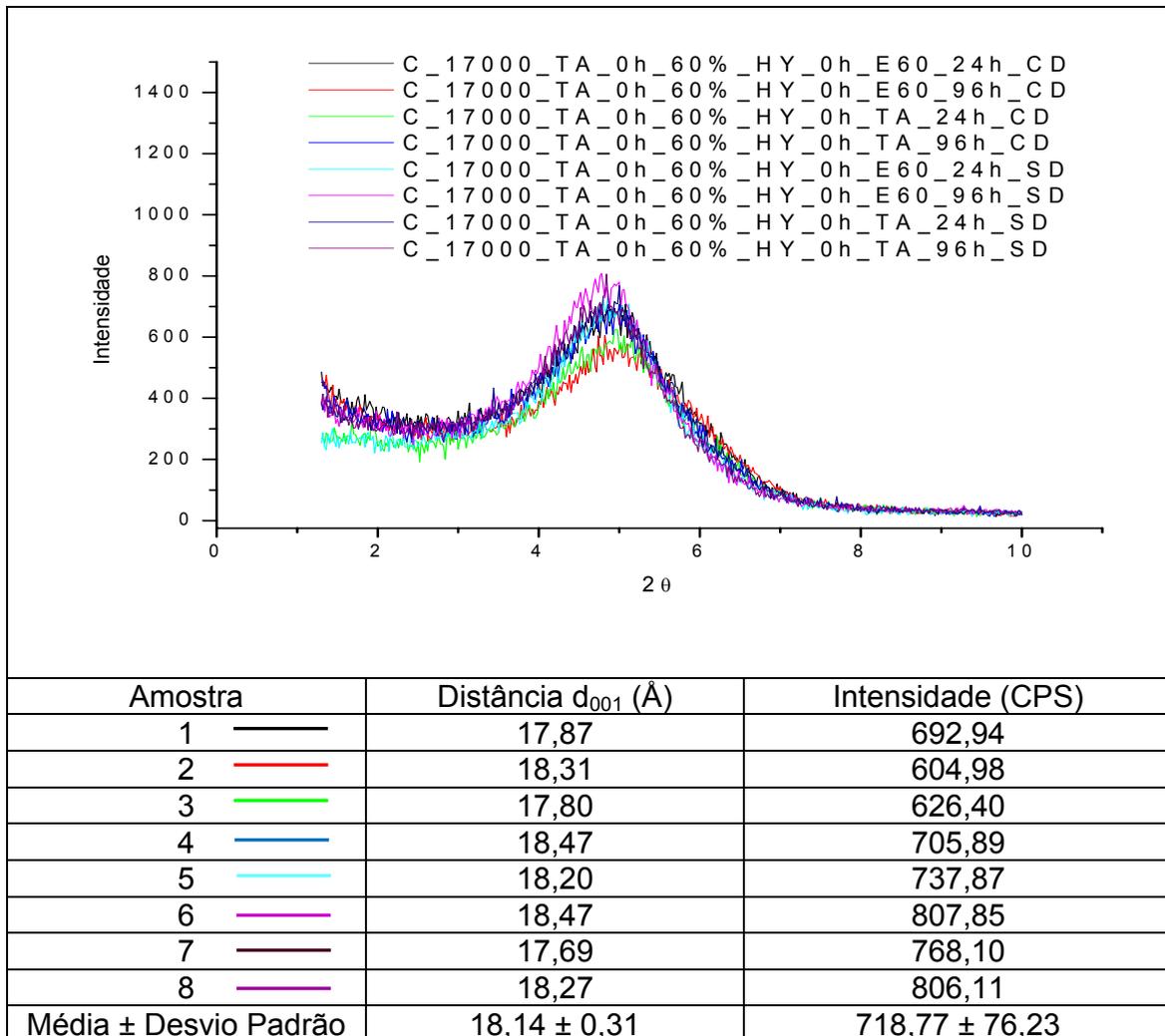


Figura 33 - Resultados da influência da presença de defloculante sem cura, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 17000rpm em TA.

Na Figura 33, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas à 17000rpm e TA sem cura. Ocorre, como na Figura 29, sobreposição de picos referente à distância interplanar basal e disparidade nos valores de intensidade, com desvio de intensidade um pouco elevado. Novamente, as amostras 5, 6, 7 e 8 apresentaram intensidades maiores que as 1, 2, 3 e 4 demonstrando que a presença do defloculante aumenta a viscosidade da dispersão, conforme Tabela 7, e reduz o grau de organização das moléculas, fato este, perceptível através da redução das intensidade dos picos de difração referentes à distancia interplanar basal. Comparando-se a Figura 33 com a Figura 29 que mostra os mesmo resultados obtidos a 1500rpm, observou-se que não houve modificação dos resultados.

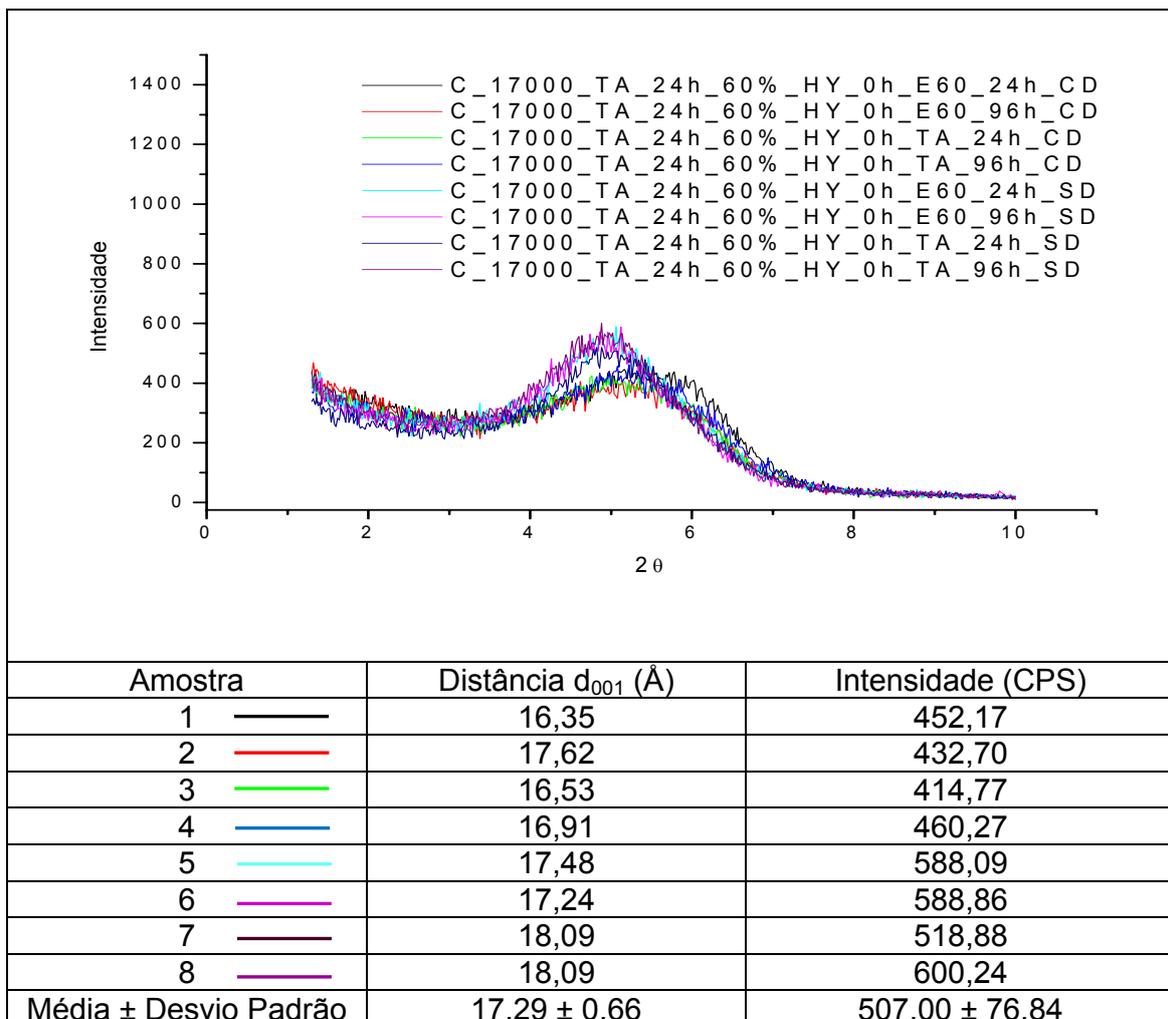


Figura 34 - Resultados da influência da presença de defloculante com cura de 24h, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 17000rpm em TA.

Na Figura 34, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas à 17000rpm e TA sem cura. Foram perceptíveis as diferenças entre a forma, intensidade e posição dos picos referentes à distancia interplanar basal entre as amostra 1, 2, 3 e 4 e as amostras 5, 6, 7 e 8, fato novamente atribuido a presença defloculante e suas conseqüências, com já relatou-se anteriormente. Comparando-se a Figura 34 com a Figura 33 que mostra resultados similares aos obtidos com as dispersões sem repouso antes da organofilização, observou-se o repouso eleva a viscosidade, conforme Tabela 7, e conseqüentemente, dificuldades de agitação, o que resulta em intensidade menores.

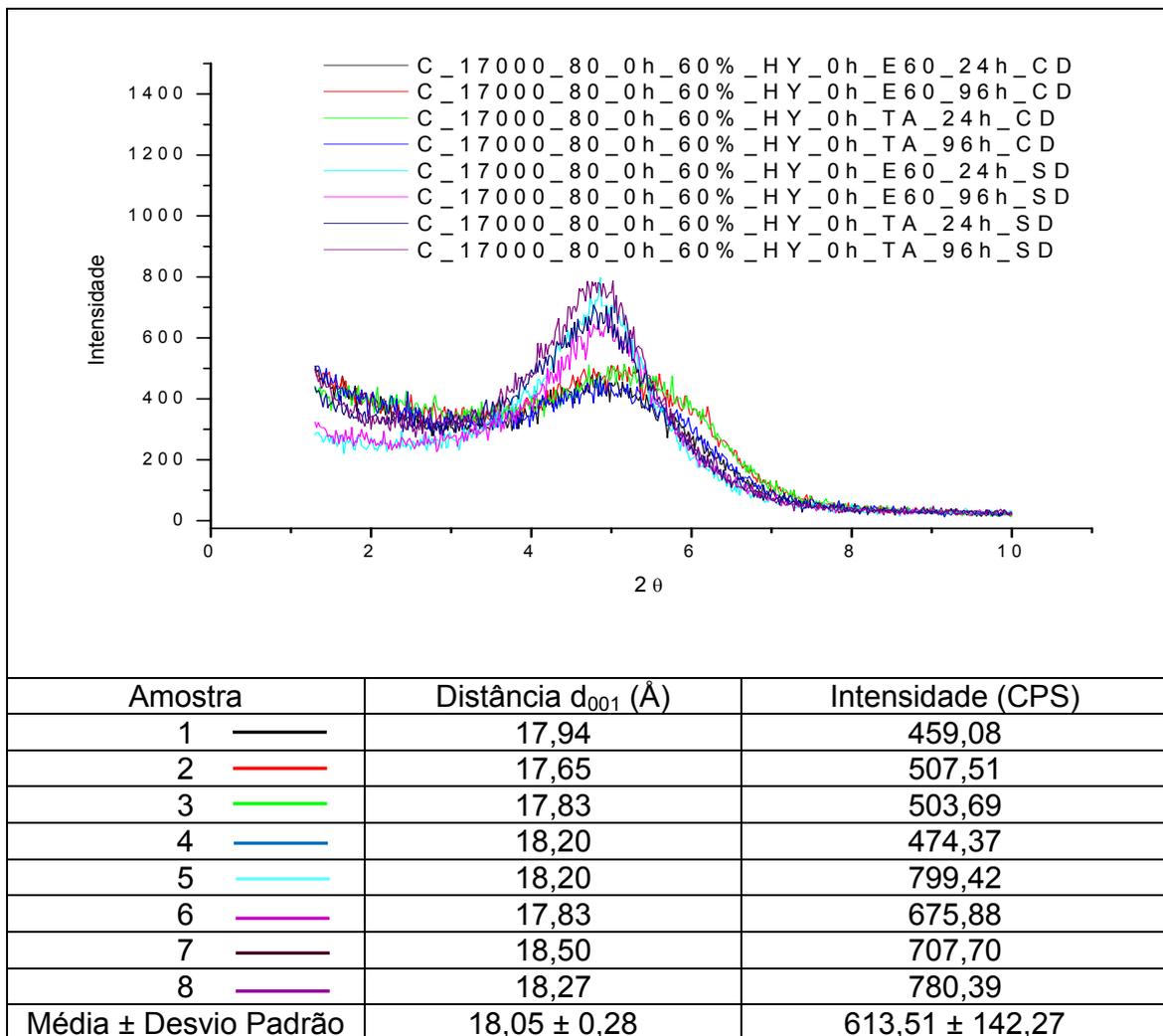


Figura 35 - Resultados da influência da presença de defloculante sem cura, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 17000rpm em 80°C.

Na Figura 35, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas à 17000rpm e 80°C sem cura. Foram novamente perceptíveis as diferenças entre a forma, intensidade e posição dos picos referentes à distância interplanar basal entre as amostra 1, 2, 3 e 4 e as amostras 5, 6, 7 e 8, fatos atribuídos a presença de defloculante e suas conseqüências como relatou-se anteriormente e também perceptíveis observando-se o alto desvio da intensidade. Comparando-se a Figura 35 com a Figura 29 que mostra resultados similares obtidos à 1500rpm, observou-se que a velocidade de agitação da dispersão não apresentou-se influente. Quando comparado com a Figura 33, foi possível perceber a influência da temperatura em que a dispersão foi preparada, acentuando os efeitos da alta viscosidade, conforme Tabela 7.

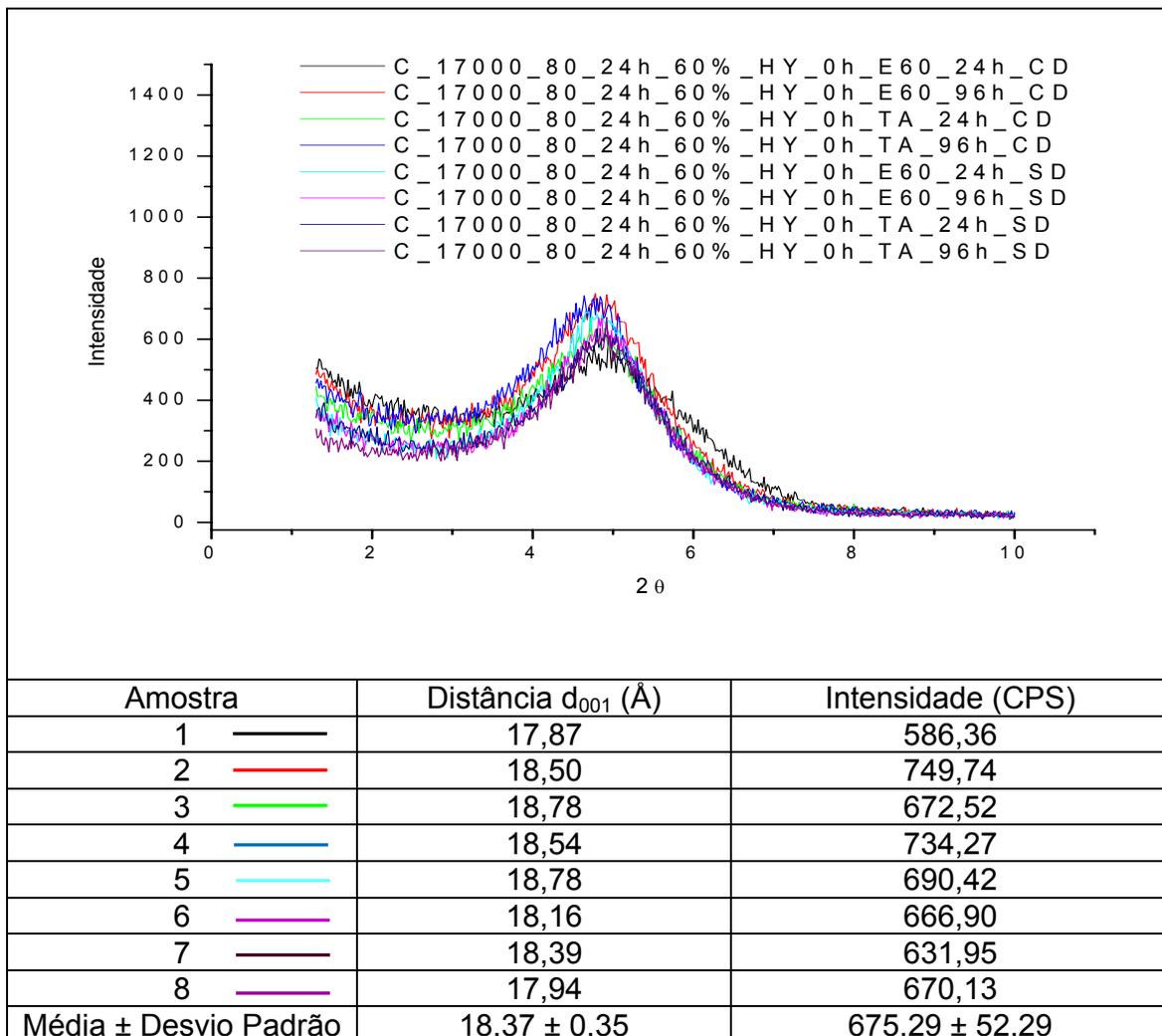


Figura 36 - Resultados da influência da presença de defloculante com cura de 24h, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 17000rpm em 80°C.

Na Figura 36, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas à 17000rpm e 80°C com cura de 24h. Ocorreu sobreposição de todas as curvas com variação de intensidade referente à distância interplanar basal menor de 150 CPS e variação menor que 1Å, fato também observado pelos baixos desvios. Comparando-se a Figura 36 com a Figura 30 que mostra resultados similares aos obtidos à 1500rpm, observou-se que a velocidade de agitação da dispersão reduziu bastante a dispersão dos dados. Quando comparado com a Figura 34, foi possível perceber a influência do tempo de cura da dispersão, neste caso também reduzindo a dispersão dos dados.

As Figuras 37 a 52 apresentam os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir das argilas Brasgel PA, Cloisite Na<sup>+</sup> e Chocolate tratadas com o tensoativo iônico Praepagen WB no teor de 60%.

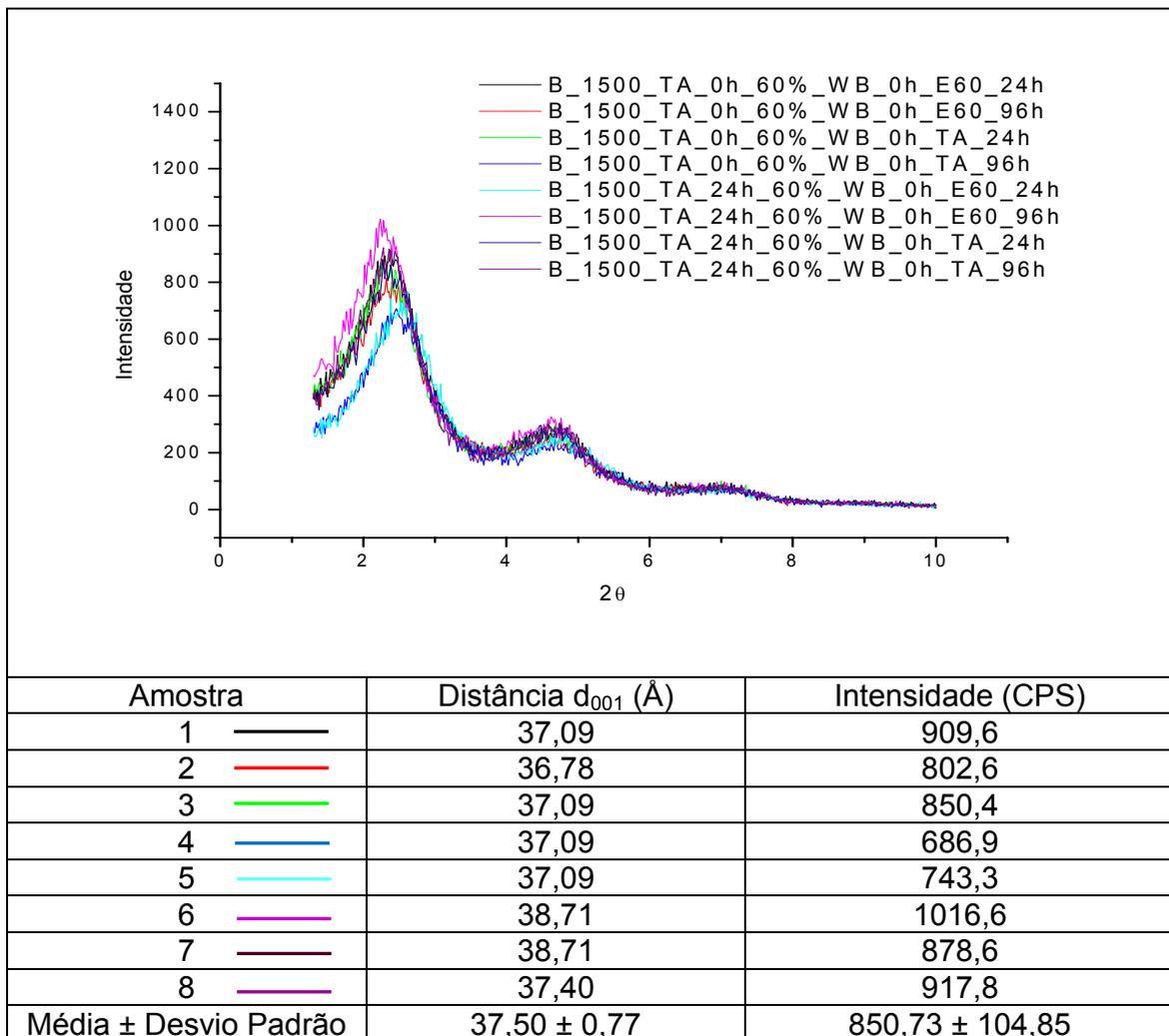


Figura 37 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Brasgel PA à 1500rpm em TA.

Na Figura 37, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Brasgel PA preparadas à 1500rpm e TA. Inicialmente percebeu-se alteração do perfil da curva de difração referente ao plano interplanar basal com a mudança do tensoativo, fato comum a todas as amostras Brasgel tratadas com o WB. Em todas as amostras a distancia original da Brasgel aumentou de cerca de 12Å para cerca de 37Å. Ocorreu sobreposição de todas as curvas com variação de intensidade dos picos referentes à distância interplanar basal menor de 150 CPS e variação de distância menor que 1Å, e mesmo as amostras 4, 5 e 6 que apresentam intensidades dentro da tolerância, ainda que um pouco distantes dos demais valores, ficando evidenciado que não há influência do tempo cura de preparação das dispersões. Também observou-se que a temperatura de cura e o tempo de cura no processo de organofilização não se mostraram influentes.

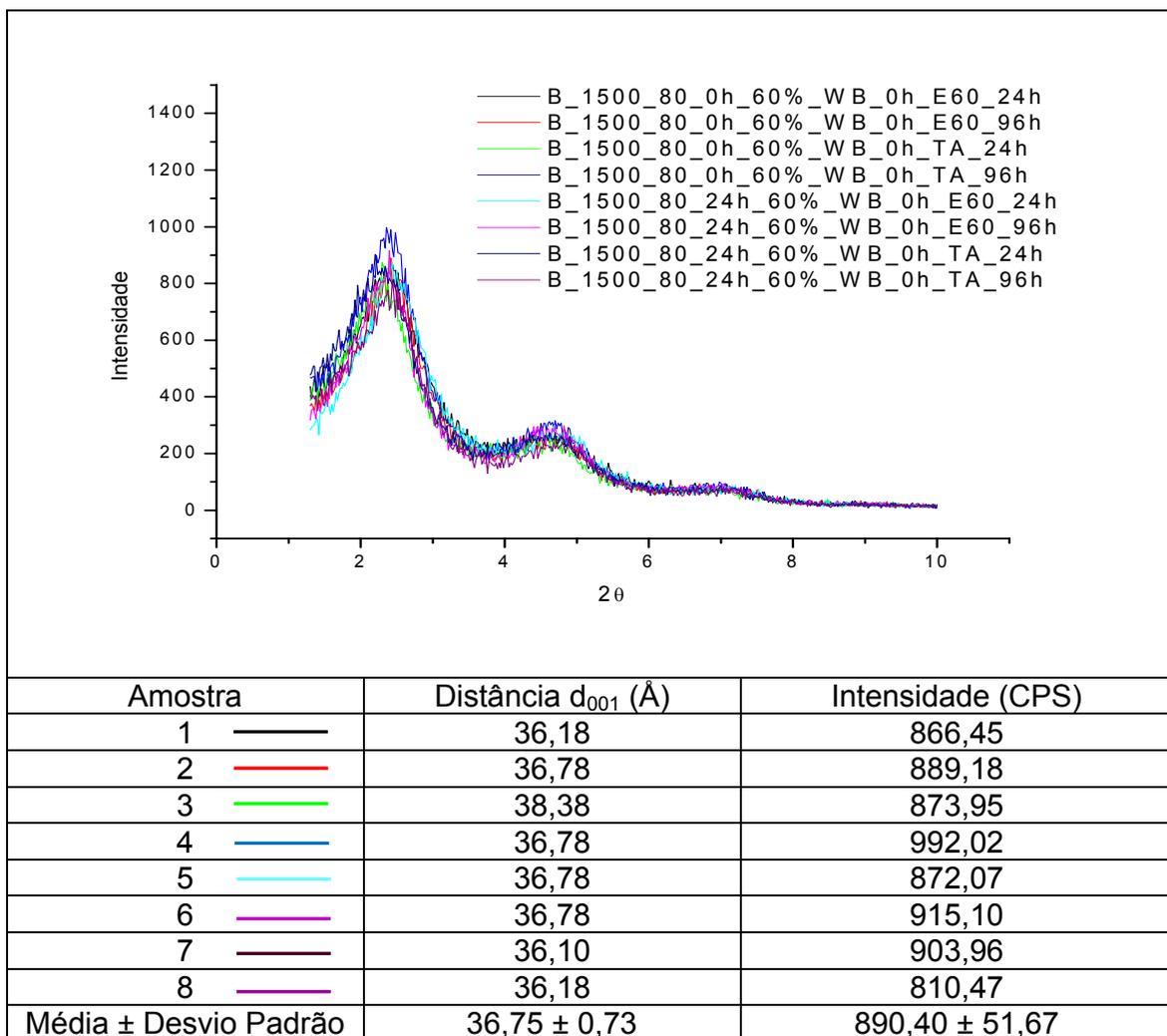


Figura 38 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Brasgel PA à 1500rpm em 80°C.

Na Figura 38, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Brasgel PA preparadas à 1500rpm e 80°C. Ocorreu novamente sobreposição de todas as curvas, fato evidenciado pelos baixos desvios, indicando que não houve influência significativa de nenhuma variável, tanto no processo de dispersão quanto no processo de organofilização. Comparando-se a Figura 38 com a Figura 37, observou-se de maneira geral que não houve influência da temperatura no processo de dispersão das amostras

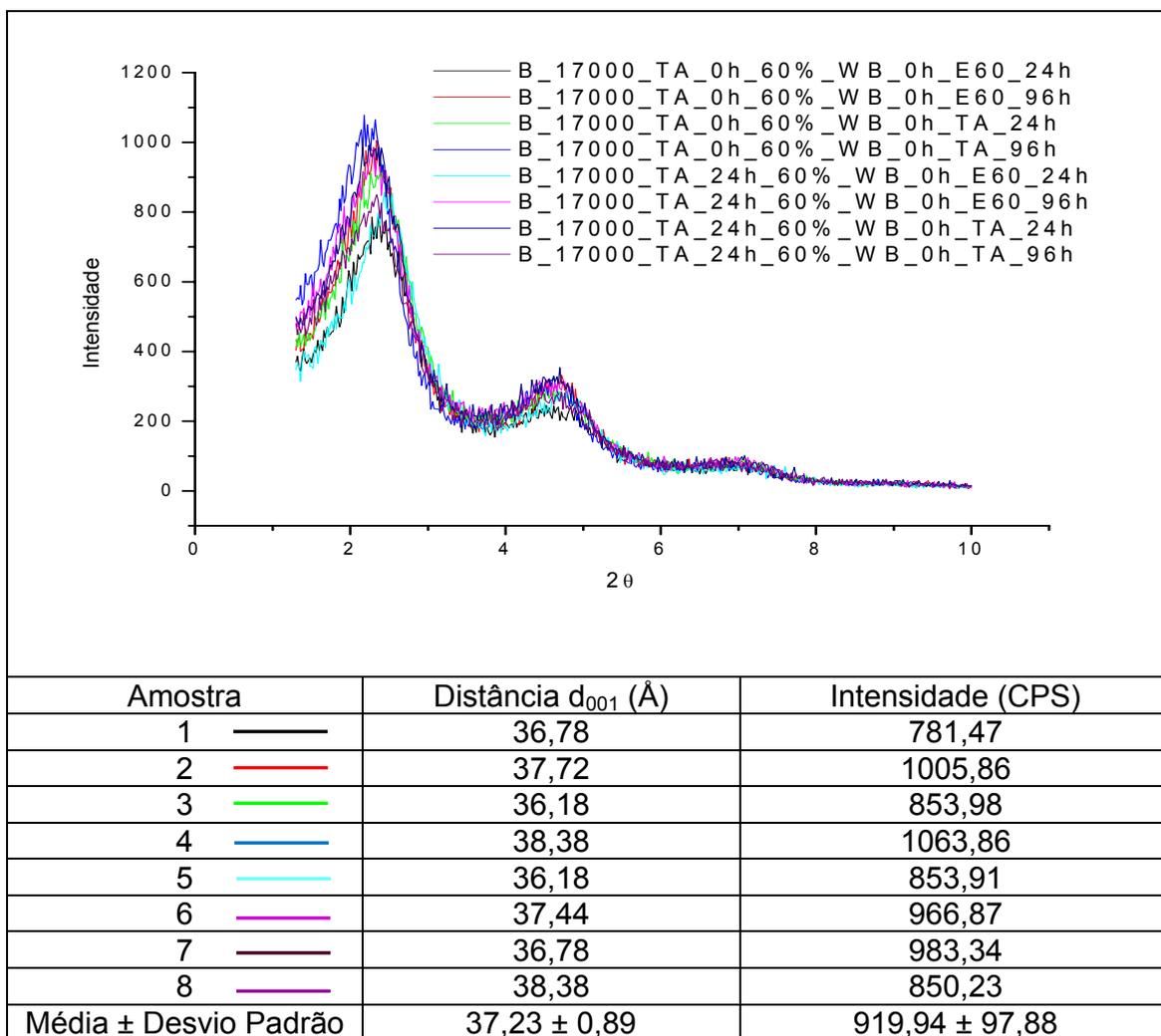


Figura 39 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Brasgel PA à 17000rpm em TA.

Na Figura 39, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Brasgel PA preparadas à 17000rpm e TA. Ocorreu sobreposição parcial dos picos referentes à distancia interplanar basal com destaque para as amostras 2 e 4 que apresentaram

intensidade superior à 1000CPS indicando que o tempo de repouso após a organofilização tanto em estufa quando em TA permitiu um melhor grau de organização das lamelas provavelmente devido ao maior tempo para reação de troca se completar. Este fato não foi observado nas amostras com cura da dispersão de 24h devido aos efeitos da viscosidade já citados anteriormente e vistos na Tabela 7. Comparando-se a Figura 39 com a Figura 37, observou-se de maneira geral que não houve influência da velocidade de agitação no processo de dispersão das amostras.

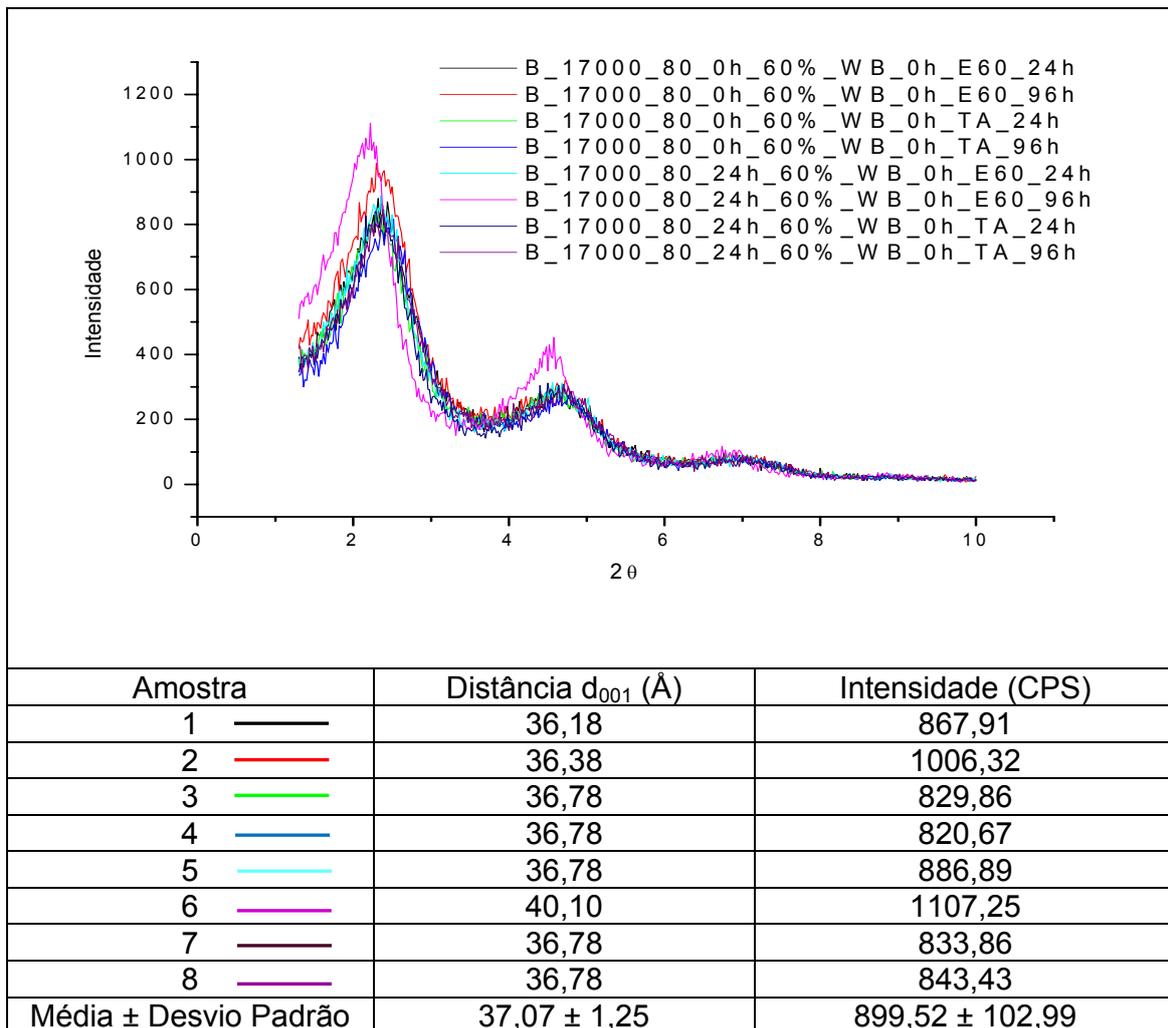


Figura 40 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Brasgel PA à 17000rpm em 80°C.

Na Figura 40, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Brasgel PA preparadas à 17000rpm e 80°C. Como na figura anterior, ocorreu sobreposição parcial dos picos referentes à distancia interplanar basal com destaque para as amostras 2

e 6 que apresentam intensidade superior à 1000CPS, elevando o valor dos desvios, indicando que o tempo de repouso após a organofilização agora apenas em estufa permitiu a reação de troca completar-se. Este fato não foi observado nas amostras curadas em TA. Comparando-se a Figura 40 com a Figura 39, observou-se de maneira geral que não houve influência da temperatura no processo de dispersão das amostras.

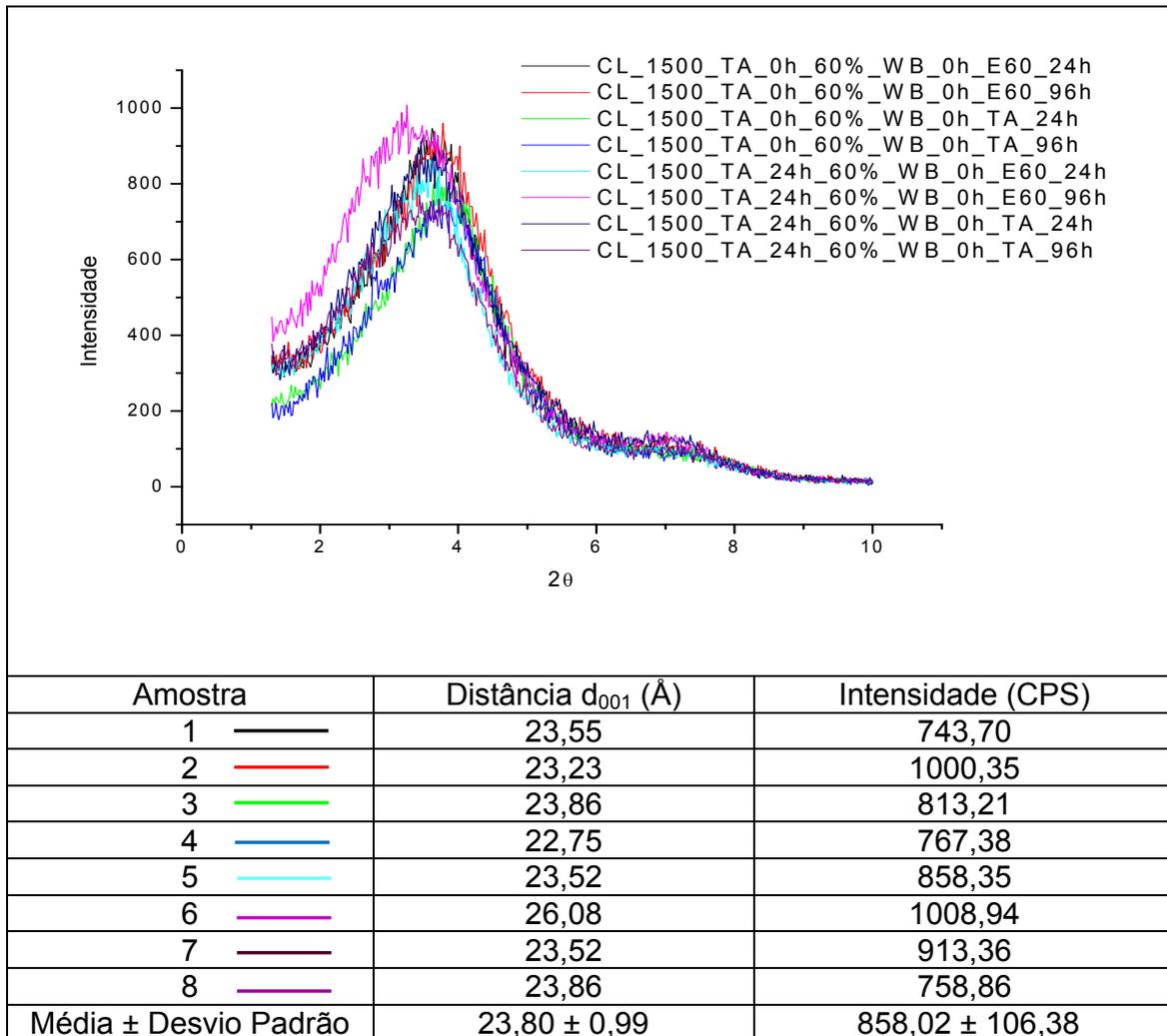


Figura 41 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cloisite Na+ à 1500rpm em TA.

Na Figura 41, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Cloisite Na+ preparadas à 1500rpm e TA. Inicialmente percebeu-se nova alteração do perfil da curva de difração dos picos referentes à distância interplanar basal com a mudança do tensoativo, apresentando agora um perfil similar as amostras tratadas com HY, com incremento de distância de aproximadamente 10 Å, fato comum a todas as

amostras Cloisite Na<sup>+</sup> tratadas com o WB. Em todas as amostras a distância original da Cloisite Na<sup>+</sup> aumentou de cerca de 12Å para cerca de 23Å. Ocorreu novamente sobreposição parcial, o que eleva dos desvios, dos picos referentes à distância interplanar basal com destaque para as amostras 2 e 6 que apresentaram intensidade superior à 1000CPS indicando que o tempo de repouso após a organofilização em estufa permitiu uma completa reação de troca catiônica. Este fato não foi observado nas amostras curadas em TA.

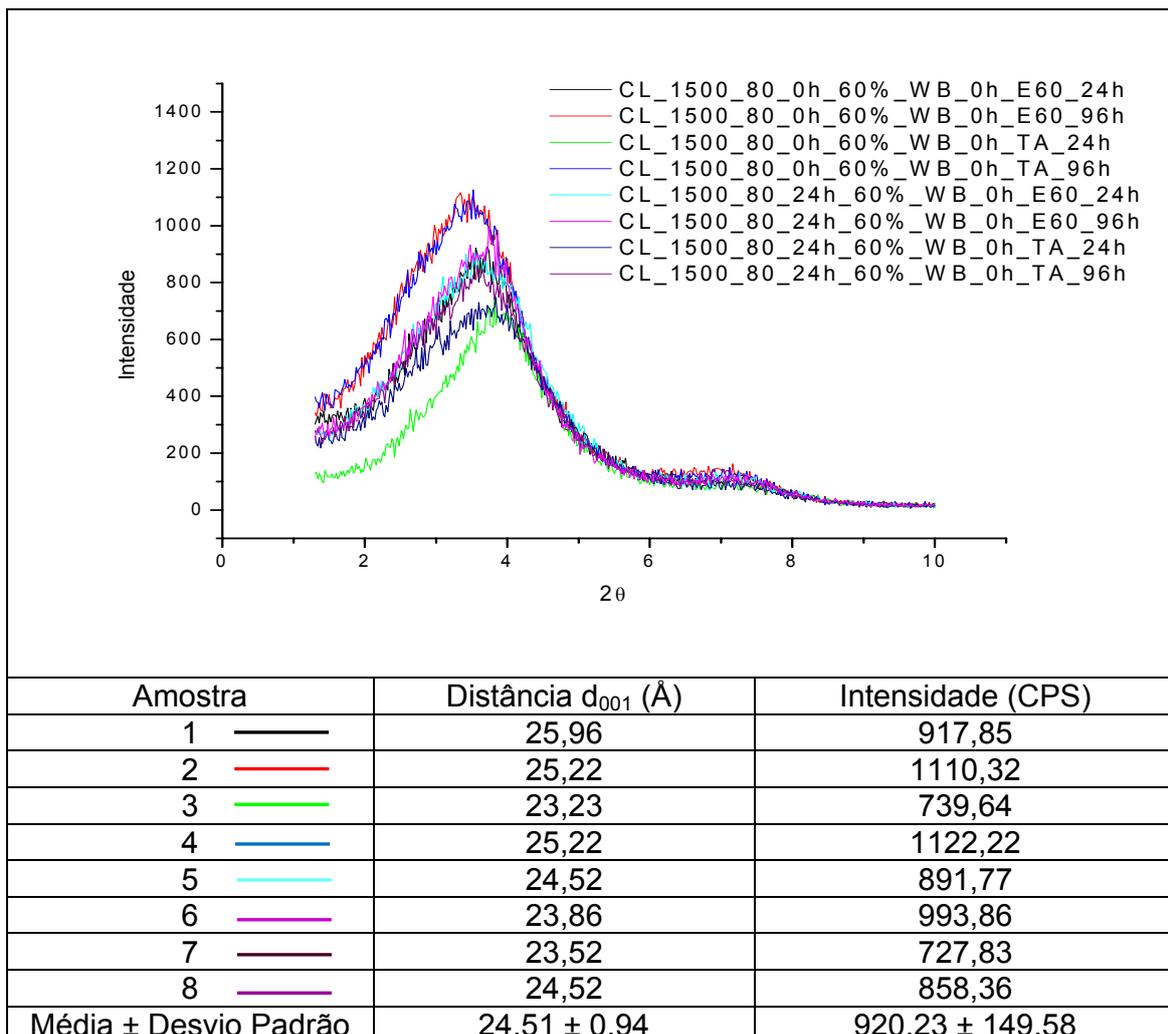


Figura 42 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cloisite Na<sup>+</sup> à 1500rpm em 80°C.

Na Figura 42, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Cloisite Na<sup>+</sup> preparadas à 1500rpm e 80°C. Podemos ver perfis similares com destaque para as amostras 2 e 4 que apresentaram intensidade dos picos referente à distância interplanar basal superior à 1000CPS, e desvios elevados, indicando que o

tempo de repouso após a organofilização em estufa e em TA provavelmente permitiu uma completa reação de troca catiônica. As amostras que foram curadas em TA por 24h (3 e 7) apresentaram intensidades e distâncias interplanares basais menores, estes fatos deveu-se, novamente, as altas viscosidades da dispersão, conforme Tabela 7, e suas conseqüências. Comparando-se a Figura 42 com a Figura 41 observou-se que a dispersão das argilas feita a 80°C eleva ligeiramente as distâncias interplanares basais obtidas com a intercalação do tensoativo, provavelmente devido a maior energia disponível para reação de troca catiônica.

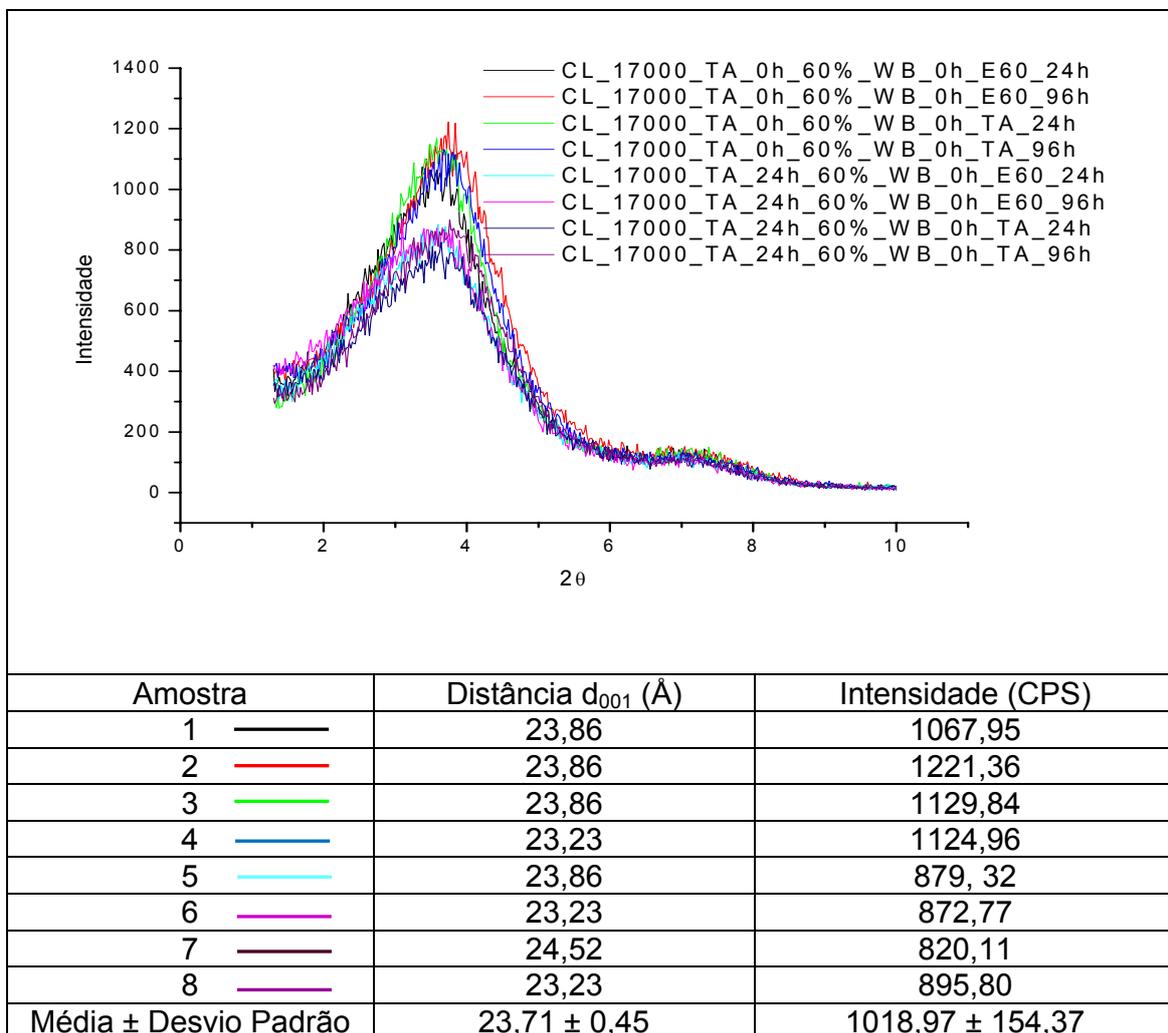


Figura 43 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cloisite Na<sup>+</sup> à 17000rpm em TA.

Na Figura 43, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Cloisite Na<sup>+</sup> preparadas à 17000rpm e TA. Podemos ver perfis dos picos referentes à distância

interplanar basal similares porém com significativa redução de intensidade nas amostras cuja dispersão teve cura de 24h, fato evidenciado pelo alto valor do desvio de intensidade, novamente os efeitos da elevação da viscosidade, conforme Tabela 7, que dificulta a difusão do tensoativo em meio aquoso. Comparando-se a Figura 43 com a Figura 41 observou-se que a dispersão das argilas feita a 17000 rpm sem cura elevou ligeiramente as distâncias interplanares obtidas com a intercalação do tensoativo, provavelmente devido ao maior energia de agitação disponível para reação de troca catiônica.

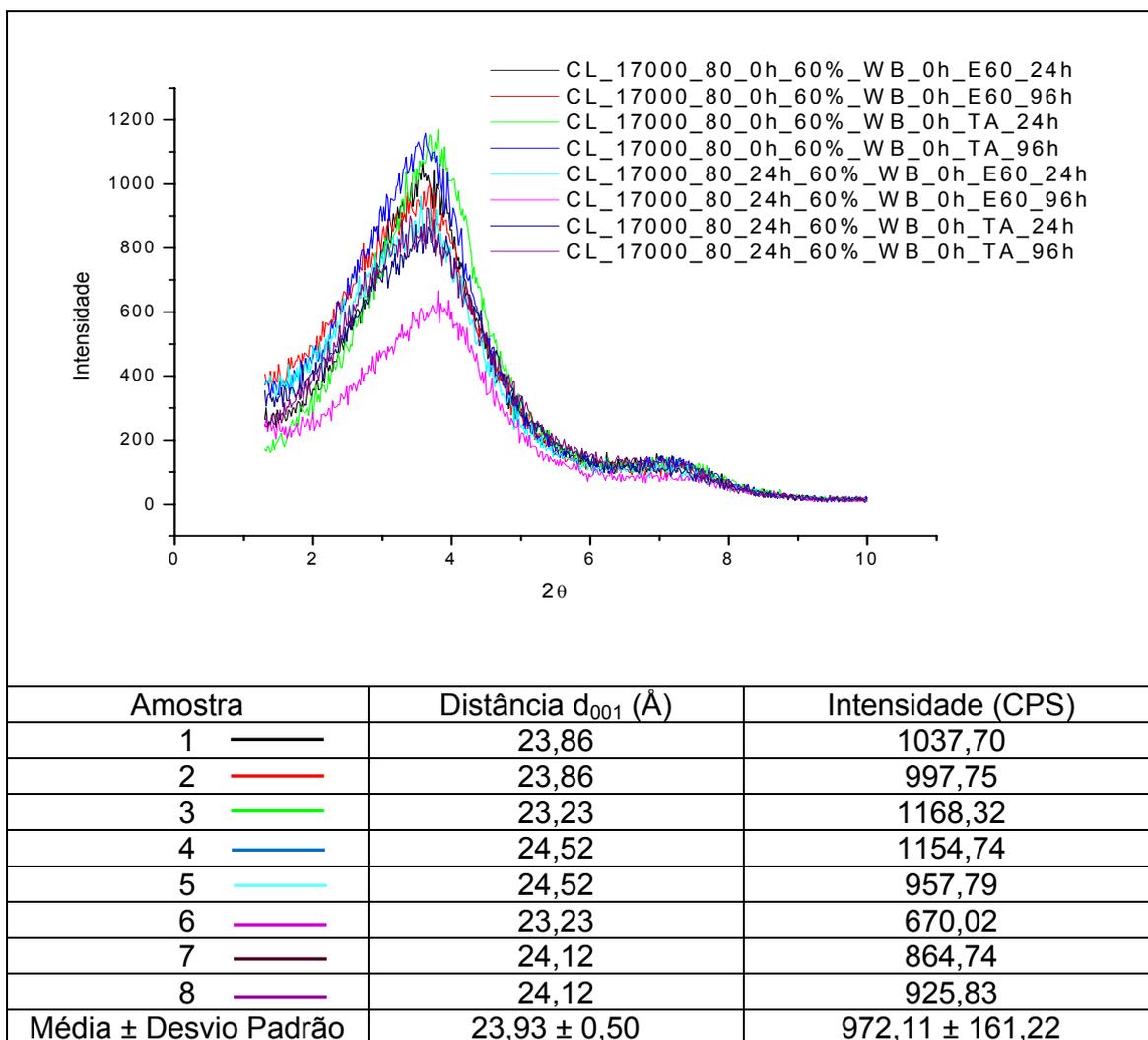


Figura 44 - Resultados da influência tempo de cura na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Cloisite Na+ à 17000rpm em 80°C.

Na Figura 44, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Cloisite Na+ preparadas à 17000rpm e 80°C e como na figura anterior, observou-se perfis similares com significativa redução de intensidade dos picos referentes à distância interplanar

basal nas amostras cuja dispersão teve cura de 24h, fato evidenciado pelo alto desvio, devido aos efeitos da elevação da viscosidade, conforme Tabela 7, e suas conseqüências, a amostras 6 que apresenta intensidade bem reduzida dos picos, devido a reversibilidade do processo de troca catiônica, promovido pela cura em estufa por um período de 96h. Comparando-se a Figura 44 com a Figura 43 observou-se que a dispersão das argilas feita à 80°C não alterou o perfil, intensidades e distância dos picos referentes ao espaçamento basal das amostras estudadas.

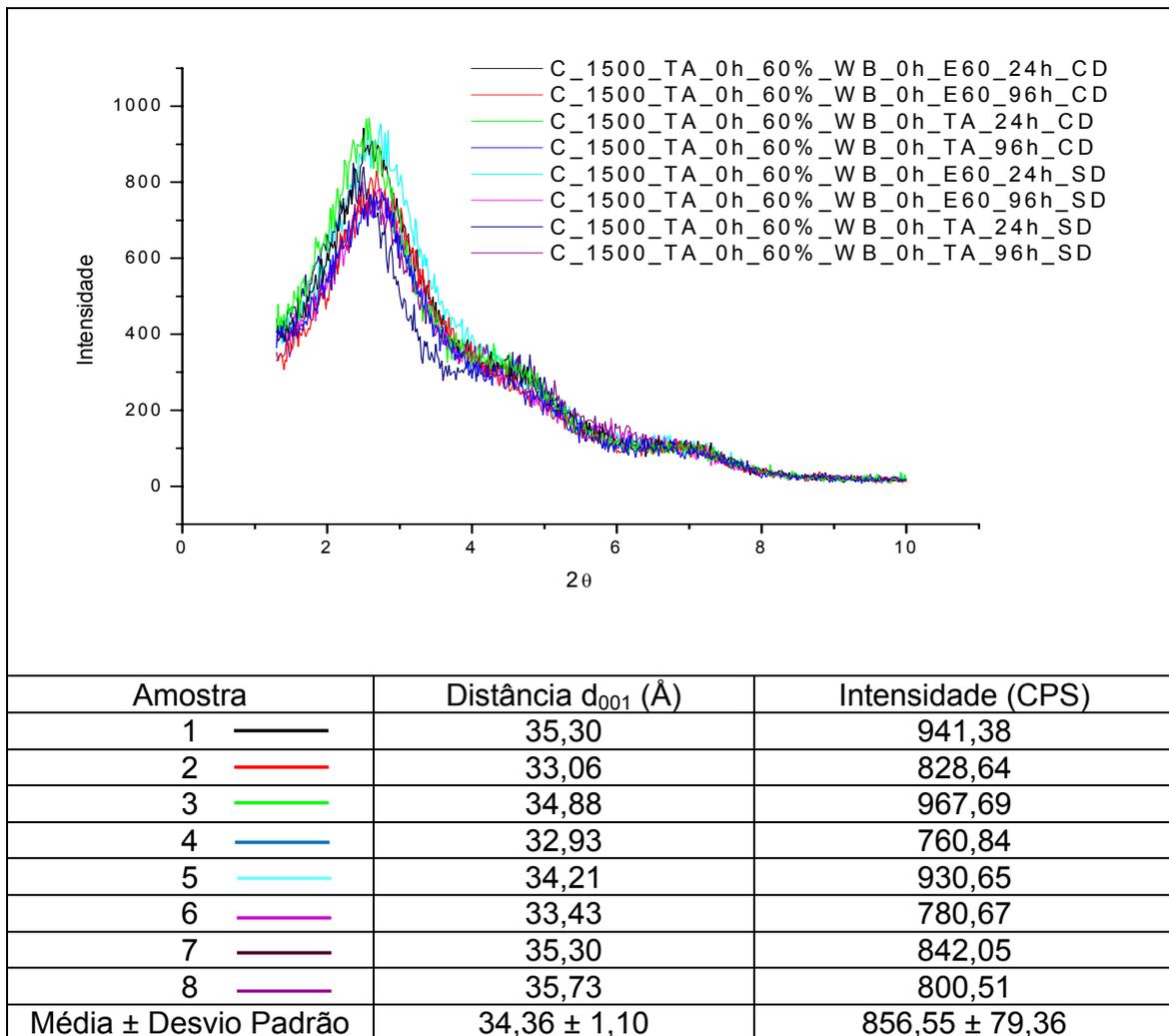


Figura 45 - Resultados da influência da presença de defloculante sem cura, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 1500rpm em TA.

Na Figura 45, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas à 1500rpm e TA sem cura. Em todas as amostras a distancia original da Chocolate aumentou de cerca de 17Å para cerca de 34Å. Destacaram-se as

amostras 1, 3, 5 e 7 com intensidade relativas referentes à distancia interplanar basal maiores que as demais evidenciando que o tempo de cura após a organofilização de 96h em qualquer um dos casos, favoreceu a reversibilidade da troca e redução de intensidade dos picos. Não houve destaque significativo para a presença ou não do defloculante, e foi perceptível que o perfil das curvas volta a ter o mesmo aspecto das amostras Brasgel, fato comum a todas as amostras Chocolate.

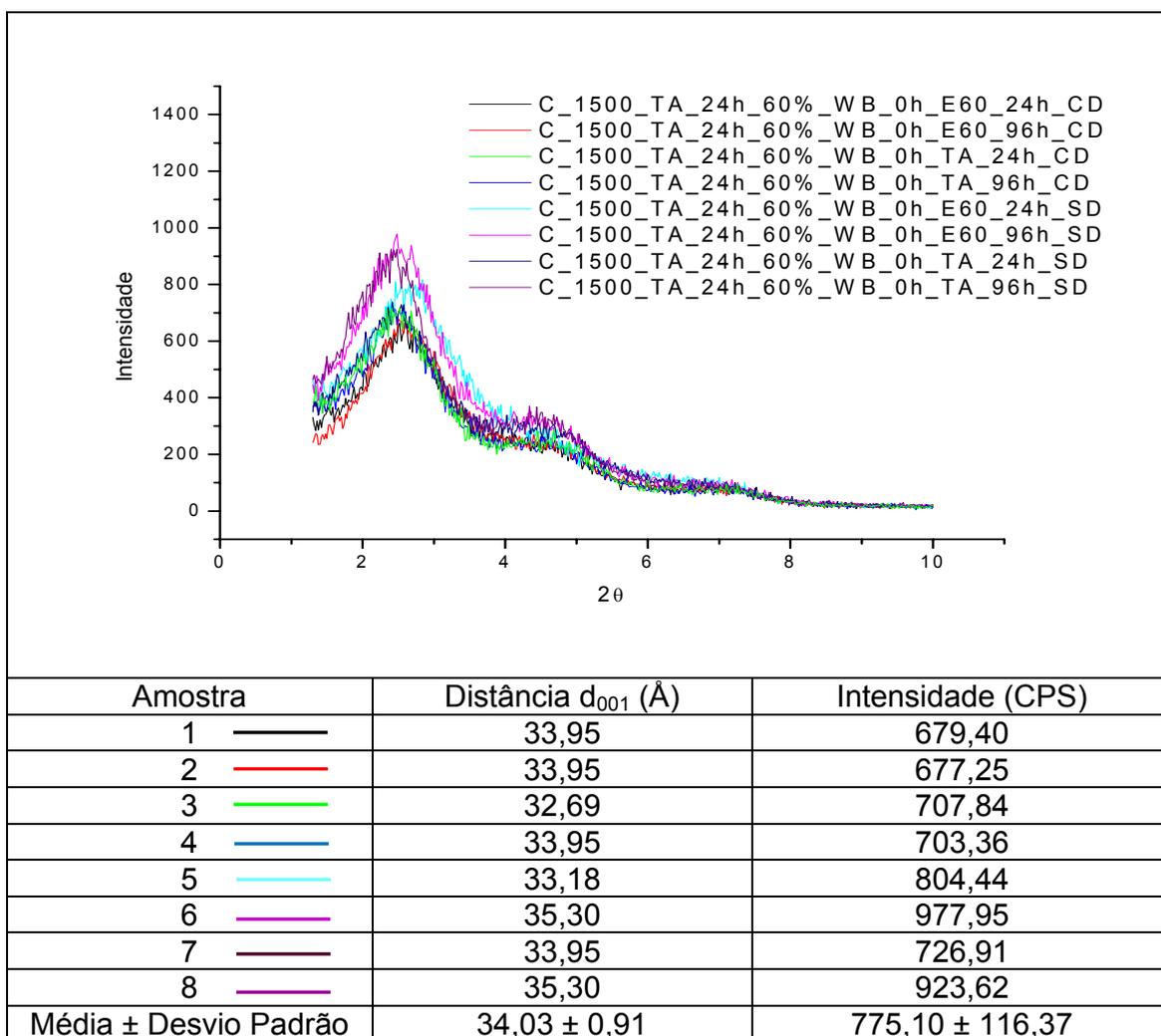


Figura 46 - Resultados da influência da presença de defloculante com cura de 24h, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 1500rpm em TA.

Na Figura 46, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas à 1500rpm e TA com cura de 24h. Ocorreu sobreposição com variações de distância interplanar basal menores que 1Å, e grande disparidade nos valores de intensidade, o que eleva o desvio de intensidade, para todas as amostras

com exceção das amostras 6 e 8 apresentam intensidades maiores que as que todas as outras demonstrando, como já citado, que a presença do defloculante tem influência negativa no processo de organofilização e que, neste caso, o tempo de cura após a organofilização também foi influente, permitindo uma completa reação de troca catiônica. Comparando-se a Figura 46 com a Figura 45, onde as dispersões foram organofilizadas sem cura, observou-se a redução de intensidades dos picos, provavelmente devido ao aumento da viscosidade, conforme Tabela 7, causado pelas 24h de repouso, com já citado.

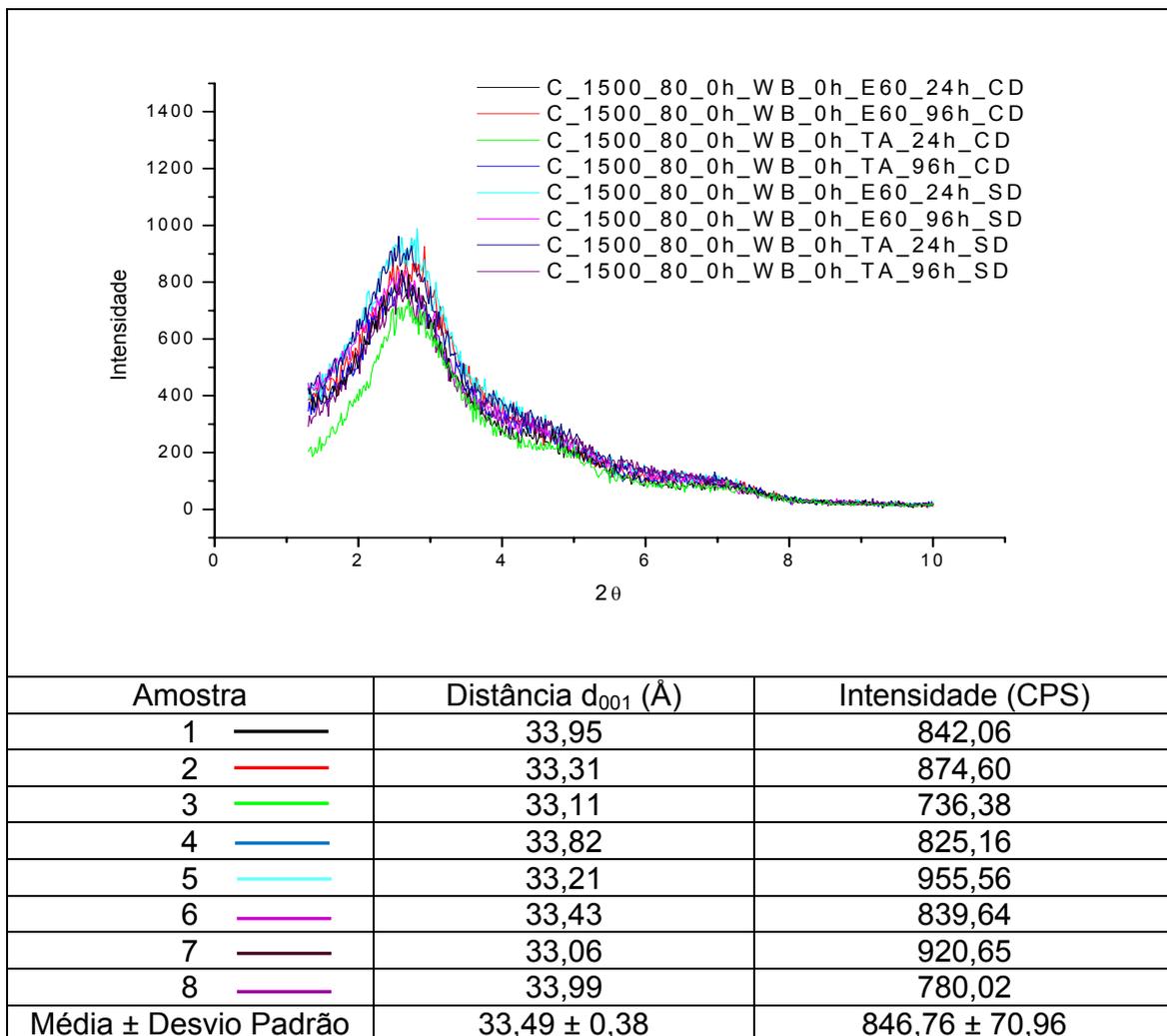


Figura 47 - Resultados da influência da presença de defloculante sem cura, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 1500rpm em 80°C.

Na Figura 47, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas à 1500rpm e 80°C sem cura. Ocorreu sobreposição de todas as curvas com

variação de intensidade dos picos referentes à distância interplanar basal menores de 150 CPS e variação de distância menor que 1Å, fato evidenciado pelos baixos desvios. Não houve, novamente, destaque significativo para a presença ou não do defloculante. Comparando-se a Figura 47 com a Figura 45, que mostra resultados de dispersões preparadas em TA onde podemos observar que as intensidades dos picos foram pouco alteradas.

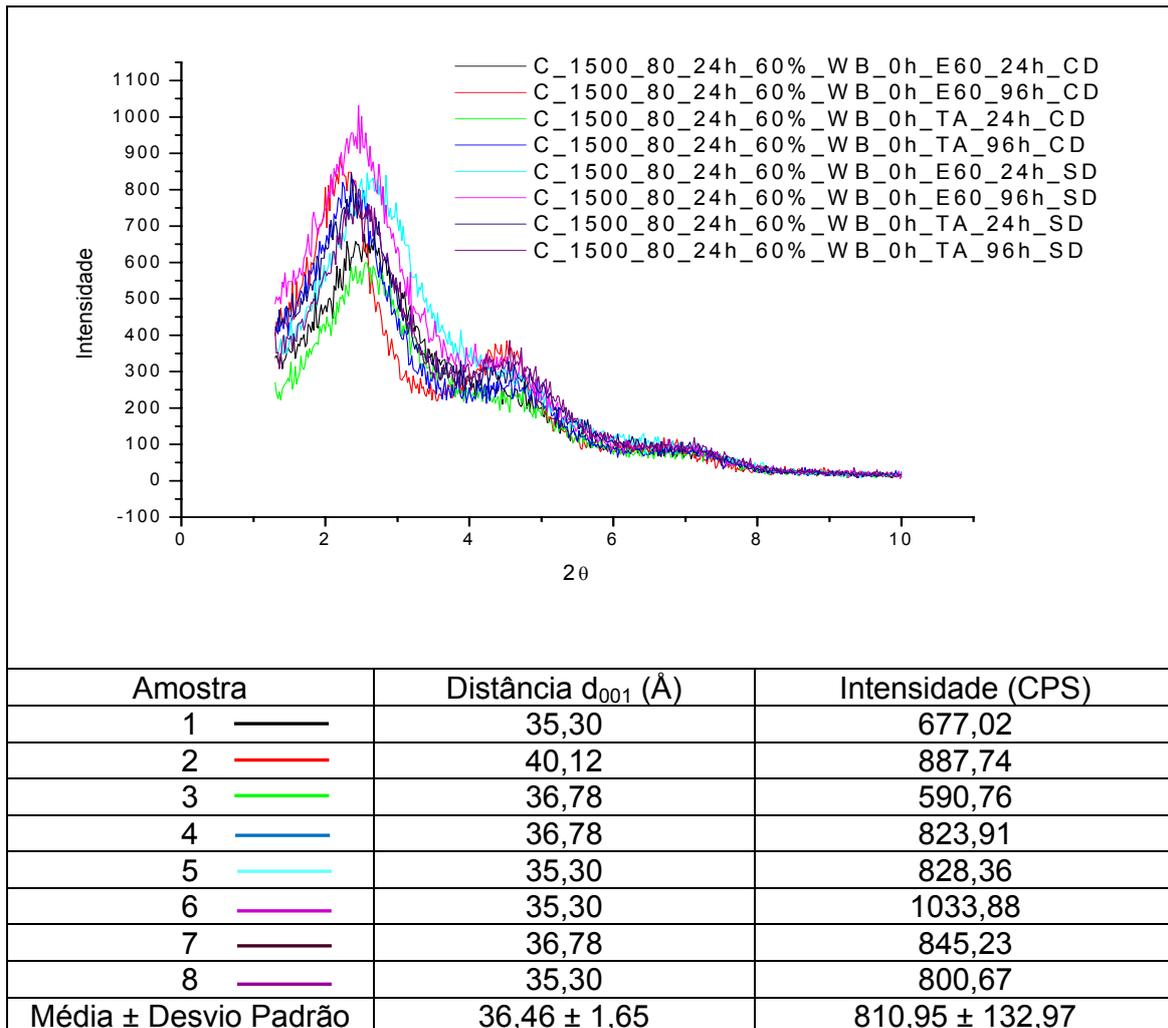


Figura 48 - Resultados da influência da presença de defloculante com cura de 24h, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 1500rpm em 80°C.

Na Figura 48, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas à 1500rpm e 80°C com cura de 24h. As amostras 5, 6, 7 e 8 apresentaram intensidades dos picos referentes à distância interplanar basal ligeiramente maiores que as 1, 2, 3 e 4, com variações de distâncias interplanares insignificantes. Pode-se também observar que as amostras 2 (distância) e 6

(intensidade) demonstraram a influência do tratamento em estufa por 96h, fato que elevou significativamente os desvios tanto de intensidade quanto de distância, permitindo que a reação de troca se complete, neste caso dificultada pela elevação da viscosidade do sistema, conforme Tabela 7, causada pelo tempo de cura de 24h. Comparando-se a Figura 48 com a Figura 47, observou-se os mesmos efeitos que o tempo de cura, que aumentou a viscosidade do sistema, provoca no processo de organofilização, que já foi descrito anteriormente.

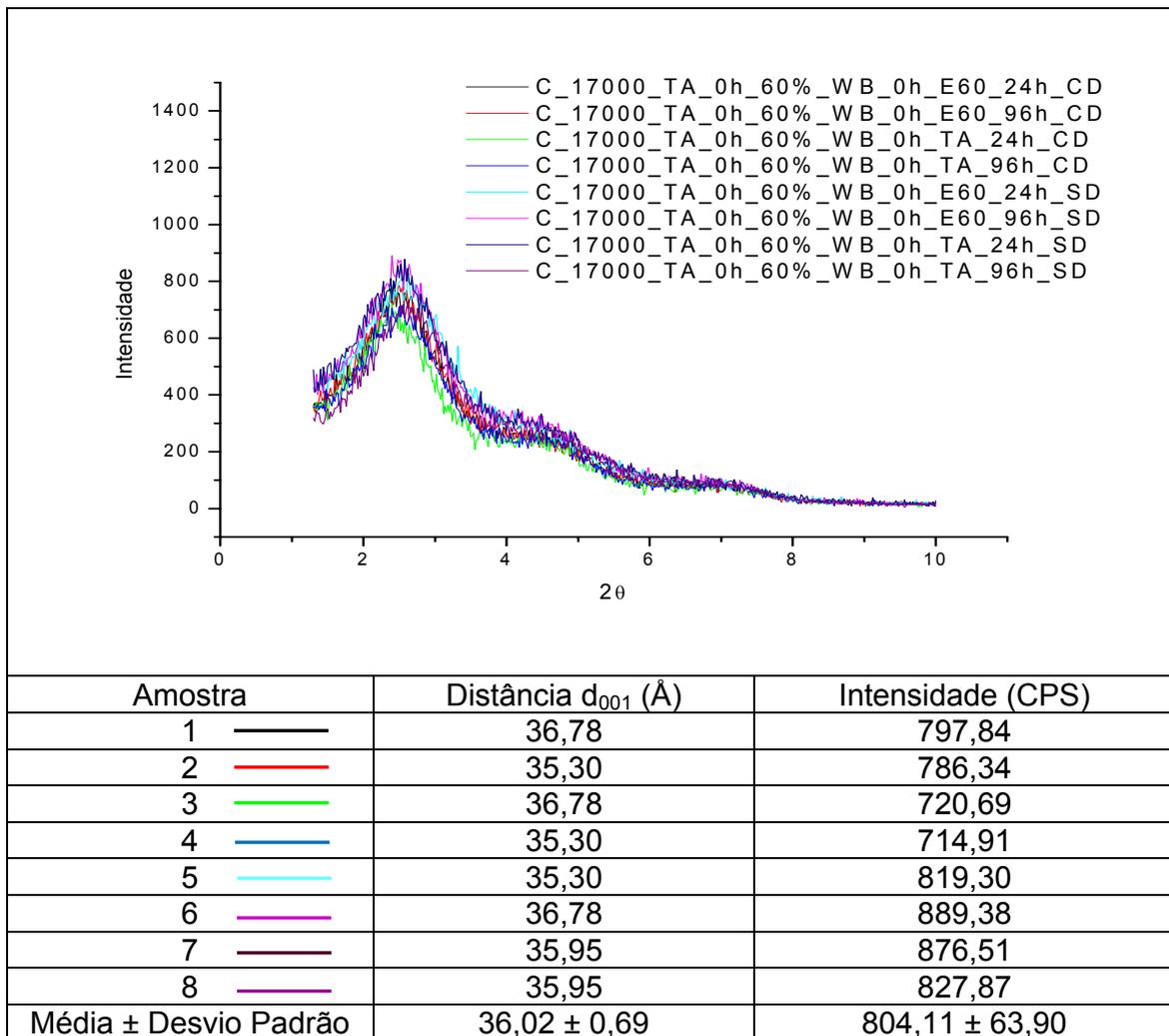


Figura 49 - Resultados da influência da presença de defloculante sem cura, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 17000rpm em TA.

Na Figura 49, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas à 17000rpm e TA sem cura. Destacou-se a influência do defloculante, com sobreposição de distâncias referentes ao espaçamento basal e disparidade

pequena nos valores de intensidade, comprovado pelos baixos desvios. Novamente, as amostras 5, 6, 7 e 8 apresentam intensidades maiores que as 1, 2, 3 e 4, efeito característico do aumento da viscosidade, conforme Tabela 7. Comparando-se a Figura 49 com a Figura 45 que mostra os mesmos resultados obtidos a 1500rpm, observou-se que a velocidade de agitação da dispersão eleva a distância interplanar obtida nas amostras organofilizadas, sem influência nas intensidades, provavelmente devido ao maior grau de delaminação da argila sem o efeito do aumento da viscosidade causado pela cura e dispersão à 80°C.

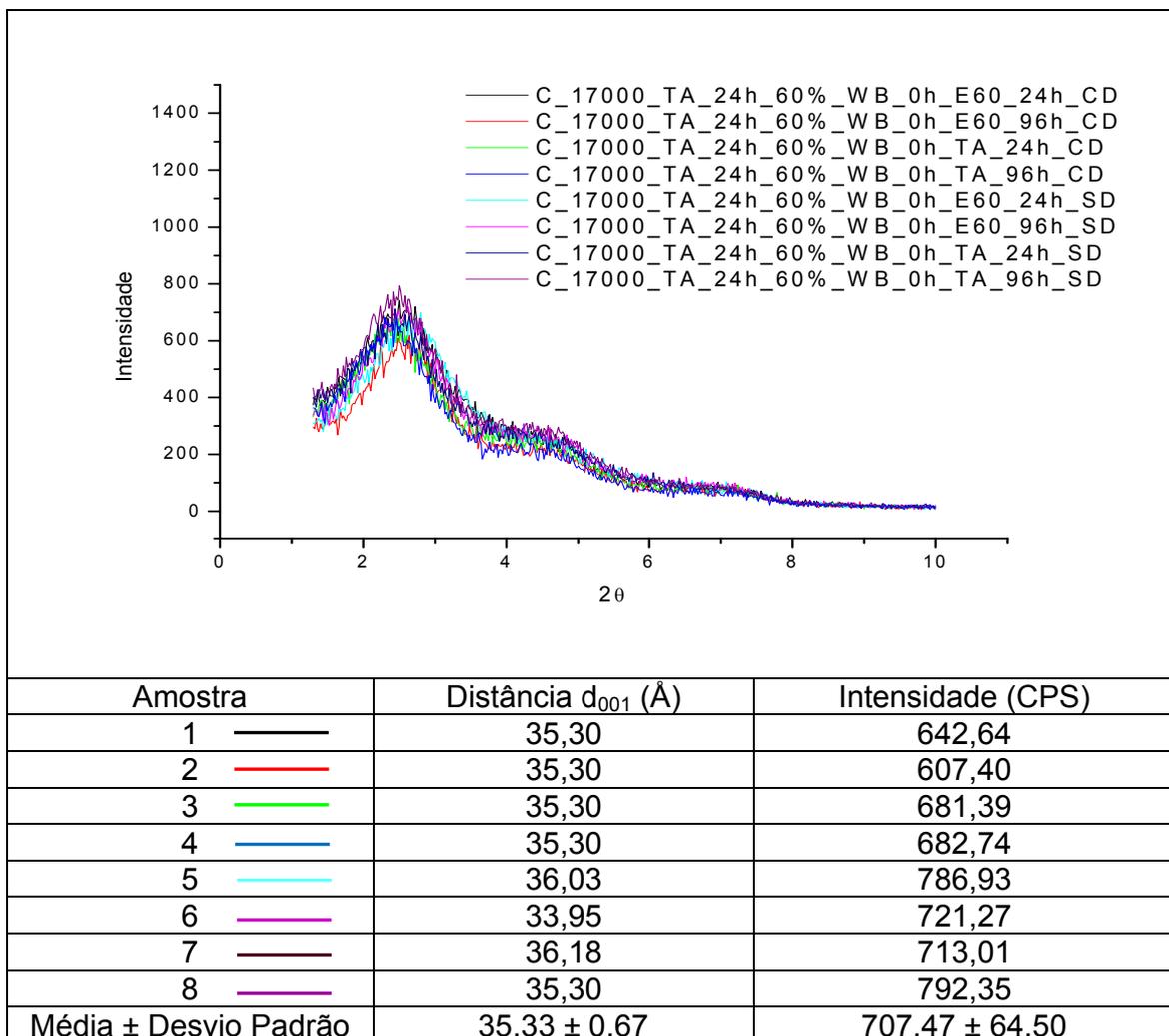


Figura 50 - Resultados da influência da presença de defloculante com cura de 24h, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 17000rpm em TA.

Na Figura 50, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas à 17000rpm e TA sem cura. Novamente as amostras 1, 2, 3 e 4 apresentaram

intensidades dos picos referentes à distância interplanar basal menores que as amostras 5, 6, 7 e 8, fato novamente atribuído a presença do defloculante e suas conseqüências, com já relatados anteriormente. Comparando-se a Figura 50 com a Figura 49 que mostra os mesmos resultados obtidos com dispersões sem repouso antes da organofilização, observou-se que o repouso eleva a viscosidade, conforme Tabela 7, e conseqüentemente dificuldades de agitação, o que resulta em intensidades menores.

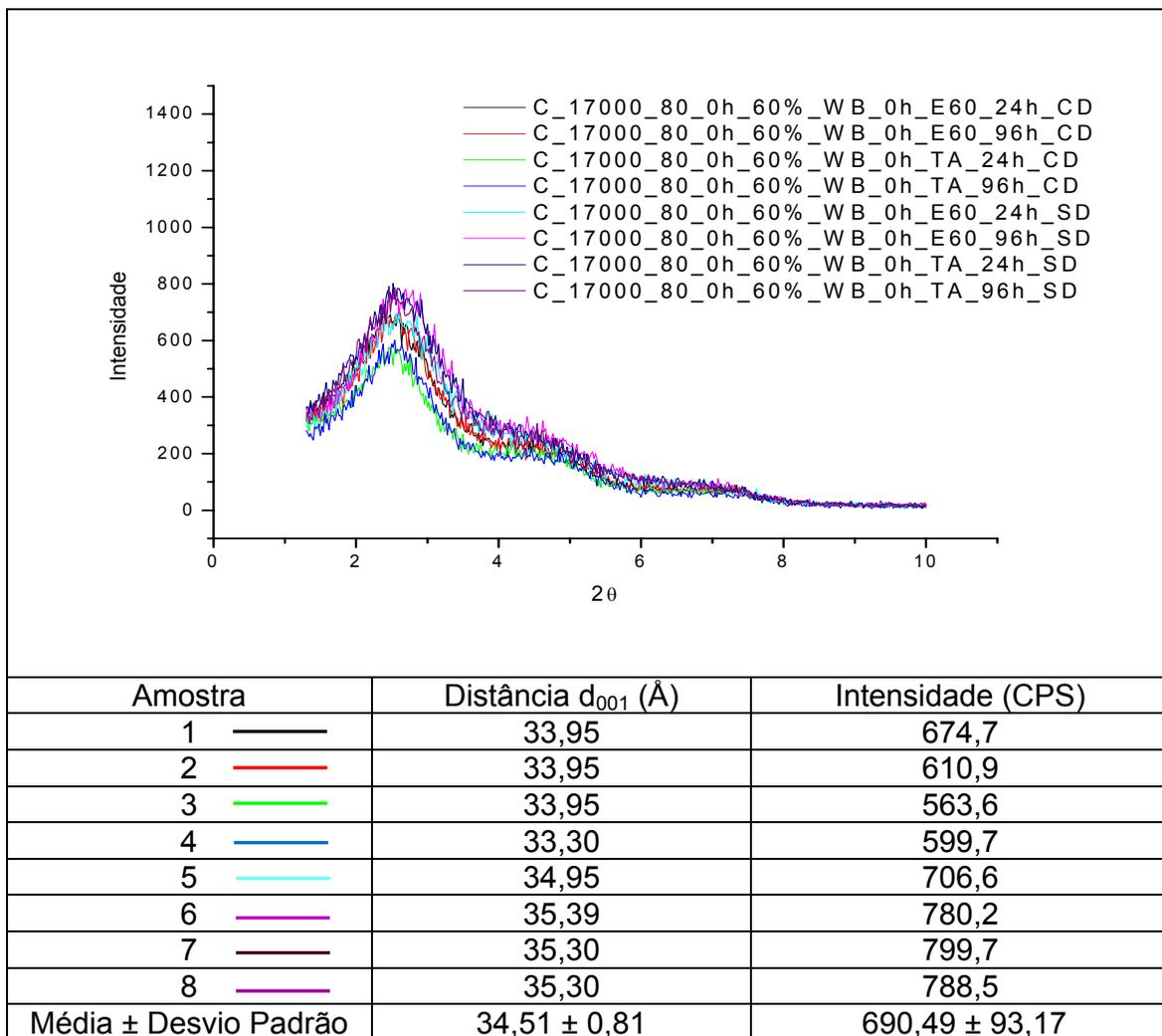


Figura 51 - Resultados da influência da presença de defloculante sem cura, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 17000rpm em 80°C.

Na Figura 51, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas à 17000rpm e 80°C sem cura. Como na figura anterior, a intensidade e as distâncias referentes ao espaçamento basal, das amostras 1, 2, 3 e 4 foram

ligeiramente menores que as amostras 5, 6, 7 e 8, fato atribuído ao aumento da viscosidade causado pelo defloculante, conforme Tabela 7. Comparando-se a Figura 51 com a Figura 47 que mostra os mesmo resultados obtidos a 1500rpm, observou-se que a velocidade de agitação da dispersão também provoca aumento da viscosidade e conseqüente redução de intensidades dos picos. Quando comparado com a Figura 49, foi possível perceber a influência da temperatura em que a dispersão foi preparada, a elevação da viscosidade produz organofílicas com distâncias e intensidades de picos menores, principalmente nas amostras tratadas com defloculante.

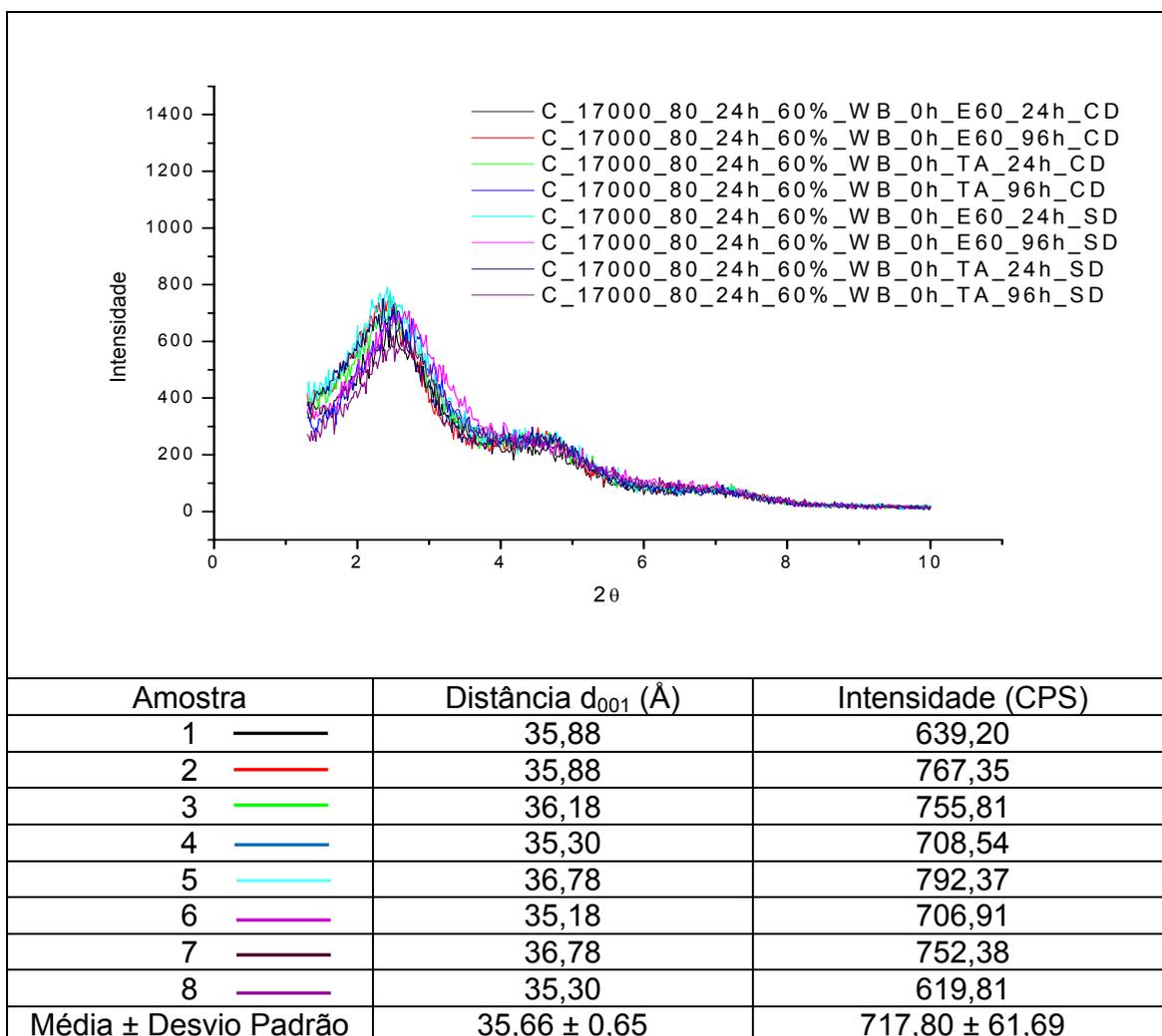


Figura 52 - Resultados da influência da presença de defloculante com cura de 24h, na preparação das dispersões, tempo e temperatura de cura das argilas organofilizadas obtidas a partir da Chocolate à 17000rpm em 80°C.

Na Figura 52, foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Chocolate preparadas à 17000rpm e 80°C com cura de 24h. Ocorreu sobreposição de todas as curvas

com variação de intensidade dos picos referentes à distância interplanar basal menor de 150 CPS e variação de distância menor que 1Å, e baixos desvios. Comparando-se a Figura 52 com a Figura 48 que mostra os mesmo resultados obtidos a 1500rpm, observou-se que a velocidade de agitação da dispersão reduziu bastante a dispersão dos dados. Quando comparado com a Figura 51, foi possível perceber a influência do tempo de cura da dispersão, neste caso também reduzindo a dispersão dos dados.

Numa análise da Tabela 7 e das Figuras 21 a 52, e com base apenas nos resultados de difração de raios X, podemos observar que:

No processo de dispersão das amostras tendo como base a Tabela 7.

O aumento da velocidade de agitação, que têm como objetivo delaminar as partículas de argila, promoveu nas amostras Brasgel e Chocolate com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , um leve incremento de viscosidade, provavelmente devido a maior interação das lamelas de argila com água que favorecem o estado gel. Já na amostra Cloisite  $\text{Na}^+$ , o aumento da velocidade reduziu a viscosidade provavelmente devido a destruição das interações elétricas entre as moléculas de água e as lamelas de argila, que serão restauradas pelo efeito tixotrópico após um período de repouso de pelo menos 24h.

A temperatura de dispersão das amostras (que têm como objetivo fornecer energia (térmica) para uma hidratação mais rápida), em todos os casos, com seu aumento, eleva-se a viscosidade do sistema, com exceção da amostra chocolate sem defloculante.

O tempo de cura das dispersões que têm como objetivo permitir uma completa reação de troca catiônica, para a Chocolate com defloculante, e permitir uma completa hidratação nas demais amostras. Na amostra Cloisite  $\text{Na}^+$ , curadas com 24h, ocorreu elevação da viscosidade apenas nas amostras agitadas à 17000 rpm, nas agitadas à 1500rpm houve redução, provavelmente devido a reversibilidade do processo de troca catiônica, nas demais amostras, sempre que houve cura por 24h houve aumento da viscosidade. O estado de viscosidade alta, ou floculado gel, teoricamente, representa um estado de maior delaminação das partículas e portanto com maior área superficial para ocorrer a troca do sódio por um tensoativo orgânico, seria de se esperar, que uma maior viscosidade conduzisse a uma organofilização mais eficiente, fato, como já citado, que não ocorreu, visto que em elevadas viscosidade, o

coeficiente de difusibilidade do tensoativo cai e a reação de troca não se completa. A viscosidade é o resultado do processo de dispersão e suas variáveis, e o ponto de partida para o processo de organofilização, dessa forma, podemos afirmar que as amostras de argilas dispersas e com viscosidades mais altas produzem organofilicas com distâncias de intercalação e intensidades menores que as amostras organofilizadas a partir de viscosidades menores. As variáveis do processo de organofilização puderam, até mesmo, neutralizar os efeitos da viscosidade, ou em certos casos intensificá-los como descrito abaixo.

No processo de organofilização tendo como base as Figuras 21 à 52.

A temperatura e o tempo de cura do processo de organofilização que têm por objeto favorecer a cinética da reação de troca do cátion sódio pela molécula orgânica do tensoativo, quanto associadas a alta viscosidade inicial do sistema são essenciais para minimizar seus efeitos, por outro lado, partindo de sistemas pouco viscosos, estas variáveis, provocaram o fenômeno da reversibilidade a reação de troca, onde o tensoativo cede, novamente, lugar ao sódio ou outros cátions trocáveis disponíveis em meio aquoso reduzindo inicialmente a intensidade dos picos referentes à distância interplanar basal difratados e em ultimo caso, suas distâncias;

A presença do defloculante, estudada apenas na amostra Chocolate, e que têm o objetivo de favorecer a hidratação e delaminação das partículas de argila fato que influencia diretamente na viscosidade do sistema e que como descrito anteriormente não favoreceu o processo de organofilização, prejudicando a cinética e a difusividade do processo de troca catiônica, sendo possível afirmar que sua ausência favorece este processo e que o tensoativo orgânico foi capaz de realizar substituição de qualquer cátion existente nas camadas de argila e não apenas o sódio.

O tipo de argila: observou-se que sua mudança pode provocar alterações nas intensidades dos picos referentes à distância interplanar basal difratados como nas amostras tratadas com o Praepagem HY®, ou mudança completa no perfil da curva de difração com no caso da Cloisite Na<sup>+</sup> tratada com Praepagem WB® com relação as demais amostras tratadas com este tensoativo.

O tipo de tensoativo: observou-se uma completa mudança no perfil das

curvas de difração quando da troca do tensoativo, para o HY que houve um único pico com distância média entre 19 e 17Å correspondente ao  $d_{001}$  intercalado com o tensoativo. Para o WB temos, para as amostras Brasgel e Chocolate um conjunto de três picos, o primeiro deles, correspondente ao  $d_{001}$  com o tensoativo intercalado com distância aproximada entre 33 e 36Å, o segundo, com distância aproximada de 19Å, provavelmente correspondente ao  $d_{001}$ , apenas hidratado com o sódio ainda intercalado e sem a presença do tensoativo e o terceiro pico com distância aproximada de 12Å, provavelmente correspondente ao  $d_{001}$ , sem a presença do sódio, expulso pelo tensoativo, que, entretanto não conseguiu intercalar-se. Na amostra Cloisite Na<sup>+</sup>, observamos dois picos, o primeiro com distância aproximada entre 23 e 25Å, correspondente ao  $d_{001}$  intercalado com o tensoativo, e o segundo, com distância aproximada de 12Å, sem cátion trocável ou tensoativo. Quando comparados os dois tensoativos verificou-se que o WB produz organofilicas com distâncias maiores devido ao maior tamanho de sua cadeia, com dois grupos C18, tendo o HY apenas um grupo C12.

De forma geral, após análise das Figuras 21 a 52 em conjunto com a Tabela 7, pode-se afirmar que as variáveis mais influentes no processo de organofilização de argilas bentoníticas, do ponto de vista da difração de raios X, são: o tipo de argila, o tipo de tensoativo e a presença de defloculante para amostras policatiônicas.

#### 4.4.2 Análise Termogravimétrica (TG)

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados estatísticos dos termogramas das argilas organofilicas obtidas a partir das argilas Brasgel PA, Cloisite Na<sup>+</sup> e Chocolate tratadas com o tensoativo iônico Praepagem HY no teor de 60%, com todas as variações de processo apresentadas na Tabela 8.

Analisando a Tabela 9, e recordando se que: 1- o tensoativo Praepagem HY® tem 40% de matéria ativa; 2 - as perdas de massa das argilas foram 6,61%, 6,82% e 8,72%, para Brasgel, Cloisite Na<sup>+</sup> e Chocolate respectivamente e 3 – que a perda teórica de massa das amostras que foram de 24,7%, 24,9% e 26,3% para as referidas amostras na mesma ordem.

Tabela 9 - Perda de Massa (%) das argilas organofilizadas com tensoativo Praepagem HY®

Argila	Velocidade	Média (Perda Massa) (%)	Desvio Padrão	Mínimo (%)	Máximo (%)	Nº de amostras
Brasgel PA	1500rpm	28,15	±1,20	26,95	29,35	20
	17000rpm	28,01	±1,15	26,86	29,16	20
Cloisite Na	1500rpm	27,48	±0,67	26,81	28,15	20
	17000rpm	27,69	±0,69	27,00	28,38	20
Chocolate com defloculante	1500rpm	27,83	±1,08	26,75	28,91	20
	17000rpm	28,41	±1,12	27,29	29,53	20
Chocolate sem defloculante	1500rpm	27,71	±1,01	26,70	28,72	20
	17000rpm	28,53	±0,78	27,75	29,31	20

Podemos observar que existiu uma pequena diferença de cerca de 3% entre a perda teórica e a experimental, provavelmente devido a presença de água nas amostras organofílicas, já que foram secas à 60°C e ao carbono residual já que as análises foram feitas em ambiente inerte. Observou-se que praticamente não há alteração da perda de massa quando da alteração do tipo de argila e das condições de processamento, o desvio apresenta-se sempre baixo, indicando que não houve influência de nenhuma variável de processo de teor de tensoativo incorporado, que permanece constante em todas as condições.

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados estatísticos dos termogramas das argilas organofílicas obtidas a partir das argilas Brasgel PA,

Tabela 10 - Perda de Massa (%) das argilas organofilizadas com tensoativo Praepagem WB®

Argila	Velocidade	Média (Perda Massa) (%)	Desvio Padrão	Mínimo (%)	Máximo (%)	Nº de amostras
Brasgel PA	1500rpm	39,61	±0,39	39,22	40,00	20
	17000rpm	42,21	±0,63	41,58	42,84	20
Cloisite Na	1500rpm	38,84	±1,00	37,84	39,84	20
	17000rpm	39,12	±0,53	38,59	39,65	20
Chocolate com defloculante	1500rpm	39,89	±0,59	39,30	40,48	20
	17000rpm	41,53	±0,66	40,87	42,19	20
Chocolate sem defloculante	1500rpm	39,55	±0,89	38,66	40,44	20
	17000rpm	40,07	±0,21	39,86	40,28	20

Cloisite Na<sup>+</sup> e Chocolate tratadas com o tensoativo iônico Praepagem WB no

teor de 60%, com todas as variações de processo apresentadas na Tabela 8.

Analisando a Tabela 10, e recordando-se que: 1- o tensoativo Praepagem WB® tem 75% de matéria ativa; 2 - as perdas de massa das argilas foram 6,61%, 6,82% e 8,72%, para Brasgel, Cloisite Na<sup>+</sup> e Chocolate respectivamente e 3 – que a perda teórica de massa das amostras que foram de 34,0%, 35,3% e 36,7% para as referidas amostras na mesma ordem. Observou-se para todas as amostras com exceção da Brasgel, que houve um aumento da perda de massa em cerca de 3%, provavelmente devido a diferença na temperatura de secagem das amostras natural e organofilizada e ao carbono residual já que as análises foram feitas em ambiente inerte. Para Brasgel, foi perceptível que o aumento da velocidade de agitação, trás um incremento de mais 3% observado em todas as amostras preparadas à 17000rpm, com mostra o baixo valor do desvio padrão, provavelmente por se tratar de uma amostra adequada a fluidos de perfuração base óleo, e com grande afinidade com a água, ocorre uma hidratação mais intensa o que aumentou os valores de perda de massa.

Analisando conjuntamente as Tabelas 9 e 10, verificamos que de maneira geral não há grande influência de nenhuma variável de processamento no teor incorporado de tensoativo.

#### 4.4.3 Inchamento de Foster

Nas Tabela 11, 12 e 13 estão apresentados os resultados estatísticos dos inchamentos de Foster das argilas organofílicas obtidas a partir das argilas Brasgel PA, Cloisite Na<sup>+</sup> e Chocolate tratadas com o tensoativo iônico Praepagen HY no teor de 60% em óleo diesel, parafina e éster respectivamente, com todas as variações de processo apresentadas na Tabela 8.

Tabela 11 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Óleo Diesel e Praepagem HY

Argila		Média (mL/g)	Desvio Padrão	Mínimo (mL/g)	Máximo (mL/g)	Nº de amostras
Brasgel PA 1500rpm	SA <sup>1</sup>	2,46	±0,33	2,13	2,79	20
	CA <sup>2</sup>	3,02	±0,33	2,69	3,35	20
Brasgel PA 17000rpm	SA	2,38	±0,45	1,93	2,83	20
	CA	3,14	±0,38	2,75	3,52	20
Cloisite NA 1500rpm	SA	1,72	±0,19	1,53	1,91	20
	CA	2,08	±0,31	1,77	2,39	20
Cloisite NA 17000rpm	SA	1,66	±0,27	1,39	1,93	20
	CA	2,14	±0,45	1,69	2,59	20
Chocolate CD <sup>3</sup> 1500rpm	SA	1,92	±0,36	1,56	2,28	20
	CA	2,38	±0,35	2,03	2,73	20
Chocolate CD 17000rpm	SA	2,06	±0,30	1,76	2,36	20
	CA	2,42	±0,16	2,26	2,58	20
Chocolate SD <sup>4</sup> 1500rpm	SA	2,04	±0,52	1,52	2,56	20
	CA	2,40	±0,32	2,08	2,72	20
Chocolate SD 17000rpm	SA	2,02	±0,35	1,67	2,37	20
	CA	2,24	±0,40	1,84	2,64	20

SA<sup>1</sup> – leituras sem agitação após 24h; CA<sup>2</sup> – leituras com agitação após 24h; CD<sup>3</sup> – Chocolate com defloculante e SD<sup>4</sup> – Chocolate sem defloculante

Analisando a Tabela 11, verificou-se que os resultados obtidos pela Brasgel foram ligeiramente maiores que os da Chocolate que foram ligeiramente superiores ao obtidos pela Cloisite Na<sup>+</sup>, contudo, todos resultados indicaram não inchamento ou inchamento baixo tanto com agitação quanto sem, justificáveis através da pouca afinidade química entre o tensoativo e o meio dispersante. Também foi possível verificar apenas a influência do tipo de argila mesmo que pequena nos resultados de inchamento. As demais variáveis não provocaram alterações significativas fato observado pelo baixo valor do desvio padrão.

Tabela 12 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Parafina e Praepagem HY

Argila		Média (mL/g)	Desvio Padrão	Mínimo (mL/g)	Máximo (mL/g)	Nº de amostras
Brasgel PA 1500rpm	SA <sup>1</sup>	1,84	±0,35	1,49	2,18	20
	CA <sup>2</sup>	1,84	±0,30	1,54	2,14	20
Brasgel PA 17000rpm	SA	1,66	±0,33	1,33	1,99	20
	CA	2,03	±0,36	1,66	2,39	20
Cloisite NA 1500rpm	SA	1,60	±0,00	1,60	1,60	20
	CA	1,64	±0,07	1,57	1,70	20
Cloisite NA 17000rpm	SA	1,58	±0,20	1,38	1,78	20
	CA	1,70	±0,18	1,52	1,88	20
Chocolate CD <sup>3</sup> 1500rpm	SA	1,53	±0,23	1,30	1,75	20
	CA	1,80	±0,33	1,47	2,13	20
Chocolate CD 17000rpm	SA	1,54	±0,15	1,39	1,69	20
	CA	1,70	±0,15	1,55	1,85	20
Chocolate SD <sup>4</sup> 1500rpm	SA	1,93	±0,62	1,31	2,55	20
	CA	2,16	±0,59	1,57	2,74	20
Chocolate SD 17000rpm	SA	1,70	±0,21	1,49	1,91	20
	CA	1,89	±0,28	1,61	2,16	20

SA<sup>1</sup> – leituras sem agitação após 24h; CA<sup>2</sup> – leituras com agitação após 24h; CD<sup>3</sup> – Chocolate com defloculante e SD<sup>4</sup> – Chocolate sem defloculante

Analisando a Tabela 12, verificou-se novamente que os resultados obtidos pela Brasgel foram superiores aos da Chocolate que foram maiores que os obtidos pela Cloisite Na<sup>+</sup>, contudo, agora todos resultados indicaram não inchamento com valores abaixo de 2mL/g tanto com agitação quanto sem, justificáveis através da afinidade química ainda menor entre o tensoativo e a parafina. Também foi possível verificar apenas a influência do tipo de argila mesmo que pequena nos resultados de inchamento e da presença do defloculante na amostra Chocolate que também provoca um leve aumento nos valores de inchamento. O baixo valor do desvio indica que as demais variáveis não são influentes.

Tabela 13 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Éster e Praepagem HY

Argila		Média (mL/g)	Desvio Padrão	Mínimo (mL/g)	Máximo (mL/g)	Nº de amostras
Brasgel PA 1500rpm	SA <sup>1</sup>	5,60	±0,78	4,82	6,38	20
	CA <sup>2</sup>	5,39	±1,01	4,38	6,40	20
Brasgel PA 17000rpm	SA	5,32	±1,08	4,23	6,40	20
	CA	5,52	±1,18	4,34	6,69	20
Cloisite NA 1500rpm	SA	3,57	±0,35	4,00	2,98	20
	CA	2,80	±0,57	2,23	3,37	20
Cloisite NA 17000rpm	SA	2,20	±0,28	1,92	2,48	20
	CA	2,60	±0,28	2,32	2,88	20
Chocolate CD <sup>3</sup> 1500rpm	SA	3,00	±0,85	2,15	3,85	20
	CA	3,60	±0,57	3,03	4,17	20
Chocolate CD 17000rpm	SA	3,00	±0,85	2,15	3,85	20
	CA	3,60	±0,57	3,03	4,17	20
Chocolate SD <sup>4</sup> 1500rpm	SA	3,57	±1,20	2,37	4,77	20
	CA	4,10	±1,43	2,67	5,53	20
Chocolate SD 17000rpm	SA	4,00	±0,57	3,43	4,57	20
	CA	4,80	±1,13	3,67	5,93	20

SA<sup>1</sup> – leituras sem agitação após 24h; CA<sup>2</sup> – leituras com agitação após 24h; CD<sup>3</sup> – Chocolate com defloculante e SD<sup>4</sup> – Chocolate sem defloculante

Analisando a Tabela 13, verificou-se novamente que os resultados em ordem decrescente foram ordenados inicialmente pela Brasgel seguida pela Chocolate e Cloisite Na<sup>+</sup>, agora com todos resultados indicando baixo inchamento com valores entre 3mL/g e 5 mL/g, sendo a Cloisite Na<sup>+</sup> a única amostra que apresentou valores abaixo de 2mL/g tanto com agitação quanto sem, justificáveis ainda através da baixa afinidade química entre o tensoativo e o éster. Também foi possível verificar apenas a influência do tipo de argila mesmo que pequena nos resultados de inchamento e da presença do defloculante na amostra Chocolate que também provocou um leve aumento nos valores de inchamento. O baixo valor do desvio indica que as demais variáveis não foram influentes. Comparando-se a Tabela 13 com as Tabelas 11 e 12, verificou-se que o tensoativo Praepagem HY® possui melhor afinidade com o éster, posteriormente com o diesel e por último com a parafina, como mostraram os resultados de inchamento de Foster.

Nas Tabelas 14, 15 e 16 estão apresentados os resultados estatísticos dos inchamentos de Foster das argilas organofílicas obtidas a partir das argilas Brasgel PA, Cloisite Na<sup>+</sup> e Chocolate tratadas com o tensoativo iônico Praepagen WB no teor de 60% em óleo diesel, parafina e éster respectivamente, com todas as variações de processo apresentadas na Tabela 8.

Tabela 14 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Óleo Diesel e Praepagem WB

Argila		Média (mL/g)	Desvio Padrão	Mínimo (mL/g)	Máximo (mL/g)	Nº de amostras
Brasgel PA	SA <sup>1</sup>	7,32	±0,60	6,72	7,92	20
	CA <sup>2</sup>	8,66	±0,80	7,86	9,46	20
Brasgel PA	SA	7,28	±0,71	6,57	7,99	20
	CA	8,36	±0,77	7,59	9,13	20
Cloisite NA	SA	6,90	±1,00	5,90	7,90	20
	CA	8,33	±1,42	6,91	9,75	20
Cloisite NA	SA	7,16	±0,58	6,58	7,74	20
	CA	8,52	±0,65	7,87	9,17	20
Chocolate CD <sup>3</sup>	SA	6,18	±0,44	5,74	6,62	20
	CA	8,04	±0,82	7,22	8,86	20
Chocolate CD	SA	7,18	±0,67	6,51	7,85	20
	CA	7,26	±0,63	6,63	7,89	20
Chocolate SD <sup>4</sup>	SA	7,58	±0,81	6,77	8,38	20
	CA	9,40	±1,04	8,36	10,44	20
Chocolate SD	SA	8,04	±0,99	7,05	9,03	20
	CA	9,70	±0,89	8,81	10,59	20

SA<sup>1</sup> – leituras sem agitação após 24h; CA<sup>2</sup> – leituras com agitação após 24h; CD<sup>3</sup> – Chocolate com defloculante e SD<sup>4</sup> – Chocolate sem defloculante

Analisando a Tabela 14, verificou-se que os resultados foram similares entre as amostras Brasgel, Cloisite Na<sup>+</sup> e Chocolate com defloculante e todos os resultados indicaram médio inchamento ou alto inchamento tanto com agitação quanto sem, justificáveis através da afinidade química entre o tensoativo e o meio dispersante. Também foi possível verificar a influência da presença do defloculante na amostra Chocolate que provocou um leve aumento nos valores de inchamento. O baixo valor do desvio indica que as demais variáveis não foram influentes.

Tabela 15 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Parafina e Praepagem WB

Argila		Média (mL/g)	Desvio Padrão	Mínimo (mL/g)	Máximo (mL/g)	Nº de amostras
Brasgel PA 1500rpm	SA <sup>1</sup>	2,21	±0,30	1,91	2,51	20
	CA <sup>2</sup>	2,70	±0,21	2,49	2,90	20
Brasgel PA 17000rpm	SA	2,12	±0,32	1,80	2,44	20
	CA	2,56	±0,20	2,36	2,75	20
Cloisite NA 1500rpm	SA	1,90	±0,21	1,70	2,11	20
	CA	2,34	±0,21	2,13	2,55	20
Cloisite NA 17000rpm	SA	1,94	±0,20	1,74	2,14	20
	CA	2,30	±0,18	2,12	2,48	20
Chocolate CD <sup>3</sup> 1500rpm	SA	2,23	±0,40	1,82	2,63	20
	CA	2,68	±0,51	2,17	3,20	20
Chocolate CD 17000rpm	SA	1,83	±0,34	1,48	2,17	20
	CA	1,99	±0,31	1,69	2,30	20
Chocolate SD <sup>4</sup> 1500rpm	SA	2,39	±0,37	2,01	2,76	20
	CA	3,05	±0,85	2,20	3,90	20
Chocolate SD 17000rpm	SA	2,32	±0,44	1,89	2,76	20
	CA	2,82	±0,59	2,23	3,40	20

SA<sup>1</sup> – leituras sem agitação após 24h; CA<sup>2</sup> – leituras com agitação após 24h; CD<sup>3</sup> – Chocolate com defloculante e SD<sup>4</sup> – Chocolate sem defloculante

Analisando a Tabela 15, verificou-se que os resultados foram novamente similares entre as amostras Brasgel, Cloisite Na<sup>+</sup> e Chocolate com defloculante e todos os resultados indicam agora, sem inchamento ou baixo inchamento tanto com agitação quanto sem, justificáveis através da pouca de afinidade química entre o tensoativo e o meio dispersante. Novamente foi possível verificar a influência da presença do defloculante na amostra Chocolate que provoca um leve aumento nos valores de inchamento. O baixo valor do desvio indica que as demais variáveis não foram influentes.

Tabela 16 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas – Éster e Praepagem WB

Argila		Média (mL/g)	Desvio Padrão	Mínimo (mL/g)	Máximo (mL/g)	Nº de amostras
Brasgel PA 1500rpm	SA <sup>1</sup>	7,92	±0,44	7,48	8,36	20
	CA <sup>2</sup>	6,54	±0,37	6,17	6,91	20
Brasgel PA 17000rpm	SA	7,44	±0,75	6,69	8,19	20
	CA	6,46	±0,64	5,82	7,10	20
Cloisite NA 1500rpm	SA	7,20	±0,66	6,54	7,86	20
	CA	7,02	±0,64	6,38	7,66	20
Cloisite NA 17000rpm	SA	7,94	±0,55	7,39	8,49	20
	CA	7,50	±0,48	7,02	7,98	20
Chocolate CD <sup>3</sup> 1500rpm	SA	7,22	±0,89	6,33	8,10	20
	CA	6,58	±0,34	6,24	6,93	20
Chocolate CD 17000rpm	SA	7,24	±0,66	6,58	7,90	20
	CA	6,62	±0,46	6,16	7,08	20
Chocolate SD <sup>4</sup> 1500rpm	SA	8,34	±1,14	7,20	9,48	20
	CA	8,01	±0,44	7,56	8,45	20
Chocolate SD 17000rpm	SA	7,20	±1,84	5,36	9,04	20
	CA	8,37	±0,70	7,67	9,07	20

SA<sup>1</sup> – leituras sem agitação após 24h; CA<sup>2</sup> – leituras com agitação após 24h; CD<sup>3</sup> – Chocolate com defloculante e SD<sup>4</sup> – Chocolate sem defloculante

Analisando a Tabela 16, verificou-se que os resultados outra vez foram similares entre as amostras Brasgel, Cloisite Na<sup>+</sup> e Chocolate com defloculante e todos os resultados indicam médio inchamento ou alto inchamento tanto com agitação quanto sem, cuja a afinidade química entre o tensoativo e o meio dispersante é sua justificativa. A influência da presença do defloculante na amostra Chocolate foi novamente perceptível. E as demais variáveis não se mostraram influentes, fato evidenciado pelo baixo valor do desvio padrão.

Uma análise conjunta das Tabelas 11 à 16 mostraram que as variáveis de processamento não causaram alterações significativas nos valores de inchamento de Foster, sendo de maior importância o tipo de tensoativo e sua compatibilidade com o meio orgânico, fato que pode ser observado através das amostras que apresentaram inchamentos médios e altos.

É importante destacar que a análise do inchamento de Foster é meramente qualitativa, sendo impossível quantificar o quanto existe de afinidade química em os tensoativos e os meios dispersantes. Para tal, seria

necessária uma análise dos grupos químicos que formam as moléculas dos tensoativos e dos dispersantes, e, sendo os dispersantes compostos químicos de natureza heterogênea formados por um conjunto de hidrocarbonetos de diferentes formas e tamanhos torna-se extremamente complexa a tarefa de quantificar suas afinidades químicas, o que também não é objetivo deste trabalho.

#### 4.4.4 Viscosidade aparente dos fluidos não aquosos

As condições escolhidas comparam basicamente métodos extremos de preparação das dispersões, como forma de se obter uma maior diferença entre as viscosidades, visto que as demais variáveis apresentaram-se pouco influentes. Destaque também para a presença do defloculante sódico na amostra chocolate nas mesmas condições.

Na Tabela 17 e 18 estão apresentadas as 16 amostras escolhidas.

Tabela 17 - Amostras tratadas com o Praepagem HY

B_1500_TA_0h_60%_HY_0h_TA_24h
CL_1500_TA_0h_60%_HY_0h_TA_24h
C_1500_TA_0h_60%_HY_0h_TA_24h_CD
C_1500_TA_0h_60%_HY_0h_TA_24h_SC
B_17000_80_24h_60%_HY_0h_TA_24h
CL_17000_80_24h_60%_HY_0h_TA_24h
C_17000_80_24h_60%_HY_0h_TA_24h_CD
C_17000_80_24h_60%_HY_0h_TA_24h_SC

Tabela 18 - Amostras tratadas com o Praepagem WB

B_1500_TA_0h_60%_WB_0h_TA_24h
CL_1500_TA_0h_60%_WB_0h_TA_24h
C_1500_TA_0h_60%_WB_0h_TA_24h_CD
C_1500_TA_0h_60%_WB_0h_TA_24h_SC
B_17000_80_24h_60%_WB_0h_TA_24h
CL_17000_80_24h_60%_WB_0h_TA_24h
C_17000_80_24h_60%_WB_0h_TA_24h_CD
C_17000_80_24h_60%_WB_0h_TA_24h_SC

Na Figura 53 estão apresentados os resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com a parafina e as amostras tratadas com o Praepagem HY.

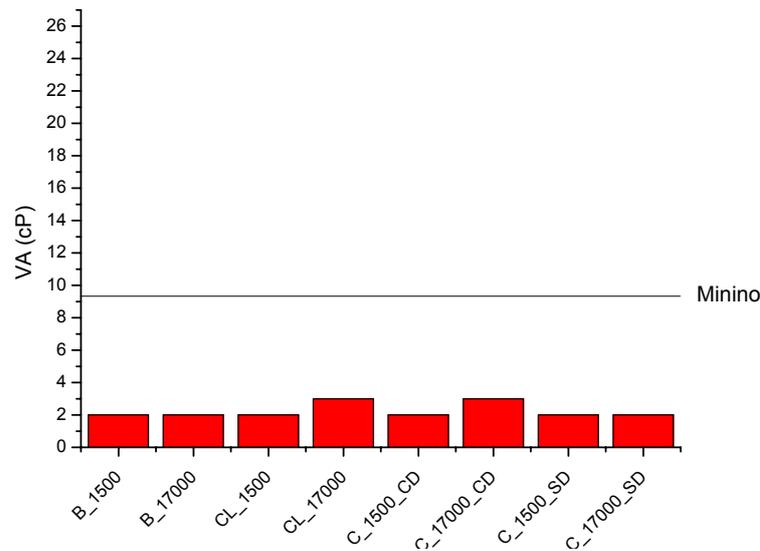


Figura 53 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com a parafina e amostras tratadas com o Praepagem HY

Analisando a Figura 53, observa-se que nenhuma das amostras atingiu o limite mínimo normatizado, resultado esperado, como visto na Tabela 12, existe pouca afinidade química entre o tensoativo Praepagem HY e a parafina. Portanto neste caso, não há influência, nos resultados de VA, de nenhuma variável envolvida no processo de dispersão quanto de organofilização.

Na Figura 54 estão apresentados os resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com a parafina e as amostras tratadas com o Praepagem WB.

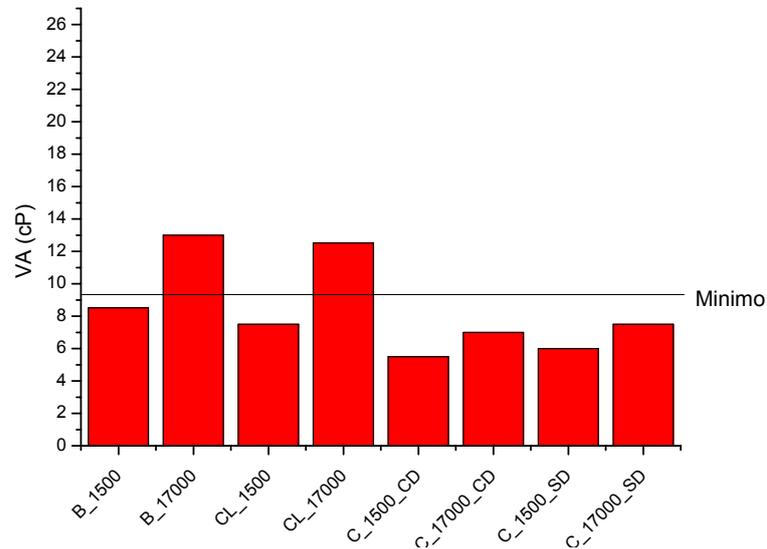


Figura 54 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com a parafina e amostras tratadas com o Praepagem WB

Analisando a Figura 54, podemos observar que apenas algumas amostras atingiram o limite mínimo normatizado. Embora os resultados de inchamento indiquem baixa afinidade, conforme Tabela 15, existe uma afinidade um pouco melhor entre o Praepagem WB e a parafina que entre o Praepagem HY e o mesmo dispersante resultado refletido nos valores mais elevados de VA. Para o caso da Brasgel e Cloisite, onde houve sensível melhora dos resultados de VA, obtidos com as amostras preparadas à 17000\_80\_24h, e analisando os difratogramas das Figuras 37,40,41 e 44 observamos que praticamente não houve diferença de intensidade nem de distancia  $d_{001}$  nas amostras, indicando, que as variáveis de preparação da dispersão que tem relação com a viscosidade do sistema antes da organofilização, tem influência na VA dos fluidos. Este fato se deve provavelmente, a maior delaminação das partículas do sistema antes de organofilização e maior intercalação do tensoativo no interior das lamelas, o que não pode ser observado através dos ensaios de caracterização efetuados neste trabalho. Para a Chocolate não houve influência de nenhuma variável.

Na Figura 55 estão apresentados os resultados de viscosidade aparente

dos fluidos preparados com o diesel e as amostras tratadas com o Praepagem HY.

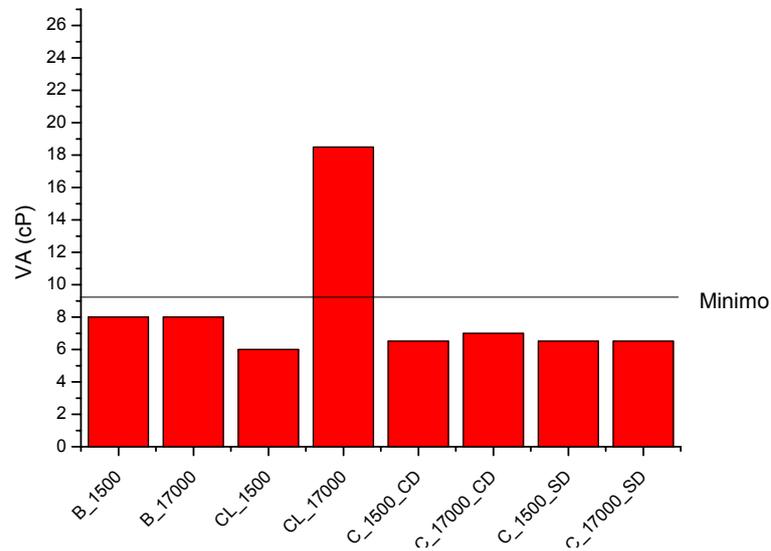


Figura 55 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o diesel e amostras tratadas com o Praepagem HY.

Analisando a Figura 55, podemos observar que apenas uma amostra atingiu o limite mínimo normatizado. Os resultados de inchamento indicam novamente baixa afinidade, conforme Tabela 11, com valores ligeiramente maiores que obtidos com a parafina e o Praepagem HY resultado refletido em valores mais elevados de VA em comparação com os dados da Figura 53. Para o caso da Closite Na<sup>+</sup>, onde houve sensível melhora dos resultados de VA, obtidos com as amostras preparadas à 17000\_80\_24h, e analisando os difratogramas das Figuras 25 e 29 observamos que praticamente não houve diferença de distância  $d_{001}$  entretanto grande aumento de intensidade nas amostras preparadas à 17000\_80\_24h, indicando, que amostras com intensidades difratadas maiores possuem VA dos fluidos com valores mais elevados, evidenciando a influência das variáveis de dispersão dos fluidos. Para a Chocolate e Brasgel não houve influência de nenhuma variável.

Na Figura 56 estão apresentados os resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o diesel e as amostras tratadas com o Praepagem WB

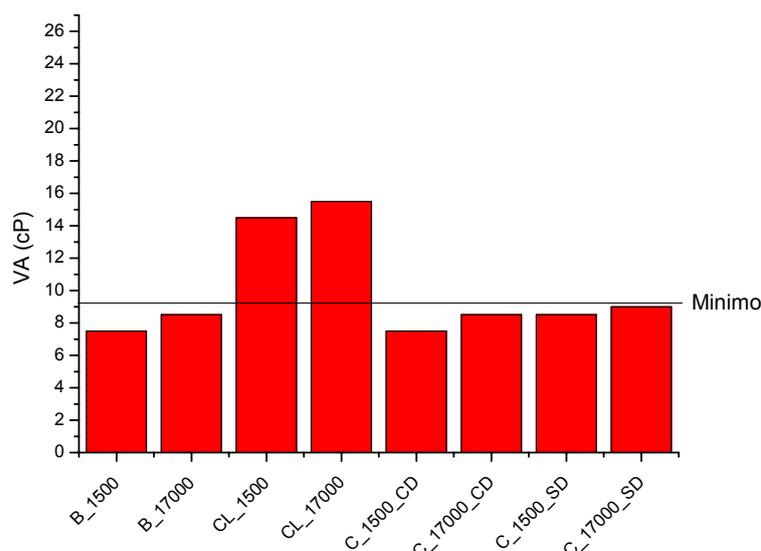


Figura 56 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o diesel e amostras tratadas com o Praepagem WB.

Analisando a Figura 56, podemos observar que apenas as amostras da Cloisite Na<sup>+</sup> atingiram o limite mínimo normatizado. Os resultados de inchamento indicam média e alta afinidade, conforme Tabela 14, o que justifica os melhores resultados de VA em comparação com os dados da Figura 54. Para o caso da Cloisite Na<sup>+</sup>, praticamente não houve diferença de intensidade nem de distância  $d_{001}$  nas amostras, observando-se os difratogramas das Figuras 41 e 44 indicando, que houve influência do tipo de argila nos valores de VA dos fluidos, provavelmente devido a maior pureza da argila em relação as outras amostras estudadas. Para a Chocolate e Brasgel verificou-se uma tendência ao aumento da VA com a modificação das condições de preparação de 1500\_TA\_0h para 17000\_80\_24h, provavelmente, devido a maior delaminação das partículas do sistema antes de organofilização e maior intercalação do tensoativo no interior das lamelas.

Na Figura 57 estão apresentados os resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o éster e as amostras tratadas com o Praepagem HY

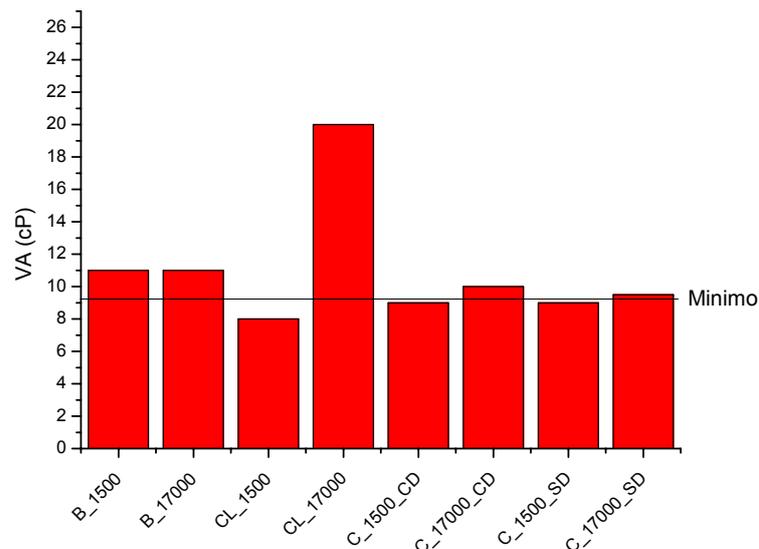


Figura 57 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o éster e amostras tratadas com o Praepagem HY.

Analisando a Figura 57, podemos observar que todas as amostras atingiram o limite mínimo normatizado com exceção da Cloisite Na<sup>+</sup> e das Chocolates produzidas à 1500\_TA\_0h. Os resultados de inchamento indicam novamente baixa afinidade, conforme Tabela 13, entretanto o éster possui uma maior viscosidade da emulsão que a parafina e o óleo diesel (Ferreira, 2005), o que justifica os valores de viscosidade mais elevados. Para o caso da Cloisite Na<sup>+</sup>, onde houve sensível melhora dos resultados de VA, obtidos com as amostras preparadas à 17000\_80\_24h, e analisando novamente os difratogramas das Figuras 25 e 29 observamos que praticamente não houve diferença de distância  $d_{001}$  entretanto grande aumento de intensidade nas amostras preparadas à 17000\_80\_24h, indicando que, amostras com intensidades difratadas maiores possuem VA dos fluidos com valores mais elevados, como já visto, evidenciando a influência das variáveis de dispersão nos fluidos. Para a Brasgel não houve influência de nenhuma variável. E para Chocolate condições de 17000\_80\_24h, promovem, como já citado anteriormente, maior delaminação das partículas e maior intercalação do tensoativo no interior das lamelas o que resulta em maiores valores de VA.

Na Figura 58 estão apresentados os resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o éster e as amostras tratadas com o Praepagem WB

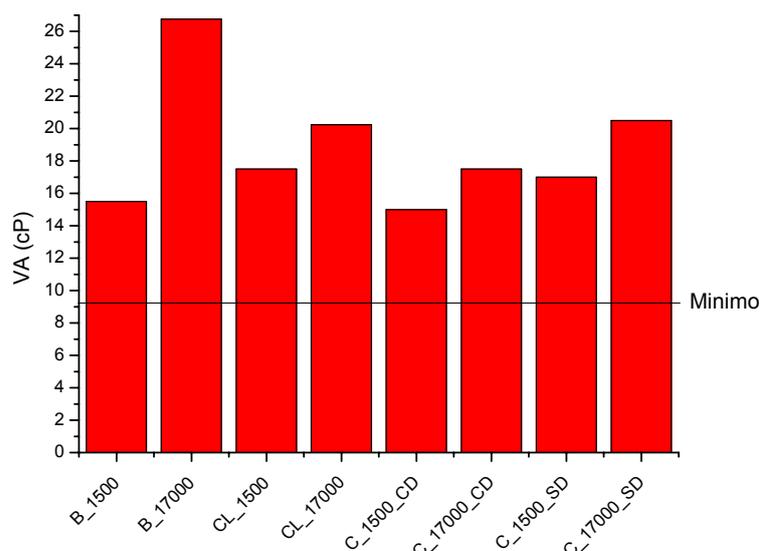


Figura 58 - Resultados de viscosidade aparente dos fluidos preparados com o éster e amostras tratadas com o Praepagem WB.

Analisando a Figura 58, podemos observar que todas as amostras ultrapassaram o limite mínimo normatizado. Os resultados de inchamento indicam novamente média e alta afinidade, conforme Tabela 16, o que, em comparação com os dados da Figura 57, resulta em valores de viscosidade maiores. Observou-se novamente uma tendência à melhores resultados nas amostras preparadas à 17000\_80\_24h, e através dos difratogramas das Figuras 37,40,41,44,45 e 52 verificou-se que praticamente não houveram alterações de intensidade e  $d_{001}$  nas amostras, indicando novamente que, uma maior delaminação das partículas provocada pela alta energia de agitação, maior temperatura e maior tempo de cura, promovem uma maior intercalação do tensoativo no interior das lamelas o que resulta em maiores valores de VA.

Uma análise conjunta das Figuras 53 à 58 indicam, do ponto de vista reológico (VA), que existe influência do método de preparação das dispersões argilosas, mesmo quando os métodos de caracterização não são capazes de detectar tais diferenças, sendo mais indicado preparações com 17000 rpm, na temperatura de 80°C com 24h de cura, que existe também influência do tipo de tensoativo, sendo indicados aqueles que possuem mais afinidade com os meios dispersante, neste caso o Praepagem WB, e que existe influência do tipo de argila, sendo mais indicadas para organofilização as amostras mais puras, neste caso a Cloisite Na<sup>+</sup> e que não existe influência da presença do defloculante.

## 5.0 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, pode-se chegar as seguintes conclusões:

- as argilas, após caracterização, foram consideradas amostras de argilas com argilominerais do grupo da esmectita, podendo ser denominados de bentonitas, pelos seus potenciais usos tecnológicos, provavelmente com predominância do argilomineral montmorilonita, com presença dos minerais acessórios, tais como quartzo e caulinita, em pequenas quantidades, com exceção da Cloisite Na<sup>+</sup>, que não contem acessórios, e adequadas para organofilização;
- as melhores viscosidade, tanto aparente quanto plástica, foram obtidas na maioria dos casos à 17000rpm, 80°C com 24h de repouso, entretanto altas viscosidades não favoreceram o processo de organofilização, do ponto de vista da caracterização, visto que os resultados obtidos com dispersões muito viscosas apresentam-se inferiores;
- os resultados de organofilização com os tensoativos Praepagem HY e WB demonstrados através da difração de raios X, mostraram que não há significativa influência de nenhuma variável, sendo significativas as mudanças que ocorrem com as diferentes amostras de argila;
- os resultados de organofilização com os tensoativos Praepagem HY e WB observados através da análise termogravimétrica, mostraram novamente que não há significativa influência de nenhuma variável no teor de tensoativo incorporado;
- os resultados de organofilização com os tensoativos Praepagem HY e WB observados através do inchamento de Foster, outra vez mostraram que não há significativa influência de nenhuma variável nos inchamentos medidos;
- a presença do carbonato de sódio, na amostra chocolate, teve influência negativa, mostrando novamente, que o aumento da viscosidade, provocado pelo Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, não traz nenhuma melhora, ficando evidente que o tensoativo iônico, foi capaz de efetuar troca com qualquer cátion presente, e não apenas com o sódio como descrito na literatura;

- os resultados de reologia (VA) dos fluidos, indicam que existe influência do método de preparação das dispersões argilosas, mesmo quando os métodos de caracterização não são capazes de detectar tais diferenças, que existe também influência do tipo de tensoativo, do tipo de argila, e que não existe influência da presença do defloculante;

A partir destas conclusões, verifica-se que foi possível otimizar o processo de organofilização, evidenciando a importância das variáveis de processo nos resultados reológicos (VA), e de maneira geral, a importância do tipo de argila, do tipo de tensoativo e da presença ou não de defloculante sódico, para a obtenção de argilas organofílicas para fluidos de perfuração não aquosos com os dispersantes óleo diesel, éster e parafina que satisfazem as especificações vigentes para perfuração de poços de petróleo.

## 6.0 SUGESTÕES

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

1. Estender o estudo para misturas de diferentes argilas
2. Estudar outros tensoativos.
3. Estudar mistura de tensoativos.
4. Estudar quantidades diferentes de tensoativo.
5. Quantificar a afinidade química entre os tensoativos e os meios dispersantes.
6. Estudar o uso de aditivos emulsificantes para melhorar a estabilidade das dispersões.
7. Quantificar a presença de tensoativo livre e adsolvido nas argilas modificadas.
8. Estudar o uso de polieletrólitos para verificar os efeitos da estabilização eletroestérica nas dispersões.
9. Aplicar nos resultados Análise em Componentes Principais (PCA).
10. Aplicar análise de variância entre as medidas de Foster (ANOVA).

## 7.0 REFERENCIAS

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

Amorim, L. V., Gomes, C. M., Silva, F. L. H. e 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.

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

Araújo, P.E.R., Raposo, C. M. O., Silva, S. M. L., **Síntese de nanocompositos PET/silicatos em camadas**, III Congresso de Iniciação Científica da UFCG, Outubro - 2006

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

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

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

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

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

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

CONAMA nº 269, Publicada no DOU nº 9, de 12 de janeiro de 2001, Seção 1, páginas 58-61, 14 de setembro de 2000.

Darley, H. C. H, e Gray, G. R., Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, Gulf Publishing Company, USA, 1988.

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

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

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), **Bentonita**, Sumário Mineral Brasileiro 2007.

Esteves, A. C. C., Timmons A. B. e Trindade T., **Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos**, Quim. Nova, Vol. 27, No. 5, 798-806, 2004

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

Ferreira, H. S., **Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo**, Dissertação de Mestrado Apresenta ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Novembro, 2005.

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

Ferreira, H.S., Branquinho, A.M., Neves, G. A., Ferreira, H.C., **Uso da difração de raios X para controle do processo de organofilização**, Revista Eletrônica de Materiais e Processos v.1, 1 (2006) 28-36.

Ferreira, H. S., Martins, A. B., Costa, D. L., Ferreira, H.C., Neves, G. A., Melo, T. J. A. e Teixeira Neto, É., **Otimização do processo de organofilização para aplicações em fluidos de perfuração base óleo**, Rio Oil & Gas Expo and Conference 2008, 15 a 18 de setembro de 2008, Rio de Janeiro, RJ, 2008a

Ferreira, H. S., Martins, A. B., Costa, D. L., Ferreira, H.C., Neves, G. A., Melo, T. J. A. e Teixeira Neto, É., **Produção em escala piloto de argilas organofílicas visando uso em fluidos de perfuração base óleo**, Rio Oil & Gas Expo and Conference 2008, 15 a 18 de setembro de 2008, Rio de Janeiro, RJ, 2008b

Ferreira, H. S., Menezes, R. R., Ferreira, H. S., Martins, A. B., Neves, G. A., e Ferreira, H. C., **Análise da influência do tratamento de purificação no**

**comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos**, Cerâmica 54 (2008c) 77-85.

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

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

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

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

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

Kozak, M & Domka, L., **Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite**, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65, 441-445, 2004.

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

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

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

Lumus, J. L., e Azar, J. J., **Drilling Fluids Optimization, A Potencial Field Approach**, Ponwell Publishing Company, USA, 1986.

Mahto, V., Sharma, V.P., **Rheological study of a water based oil well drilling fluid**, Journal of Petroleum Science and Engineering, 45 123 – 128, 2004.

Norman, M., Ross, S., McEwen, G. e Getliff, J., **Minimizing environmental impacts and maximising hole stability – The significance of drilling with syntetic fluids in New Zeland**, New Zeland Petroleum Conference Proceedings, 24 to 27, February, 2005.

Nweke, C.O. e Okpokwasili, G.C., **Drilling fluid base oil biodegradation potencial of a soil staphylococcus species**, African Journal of Biotechnology, 29, 293-295, September, 2003.

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

Paiva, L.B., Morales, A.R., **Avaliação de argilas bentonitas nacionais e argentinas quanto ao potencial de obtenção de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos**, Anais do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 3 a 7 de junho de 2007, Salvador, BA

Paiva, L.B., Morales, A.R., Valenzuela Diaz, F., **Organoclays: Properties, preparation and applications**, Applied Clay Science (2008a). In press.

Paiva, L.B., Morales, A.R., Valenzuela Diaz, F., **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização**, Cerâmica 54 (2008b) 213-226

Pereira. K. R. O., **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo de argila esmectita proveniente do estado da Paraíba**, Dissertação

de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2003.

Pereira, K. R. O., Rodrigues, M. G. F. e 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

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

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

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

Ray, S. S.; Okamoto, M., **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing**. Progress in Polymer Science, v.28, p.1539-1641, 2003.

Reis, S.C.M., **Desenvolvimento de fluidos de perfuração de poços petrolíferos de base orgânica**, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003

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

Silva, A. R. V. e Ferreira, H. C. , **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e**

**produtores/fornecedores nacionais e internacionais**, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.2 (2008a) 26-35.

Silva, A. R. V. e Ferreira, H. C. , **Esmectitas Organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais**, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.3 (2008b) 01-11.

Silva, S., Araújo, P. E., Ferreira, K. M., Canedo, E., Carvalho, L. e Raposo, C. M., **Effects of clay/water ratio during bentonite Clay organofilization on the characteristics of the organobentonites and its polypropylene nanocomposites**, Polymer Engineering and Science (2009), In Press.

Simon, S., Le Cerf, D., Picton, L. e Muller G., **Adsorption of cellulose derivatives onto montmorillonite: a SEC-MALLS study of molar masses influence**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 203 (2002) 77–86

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

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

Souza Santos, P, Comunicação verbal, 2005.

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

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

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

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

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

[www.brownsdrilling.com/photo\\_gallery.htm](http://www.brownsdrilling.com/photo_gallery.htm), acesso em 15/11/2005

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

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)