



PIBIC/CNPq/UFPG-2010



## **OBTENÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS PURIFICADAS ATRAVÉS DE TENSOATIVOS IÔNICOS E NÃO IÔNICOS VISANDO USOS EM DIVERSAS BASES ORGÂNICAS**

Julliana Marques Rocha Costa<sup>1</sup>, Iuri Jivago França Vitorino<sup>2</sup>, Isabelle Albuquerque da Silva<sup>3</sup>, Heber Sivini Ferrira<sup>4</sup>, Gelmires de Araujo Neves<sup>5</sup> e Heber Carlos Ferreira<sup>5</sup>

### **RESUMO**

Em perfurações de petróleo sensíveis ao contato com água, torna-se necessária a utilização de fluidos de perfuração base óleo. Nestes casos, utilizam-se argilas organofílicas, que são obtidas a partir de argilas bentoníticas purificadas e tratadas com a adição de tensoativos. A utilização do hidrociclone pode representar uma ferramenta eficiente e de custo acessível para purificar argilas naturais em escala industrial. Este trabalho tem por objetivo estudar a purificação de argilas bentoníticas utilizando-se um hidrociclone, visando o desenvolvimento de argilas organofílicas para uso em fluidos de perfuração base óleo. As caracterizações das amostras das argilas estudadas – Brasgel PA e Chocolate – foram efetuadas por meio das técnicas: análise granulométrica por difração de laser (AG), difração de raios X (DRX) e análise química por fluorescência de raios X (EDX). A caracterização das argilas organofílicas obtidas foi efetuada por meio dos seguintes métodos: DRX, TG e por uma modificação do inchamento de Foster. Os resultados mostram que o processo de purificação foi eficiente na redução de impurezas presentes na bentonita e que a argila organofílica purificada tratada com Praepagem WB e Imidazolina Oleica Vegetal apresenta valores de inchamento de Foster em éster, óleo diesel e parafina superiores aos obtidos com argilas organofílicas sem purificação (natural).

**Palavras-chave:** hidrociclone, argilas organofílicas, fluido de perfuração

### **GETTING ORGANOCLOYS PURIFIED BY SURFACTANT IONIC AND NON-IONIC AIMING USES IN VARIOUS ORGANIC BASES**

#### **ABSTRACT**

Oil drilling in sensitive contact with water, becomes required the use of oil base drilling fluids. In these cases, organoclays are used, which are made from clay bentonite purified and treated with the addition of surfactants. The use of the hydrocyclone can be an effective tool and affordable for purifying clays in industrial scale. This work aims to study the purification of clays bentonite using a hydrocyclone, aiming to develop organoclays for use in oil base drilling fluids. The characterizations of the samples of clays - Brasgel PA and Chocolate - were performed using the techniques: granulometric analysis by laser diffraction (AG), X-ray diffraction (XRD) and chemical analysis by X-ray fluorescence (EDX). The characterization of organoclays obtained was accomplished through the following methods: XRD, TG and by a modifications on the swelling of. The results show that the purification process was effective in reducing impurities in the bentonite and organoclay treated with purified Praepagem Imidazoline Oleic Vegetable and WB shows swelling values in Foster, ester, diesel and paraffin higher than those obtained with organoclays without purification (natural).

**Keywords:** hydrocyclone, organophilic clays, drilling fluid

<sup>1</sup> Aluna do Curso de Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande PB, E-mail: [jullymrc@gmail.com](mailto:jullymrc@gmail.com)

<sup>2</sup> Aluno do Curso de Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande PB, E-mail: [iurijivagofv@hotmail.com](mailto:iurijivagofv@hotmail.com)

<sup>3</sup> Aluna do Curso de Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande PB, E-mail: [isabelle\\_abuquerqueq@hotmail.com](mailto:isabelle_abuquerqueq@hotmail.com)

<sup>4</sup> Engenharia de Materiais, Professor Doutor, Departamento de Engenharia de Materiais, UFPB, Campina Grande, PB, E-mail: [hebersivini@ig.com.br](mailto:hebersivini@ig.com.br)

<sup>5</sup> Engenheira de Materiais, Professor Doutor, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: [{gelmires,heber}@dema.ufcg.edu.br](mailto:{gelmires,heber}@dema.ufcg.edu.br)

## INTRODUÇÃO

As argilas esmectitas são materiais constituídos por um, ou mais, argilominerais esmectíticos e por alguns minerais acessórios, principalmente quartzo, cristobalita, micas e feldspatos (SOUZA SANTOS, 1992). As esmectitas caracterizam-se por apresentarem, dentro de sua estrutura cristalográfica, o alumínio substituído parcial ou totalmente por  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ , principalmente. Esta substituição isomórfica origina um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, além de apresentarem ligações quebradas nas extremidades, que deverão ser compensadas por cátions (LAGALY, 1981).

Tecnologicamente as argilas esmectíticas são geralmente denominadas de bentonitas. O termo bentonita foi aplicado às argilas plásticas inicialmente encontradas na região de Fort Benton em Wyoming (EUA), com 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). Atualmente, 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, 1992).

As argilas bentoníticas são constituídas por lamelas formadas por uma folha octaédrica de alumina ( $Al_2O_3$ ) entre duas folhas tetraédricas de sílica ( $SiO_2$ ), nas posições octaédricas os cátions podem ser  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , e na camada tetraédrica pode ocorrer substituições isomórficas de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$ , como ilustrado na Figura 1. Quaisquer que sejam os cátions, as camadas estarão desequilibradas 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).

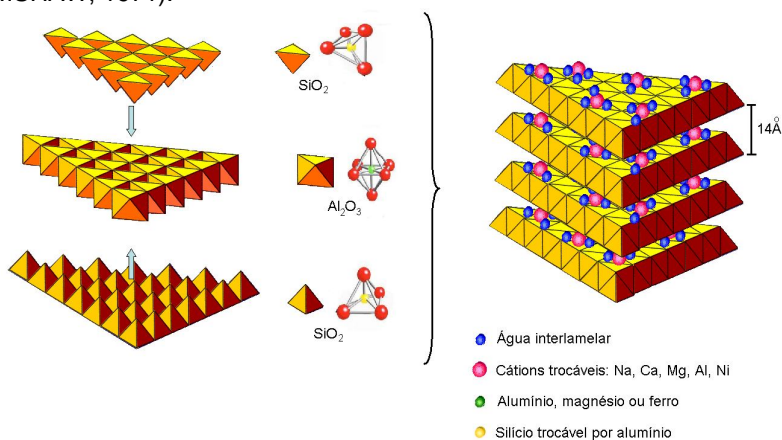


Figura 1. Estrutura da argila esmectítica.

As bentonitas classificam-se em sódicas,  $Na^+$ ; cálcicas,  $Ca^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ ; e policationicas. A diferença no inchamento das sódicas e cálcicas decorre da força de atração entre camadas, que é maior na presença de  $Ca^{2+}$ , reduzindo a quantidade de água adsorvida, e com  $Na^+$  há menor força, permitindo maior quantidade e água adsorvida entre as camadas. (AMORIM, 2003).

As bentonitas apresentam amplo uso industrial, sendo utilizadas, como ligante de areias em moldes para fundição, na descoloração de óleos, dessecantes, impermeabilizante de barragens, em fluidos ou lamas de perfuração, etc. (GOMES, 1988). Quando utilizadas em fluidos de perfuração possuem importantes papéis durante toda a perfuração, como: redução das infiltrações nas formações permeáveis, formação de membrana de baixa permeabilidade (reboco), estabilização do poço, etc. (CAENN et al., 1996).

As argilas esmectíticas, quando dispersas em meio aquoso podem tornar-se organofílicas com a adição de tensoativos (LEE ET AL., 1985, PERMIEN & LAGALY, 1990). Os tensoativos iônicos utilizados na modificação possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácidos graxos) ligados diretamente a um átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula. Ao adicionar esses sais às dispersões aquosas de argilas esmectíticas, esses cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis; assim, os cátions quaternários de amônio se acomodam entre as camadas 2:1 do argilomineral, tornando-a organofílica (VALENZUELA DÍAZ, 1994). No caso dos tensoativos não-iônicos, o mecanismo de organofilização é baseado em fenômenos de adsorção, não havendo a necessidade da prévia transformação da argila esmectítica policationica em sódica, podendo-se, portanto, proceder no processo de organofilização com as argilas policationicas.

Após a organofilização, as argilas apresentam a propriedade de se expandir em dispersantes orgânicos e têm um caráter hidrofóbico bastante elevado. O tipo de bentonita e tensoativo e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir os meios orgânicos nos quais as argilas irão se expandir (FERREIRA et al., 2002).

A preferência quanto ao uso das argilas bentoníticas na síntese de argilas organofílicas deve-se às pequenas dimensões dos cristais; isso faz com que as reações de intercalação sejam rápidas e que as reações governadas por troca de cátions e adsorção sejam 100% completas (SOUZA SANTOS, 1992).

Os hidrociclones são equipamentos que promovem a separação do tipo sólido-líquido e podem representar uma ferramenta bastante eficiente e de custo acessível para a purificação de argilas naturais em escala industrial, separando-se as frações mais grosseiras, relativas à presença principalmente de minerais acessórios, das frações mais finas, constituídas do argilomineral.

O hidrociclone consiste de uma parte cônica ligada a uma parte cilíndrica, na qual existe uma entrada tangencial para a suspensão de alimentação. A parte superior do hidrociclone apresenta um tubo para a saída da suspensão diluída (overflow) e na parte inferior há um orifício de saída da suspensão concentrada (underflow). O princípio de separação dos hidrociclones é proporcionado pela sedimentação centrífuga, por meio da qual, as partículas em suspensão são submetidas a um campo centrífugo que provoca sua separação do fluido (SVAROVSKI, 2000).

O princípio de funcionamento de um hidrociclone deve-se à alimentação tangencial de uma suspensão sólido-líquido na região cilíndrica do equipamento, e devido à força centrífuga e ao formato do equipamento, tem-se a formação de um vórtex descendente, fazendo com que as partículas maiores e mais densas sejam projetadas contra a parede, sendo então arrastadas até a saída inferior do mesmo (ápex). As partículas menores e de menor densidade são então arrastadas para o centro do equipamento formando um vórtex ascendente, saindo por um orifício superior (vórtex), Figura 2.

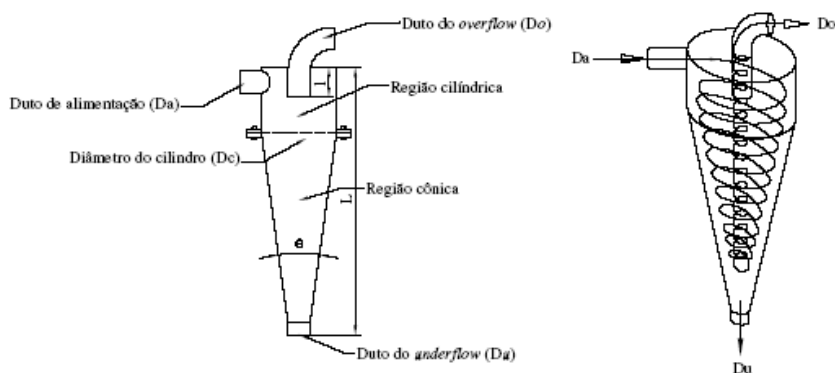


Figura 2. Esquema típico de um hidrociclone e princípio de funcionamento.

Este trabalho tem como objetivo estudar a purificação de argilas bentoníticas utilizando-se um hidrociclone, visando o desenvolvimento de argilas organofílicas purificadas a partir de tensoativos iônicos e não iônicos para usos em fluidos de perfuração base óleo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

Foram utilizadas as argilas do tipo:

Brasgel PA – bentonita sódica industrializada fornecida pela Bentonit União Nordeste, localizada na cidade de Boa Vista, PB.

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 sua transformação em sódica para uso em fluidos de perfuração à base de água (FERREIRA, 2005).

O tensoativo iônico utilizado foi o Praepagem WB e o tensoativo não iônico foi a Imidazolina Oléica Vegetal. E os meios líquidos orgânicos dispersantes foram parafina, éster e óleo diesel.

### Métodos

A metodologia utilizada para o desenvolvimento da pesquisa consiste nas etapas descritas abaixo.

### Técnicas de Caracterização

Para a caracterização das argilas foram utilizadas as seguintes técnicas: análise granulométrica por difração de laser, AG, a argila bentonítica foi passada em peneira ABNT n° 200 (0,074mm), e dispersa em 250mL de água destilada em agitador Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000 rpm por 10 min, em seguida esta dispersão foi colocada em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingir a concentração ideal que é de 170 unidades de difração/área de incidência (FERREIRA, 2005).

As análises químicas por fluorescência de raios X, EDX, foram efetuadas em equipamento EDX 720 da Shimadzu, com as amostras de argila passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) (FERREIRA, 2005).

A difração de raios X, DRX, dos sólidos foi realizada utilizando-se um equipamento SHIMADZU XRD-6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi  $K\alpha$  do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de  $2^\circ/\text{min}$  e passo de  $0,02^\circ$  e varredura de  $2^\circ$  até  $30^\circ$  (FERREIRA, 2005).

As análises termogravimétrica (TG) e termodiferencial (ATD) foram obtidas através de um sistema de Análises Térmicas Modelo RB-3000 da BP Engenharia, com razão de aquecimento  $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$ . A temperatura máxima para ambos os casos foi de  $1000^\circ\text{C}$  e o padrão utilizado na ATD foi óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) calcinado (FERREIRA, 2005).

A caracterização das argilas organofílicas obtidas foi efetuada por meio dos seguintes métodos: difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TG) e por uma modificação do inchamento de Foster em éster, parafina e óleo diesel (FOSTER, 1953; FERREIRA, 2009).

### Processo de Preparação e Purificação de Argilas

A amostra de argila seca foi dispersa numa concentração de 4% em massa, num volume de 30L mantida sob agitação por um período de 24h em temperatura ambiente. Após esse período, a dispersão é bombeada com o auxílio de uma bomba centrífuga para o hidrociclone onde ocorre o processo de separação do fluxo em “overflow” e “underflow”. O “underflow” é colhido na parte inferior, ápex, (rejeito), e o overflow na parte superior, vórtex, (purificado). A Figura 3 apresenta uma fotografia do hidrociclone utilizado e a Figura 4 o esquema técnico.



Figura 3. Hidrociclone utilizado.

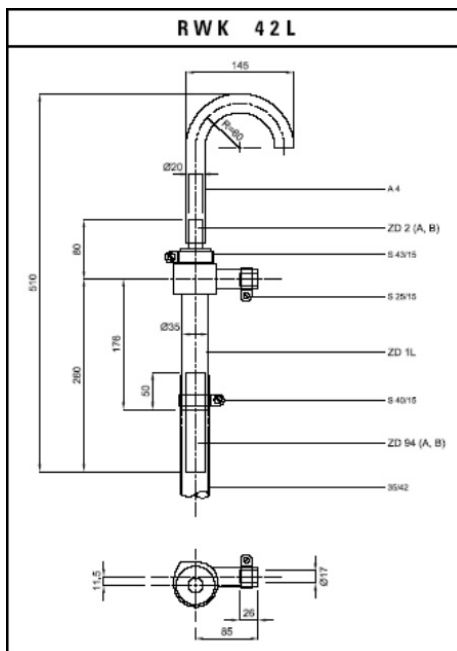


Figura 4. Representação esquemática do hidrociclone utilizado.

Os orifícios utilizados, o vórtex e o ápex, podem ser variados, essa variação resulta na modificação da concentração e da vazão. Serão utilizadas todas as combinações, escolhendo assim os melhores resultados. As possibilidades podem ser vistas na Tabela 1.

Tabela 1. Dimensões dos orifícios utilizados.

| Vórtex                   |                          | Apex                     |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| A                        | B                        | 1                        | 2                        | 3                        |
| Diâmetro interno de 5 mm | Diâmetro interno de 6 mm | Diâmetro Interno de 4 mm | Diâmetro interno de 3 mm | Diâmetro interno de 5 mm |

### Processo de Organofilização

Foi feito dois processos de organofilização, uma em escala piloto e outra em escala de bancada, mas com os mesmos componentes nas mesmas proporções.

A chocolate por ser uma argila bentonítica natural, policatiônica, necessita de sua transformação em sódica para ser submetido ao processo de organofilização. O processo de ativação foi realizado segundo o procedimento descrito a seguir: as dispersões da argila chocolate foram aditivadas com uma solução de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) com concentração de 5,6g/mL à proporção de 100meq/100g de argila seca. Para tanto, as dispersões foram mantidas em banho-maria e submetidas a agitação vigorosa a 17.000rpm durante 2h, adicionando o teor de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e agitando por mais 20min. As dispersões aditivadas permaneceram em repouso por 1 dia. Já a Brasgel PA por ser uma argila bentonita sódica industrializada, não há necessidade de ativação.

O processo de organofilização foi realizado segundo o procedimento descrito a seguir: as dispersões de argila foram com velocidade de agitação de 1750 rpm, adicionando-se tensoativo iônico Praepagem WB, ou o tensoativo não iônico Imidazolina Oleica Vegetal, no teor de 60% em relação ao teor de argila seca, mantendo a agitação por 20 min. Serão selecionados para a organofilização as quatro melhores configurações do hidrociclone que conduzem a melhor eficiência no processo de purificação.

### 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 parafina, éster e óleo diesel. Em uma proveta, foi adicionado lentamente argila bentonita organofílica ao dispersante 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 tensoativos (FERREIRA, 2009).

### 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 e sob agitação contínua adicionou-se 84mL de uma solução saturada de NaCl (0,395g/mL) mantendo-se agitação por 5min. Esta solução de NaCl visa simular a contaminação da água do mar, que ocorre em situações reais de perfuração em plataformas marítimas. Esta emulsão é chamada de lama base.

Em seguida, foi adicionada a argila organofílica nos teores de 2,4g; 6g; 9,6g e 13,2g de argila organofílica, a agitação foi mantida por 15min. Depois de preparado, o fluido foi depositado em um "roller over" (estufa rotativa) aquecida a 66°C, permanecendo no seu interior por 16h para ocorrer o envelhecimento (PETROBRAS, 1997A).

### Viscosidade aparente dos fluidos não aquosos

Após 16h de envelhecimento o fluido foi retirado e agitado por mais 5min no agitador Hamilton Beach N5000 à 17000 rpm. Em seguida, a dispersão foi colocada em um viscosímetro FANN 35A por 2min e então foi medida a deflexão do ponteiro, a 600 rpm, e calculada a viscosidade aparente (VA). Esperou-se mais 15s e então foi medida a deflexão do ponteiro, a 300 rpm, e calculada a viscosidade plástica (VP). O valor de VA foi comparado com o valor normatizado pela Petrobras N-2258 (PETROBRAS, 1997B) e N-2259 (PETROBRAS, 1997A). Essa análise teve por objetivo avaliar a influência do processo de purificação no

comportamento reológico das argilas e sua adequação ou não ao limites da Petrobrás para fluidos de perfuração à base água.

### Normatização

Quando obtidos a partir de argilas organofílicas, os fluidos base óleo tem valores de viscosidade aparente normatizados pela Petrobras (PETROBRAS, 1997A). A argila organofílica deve-se apresentar isenta de aglomerados e materiais estranhos e cumprir com os requisitos contidos da Tabela 2.

Tabela 2. Requisitos mínimos de viscosidade aparente para fluidos de perfuração base óleo (PETROBRAS, 1997A).

| <i>Massa do Produto (g/420mL de lama-base)</i> | <i>Viscosidade Aparente (cP) mínima</i> |
|--|---|
| 2,4  | 6,0                                     |
| 6,0  | 8,0                                     |
| 9,6  | 11,0                                    |
| 13,2   | 16,0                                    |

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização das argilas Brasgel PA e Chocolate

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

Na Tabela 3 são apresentados resultados das análises granulométricas das argilas: Brasgel PA e chocolate, respectivamente, após terem sido passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e dispersas em água. Observa-se um diâmetro médio de 6,0µm, diâmetro a 50% de 4,4 µm, maior concentração de partículas entre 4 µm e 8µm e volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2 µm de 25,5% para a argila Brasgel PA. Já para a argila chocolate, tem-se um diâmetro médio das partículas de 12,47µm, observa-se cerca de 8,22% do volume acumulado com diâmetro médio abaixo de 2 µm, que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de 10,19µm e uma maior concentração de partículas entre 9 e 11µm.

Tabela 3. Resultados das análises granulométricas das amostras de Brasgel PA e chocolate.

| <i>Amostra</i>    | <i>Diâmetro médio (µm)</i> | <i>Porcentagem &lt; 2 µm</i> | <i>Diâmetro a 50% (µm)</i> |
|-------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Brasgel inicial   | 6,0                        | 25,5                         | 4,4                        |
| Chocolate inicial | 12,47                      | 8,22                         | 10,19                      |

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

Na Tabela 4 são apresentadas as composições químicas das argilas Brasgel PA e Chocolate.

Analisando os resultados da Tabela 4 observa-se que de maneira global as argilas possuem composição química típica das argilas bentoníticas (SOUZA SANTOS, 1992; AMORIM, 2003; CAMPOS, 2007).

Tabela 4. Composição química da argila Brasgel PA e chocolate.

| <i>Óxidos</i>  | <i>SiO<sub>2</sub></i> | <i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | <i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> | <i>CaO</i> | <i>MgO</i> | <i>Na<sub>2</sub>O</i> | <i>K<sub>2</sub>O</i> | <i>Outros Óxidos</i> | <i>PR</i>  |
|----------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------|------------|------------------------|-----------------------|----------------------|------------|
| <i>Amostra</i> | <i>(%)</i>             | <i>(%)</i>                         | <i>(%)</i>                         | <i>(%)</i> | <i>(%)</i> | <i>(%)</i>             | <i>(%)</i>            | <i>(%)</i>           | <i>(%)</i> |
| Brasgel PA     | 62,33                  | 16,45                              | 7,76                               | 1,26       | 2,09       | 1,65                   | 0,52                  | 1,18                 | 6,61       |
| Chocolate      | 59,77                  | 17,31                              | 10,37                              | 0,30       | 2,21       | -                      | 0,21                  | 1,07                 | 8,72       |

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

#### Difração de raios X (DRX)

As Figuras 5(a) e 5(b) apresentam a difração de raios x das argilas: Brasgel PA e chocolate, respectivamente.

Analisando-se o difratograma da Figura 5(a), observa-se a presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pelas distâncias interplanares de 12,77Å e 4,44Å, presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 4,27Å e 3,36Å.

Analisando-se o difratograma da Figura 5(b), observa-se a presença do argilomineral esmectítico, caracterizado agora pelas distâncias interplanares de 14,95Å e 4,45Å, presença de quartzo, caracterizado agora apenas pelas distâncias interplanares de 4,25Å e 3,34Å.

De forma geral, verifica-se que as argilas possuem difratogramas típicas das argilas bentoníticas (SOUZA SANTOS, 1992; AMORIM, 2003; CAMPOS, 2007).

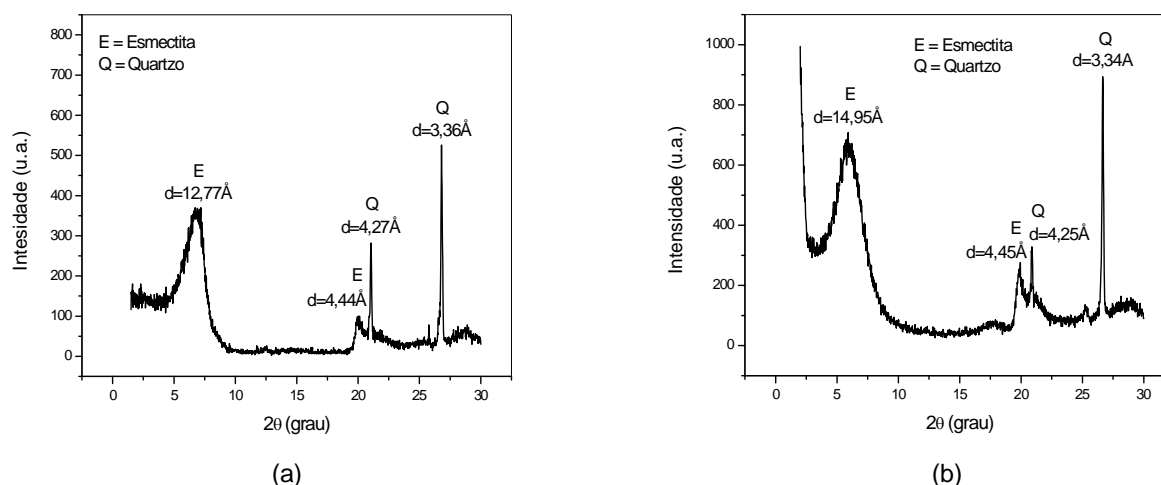


Figura 5. Difração de raios X da argila (a) Brasgel PA e (b) chocolate.

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

As Figuras 6(a) e 6(b) apresentam as curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais das argilas bentoníticas. Brasgel PA e chocolate.

Na curva de ATD da argila Brasgel PA, foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande banda endotérmica com máximo em 155°C característica da presença de água adsorvida; banda endotérmica com máximo em 556°C característica da presença de hidroxilas da folha octaédrica; banda endotérmica com máximo em 801°C característica da destruição do retículo cristalino e banda exotérmica com máximo em 901°C característica da formação de quartzo β a partir da estrutura amorfa criada anteriormente.

Analisando as curvas de TG para argila Brasgel PA, observamos que a perda total de massa foi de 19,45%.

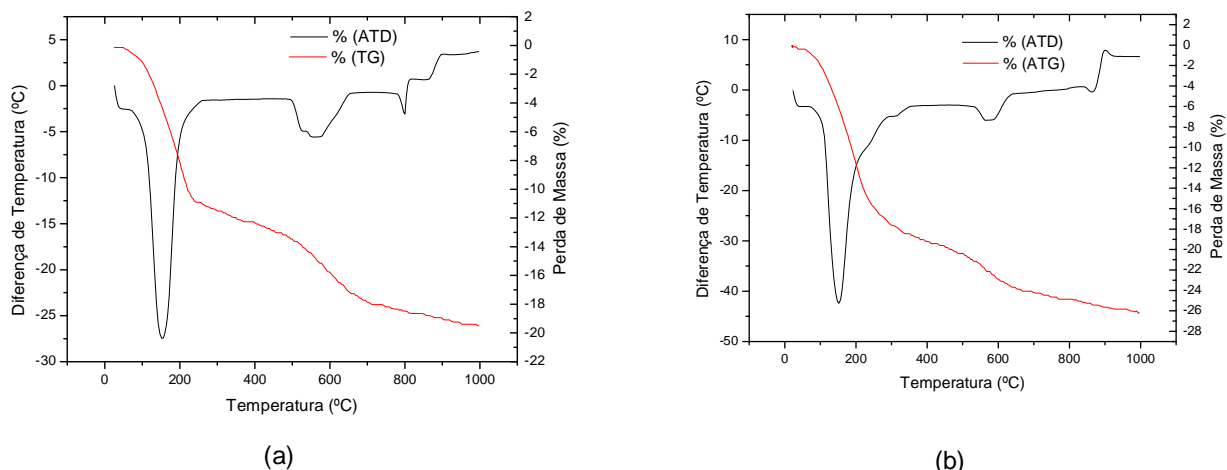


Figura 6. Curvas de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais da argila bentonítica Brasgel PA seca à 60°C.

Analisando a curva de ATD da argila chocolate, foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande banda endotérmica com máximo em 150°C característica da presença de água livre e adsorvida; banda endotérmica com máximo em 572°C característica da presença de hidroxilas da folha octaédrica; banda endotérmica com máximo em 864°C característica da destruição do retículo cristalino e banda exotérmica com máximo em 903°C da nucleação da mullita.

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

## Caracterização das amostras purificadas e rejeitos

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

A Tabela 5 apresenta os resultados das análises granulométricas das amostras de Brasgel PA purificadas (overflow) e dos rejeitos e (underflow).

Analisando a Tabela 5, pode-se observar claramente a redução do tamanho médio equivalente das partículas após o processo de hidrociclonagem tanto para o conjunto A1 como para o B1. Além disso, apenas o conjunto B2 foi capaz de promover separação granulométrica e o conjunto A2 apresenta resultados iguais tanto para o “overflow” quanto para o “underflow”. Já os conjuntos A3 e B3 mostram-se pouco eficientes no processo de purificação visto a similaridade entre o “overflow” e “underflow”.

Tabela 5. Resultados das análises granulométricas das amostras de Brasgel PA após hidrociclonagem.

| <i>Amostra</i> | <i>Diâmetro médio (<math>\mu\text{m}</math>)</i> | <i>Porcentagem &lt; 2 <math>\mu\text{m}</math></i> | <i>Diâmetro a 50% (<math>\mu\text{m}</math>)</i> |
|----------------|--|--|--|
| BR_A1_OF       | 5,57   | 25,09  | 4,32   |
| BR_A1_UF       | 27,25  | 11,58  | 11,58  |
| BR_B1_OF       | 5,41   | 26,26  | 4,17   |
| BR_B1_UF       | 34,91  | 9,99   | 17,05  |
| BR_A2_OF       | 5,92   | 25,27  | 4,31   |
| BR_A2_UF       | 5,80   | 25,63  | 4,32   |
| BR_B2_OF       | 5,71   | 25,27  | 4,32   |
| BR_B2_UF       | 27,34  | 14,94  | 9,29   |
| BR_A3_OF       | 6,32   | 23,55  | 4,69   |
| BR_A3_UF       | 6,19   | 24,96  | 4,53   |
| BR_B3_OF       | 6,20   | 24,83  | 4,51   |
| BR_B3_UF       | 5,90   | 25,14  | 4,40   |

A Tabela 6 apresenta os resultados das análises granulométricas das amostras de Chocolate purificadas (overflow) e dos rejeitos e (underflow).

Analisando a Tabela 6, pode-se observar de forma clara a redução do tamanho médio equivalente das partículas após o processo de hidrociclonagem tanto para o conjunto A1 como para o B1. Pode-se observar também que tanto o conjunto A2 como o B2 foram capazes de promover separação granulométrica. Já os conjuntos A3 e B3 foram capazes de promover separação granulométrica.

Tabela 6. Resultados das análises granulométricas das amostras de chocolate após hidrociclonagem.

| <i>Amostra</i> | <i>Diâmetro médio (<math>\mu\text{m}</math>)</i> | <i>Porcentagem &lt; 2 <math>\mu\text{m}</math></i> | <i>Diâmetro a 50% (<math>\mu\text{m}</math>)</i> |
|----------------|--|--|--|
| CH_A1_OF       | 8,84   | 11,70  | 7,53   |
| CH_A1_UF       | 13,52  | 6,64   | 8,19   |
| CH_B1_OF       | 9,14   | 9,71   | 11,88  |
| CH_B1_UF       | 13,43  | 6,03   | 11,88  |
| CH_A2_OF       | 8,70   | 12,71  | 7,23   |
| CH_A2_UF       | 15,20  | 7,13   | 12,44  |
| CH_B2_OF       | 9,86   | 9,69   | 8,64   |
| CH_B2_UF       | 13,08  | 5,54   | 12,08  |
| CH_A3_OF       | 8,06   | 13,80  | 6,67   |
| CH_A3_UF       | 12,64  | 8,47   | 10,23  |
| CH_B3_OF       | 8,82   | 11,49  | 7,68   |
| CH_B3_UF       | 13,09  | 5,73   | 12,05  |

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

As composições químicas da argila Brasgel PA após o processo de hidrociclonagem estão apresentadas na Tabela 7.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 7, observam-se as seguintes variações da composição química após o processo de purificação: o teor de  $\text{SiO}_2$  em todos os casos mostra-se menor que a amostra inicial, sendo o conjunto A1 o que apresenta os menores teores; ocorre um leve aumento da perda ao rubro, indicando maior concentração da fração argilosa, fato também observado pelo aumento do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , os demais teores apresentam-se similares e pouco conclusivos.



Tabela 7. Composição química da argila Brasgel PA após hidrociclonagem.

| Amostra            | SiO <sub>2</sub><br>(%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | MgO<br>(%) | CaO<br>(%) | K <sub>2</sub> O<br>(%) | Outros<br>Óxidos<br>(%) | PR<br>(%) |
|--------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------|-------------------------|-------------------------|-----------|
| Br_A1OF1           | 63,06                   | 21,97                                 | 10,19                                 | 3,09       | 0,40       | 0,24                    | 1,05                    | 7,3       |
| Br_A2OF1           | 56,56                   | 20,05                                 | 9,20                                  | 2,89       | 0,36       | 0,21                    | 1,12                    | 7,7       |
| Br_A3OF1           | 55,62                   | 19,92                                 | 8,96                                  | 2,98       | 0,34       | 0,21                    | 1,08                    | 7,8       |
| Br_B1OF1           | 56,77                   | 20,09                                 | 9,42                                  | 2,90       | 0,37       | 0,21                    | 0,93                    | 7,2       |
| Br_B2OF1           | 57,56                   | 20,46                                 | 10,21                                 | 2,96       | 0,40       | 0,25                    | 1,45                    | 7,6       |
| Br_B3OF1           | 56,99                   | 20,42                                 | 9,05                                  | 3,07       | 0,38       | 0,21                    | 1,06                    | 7,8       |
| Br_A1UF1           | 61,69                   | 16,20                                 | 6,95                                  | 2,15       | 1,57       | 0,60                    | 1,12                    | 8,2       |
| Br_A2UF1           | 55,85                   | 20,28                                 | 9,90                                  | 2,91       | 0,37       | 0,25                    | 1,19                    | 8,0       |
| Br_A3UF1           | 53,97                   | 19,60                                 | 9,65                                  | 2,89       | 0,35       | 0,24                    | 1,02                    | 8,3       |
| Br_B1UF1           | 55,81                   | 20,68                                 | 9,40                                  | 2,92       | 0,37       | 0,24                    | 1,09                    | 5,3       |
| Br_B2UF1           | 55,46                   | 20,30                                 | 9,89                                  | 2,91       | 0,37       | 0,27                    | 1,00                    | 7,5       |
| Br_B3UF1           | 55,60                   | 20,19                                 | 9,33                                  | 2,93       | 0,36       | 0,23                    | 1,14                    | 7,3       |
| Brasgel<br>Inicial | 66,60                   | 17,83                                 | 8,33                                  | 2,32       | 1,43       | 0,54                    | 1,24                    | 6,5       |

PR – Perda ao Rubro

As composições químicas da argila Chocolate após o processo de hidrociclonagem estão apresentadas na Tabela 8.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 8, observam-se as seguintes variações da composição química após o processo de purificação: o teor de SiO<sub>2</sub> em todos os casos mostra-se menor que a amostra inicial, sendo o conjunto A1 o que apresenta os maiores teores; ocorre um aumento da perda ao rubro, indicando maior concentração da fração argilosa, fato também observado pelo aumento do teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os demais teores apresentam-se similares e pouco conclusivos.

Tabela 8. Composição química da argila Chocolate após hidrociclonagem.

| Amostra              | SiO <sub>2</sub><br>(%) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(%) | MgO<br>(%) | CaO<br>(%) | K <sub>2</sub> O<br>(%) | Outros<br>Óxidos<br>(%) | PR<br>(%) |
|----------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------|-------------------------|-------------------------|-----------|
| CH_A1OF1             | 63,06                   | 21,97                                 | 10,19                                 | 3,09       | 0,40       | 0,24                    | 1,05                    | 12,0      |
| CH_A2OF1             | 56,56                   | 20,05                                 | 9,20                                  | 2,89       | 0,36       | 0,21                    | 1,12                    | 9,6       |
| CH_A3OF1             | 55,62                   | 19,92                                 | 8,96                                  | 2,98       | 0,34       | 0,21                    | 1,01                    | 11,0      |
| CH_B1OF1             | 56,77                   | 20,09                                 | 9,42                                  | 2,90       | 0,36       | 0,21                    | 0,93                    | 9,30      |
| CH_B2OF1             | 57,56                   | 20,46                                 | 10,21                                 | 2,96       | 0,40       | 0,25                    | 1,45                    | 6,80      |
| CH_B3OF1             | 56,99                   | 20,42                                 | 9,05                                  | 3,07       | 0,38       | 0,21                    | 1,06                    | 8,90      |
| CH_A1UF1             | 61,97                   | 21,81                                 | 11,34                                 | 3,07       | 0,41       | 0,28                    | 1,12                    | 8,70      |
| CH_A2UF1             | 55,85                   | 20,28                                 | 9,90                                  | 2,91       | 0,37       | 0,25                    | 1,19                    | 9,30      |
| CH_A3UF1             | 53,97                   | 19,60                                 | 9,65                                  | 2,89       | 0,35       | 0,24                    | 1,02                    | 12,3      |
| CH_B1UF1             | 55,81                   | 20,68                                 | 9,40                                  | 2,92       | 0,37       | 0,24                    | 1,09                    | 9,50      |
| CH_B2UF1             | 55,46                   | 20,30                                 | 9,89                                  | 2,91       | 0,37       | 0,27                    | 1,00                    | 9,90      |
| CH_B3UF1             | 55,60                   | 20,19                                 | 9,33                                  | 2,93       | 0,36       | 0,23                    | 1,14                    | 10,3      |
| Chocolate<br>Inicial | 60,15                   | 19,63                                 | 9,44                                  | 3,00       | 0,39       | 0,25                    | 1,13                    | 6,50      |

PR – Perda ao Rubro

### Difração de raios X (DRX)

As Figuras 7 e 8 apresentam os resultados das difrações de raios X da argila Brasgel PA após hidrociclonagem. Pelo difratograma da argila bentonítica, Figura 7(a), observa-se a presença do argilomineral esmectítico caracterizado pelas distâncias interplanares de 13,38 Å e 4,48 Å. A presença de quartzo é caracterizada pelas distâncias de 4,26 Å e 3,34 Å. Pela Figura 7(b), observa-se apenas a presença de quartzo, caracterizado pela distância interplanar de 3,34 Å. É perceptível que ocorre maior redução do teor de SiO<sub>2</sub> nas amostras B1, B2 e A1, resultado que confirma os dados de análises granulométricas apresentados anteriormente.

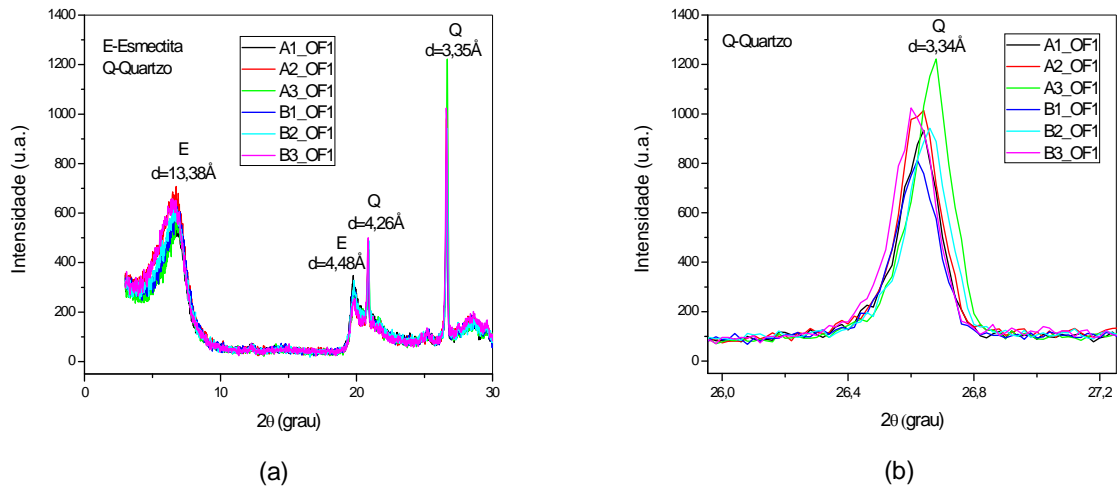


Figura 7. Resultado das difrações de raios X da argila Brasgel PA após hidrociclonagem.

Pelo difratograma da Figura 8(a), observa-se a presença do argilomineral esmectítico caracterizado pelas distâncias interplanares de 12,91 Å e 4,45 Å. A presença de quartzo é caracterizada pelas distâncias de 3,34 Å e 4,25 Å. Pela Figura 8(b), observa-se apenas a presença de quartzo pelas distancias interplanares de 3,34 Å e 3,25 Å. Observa-se novamente que as maiores intensidades do underflow são das amostras B1, B2 e A1, confirmando que estes conjuntos são os mais adequados para purificação da argila brasgel PA. Uma análise conjunta dos resultados mostra que eficiência do processo de purificação através da hidrociclonagem pode ser facilmente observada por análise granulométrica e difração de raios X sendo os conjuntos mais eficientes o B1, B2 e A1.

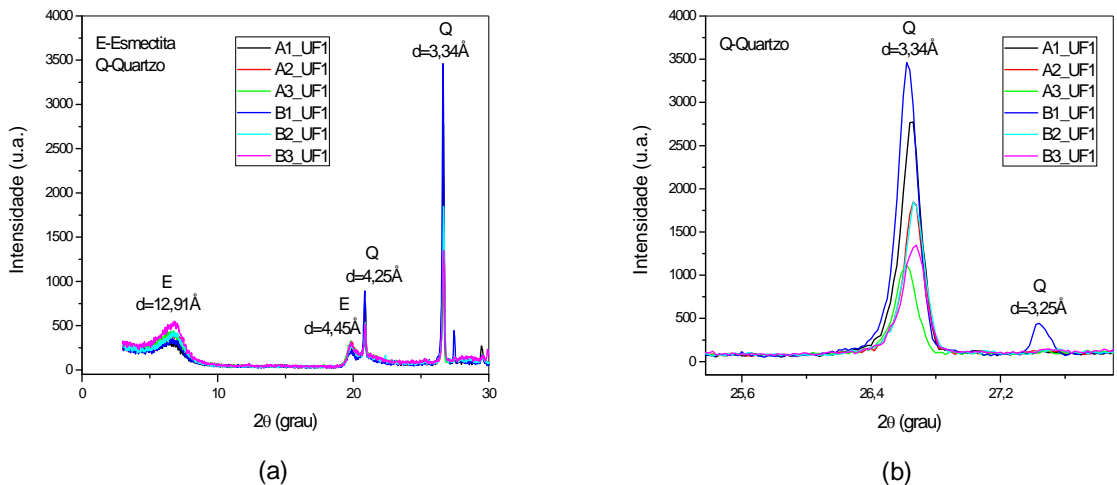


Figura 8. Resultado das difrações de raios X da argila Brasgel PA após hidrociclonagem.

As Figuras 9 e 10 mostram os resultados das difrações de raios X da argila chocolate após hidrociclonagem.

Analisando o difratograma da Figura 9(a), observa-se à presença do argilomineral esmectítico, caracterizado pelas distâncias interplanares de 17,35 Å e 4,48 Å. A presença de quartzo é caracterizada pelas distâncias de 4,24 Å e 3,34 Å. Pela Figura 9(b), observa-se apenas a presença de quartzo, caracterizado pela distância interplanar de 3,34 Å.

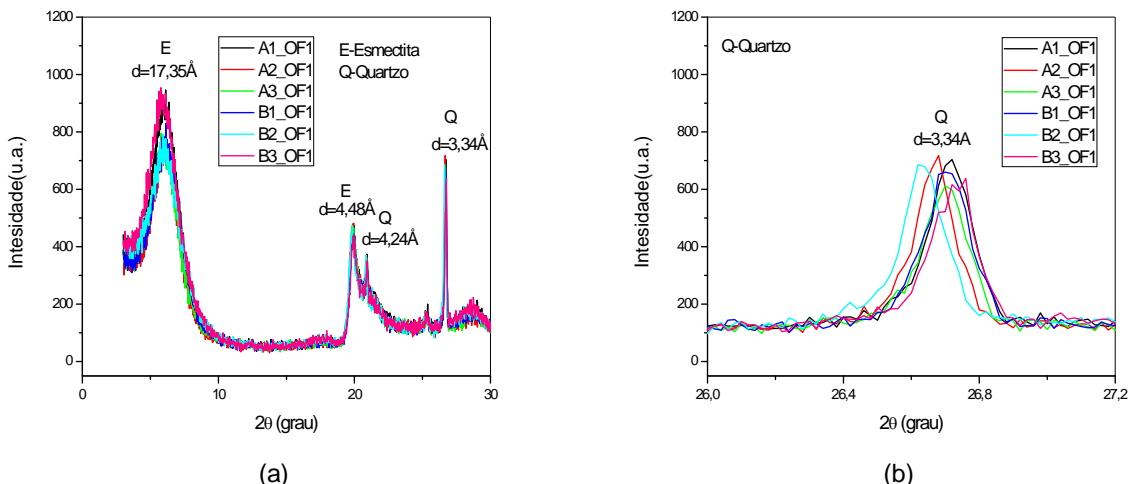


Figura 9. Resultado das difrações de raios X da argila chocolate após hidrocliclonagem.

De acordo com o difratograma da Figura 10(a), observa-se a presença do argilomineral esmectítico caracterizado pelas distâncias interplanares de 14,94 Å e 4,47 Å. A presença de quartzo é caracterizada pelas distâncias de 4,24 Å e 3,34 Å. Pela Figura 10(b), observa-se apenas a presença de quartzo pela distancia interplanar de 3,34 Å. Uma análise conjunta dos resultados mostra que não foi possível verificar através da difração de raios x a separação granulométrica da argila chocolate através do processo de hidrocliclonagem.

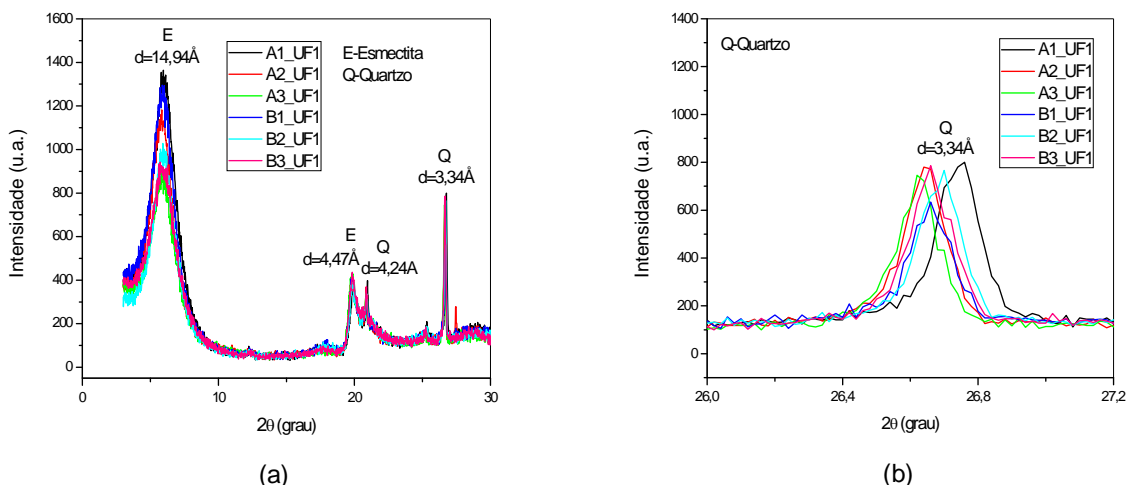


Figura 10. Resultado das difrações de raios X da argila chocolate após hidrocliclonagem.

Através dos resultados das caracterizações das amostras purificadas, pode-se concluir que as melhores configurações para o hidrociclone são A1, A2, B1 e B2, sendo estas utilizadas para prosseguir o projeto com o processo de organofiliação.

### Caracterização das argilas organofílicas obtidas

#### Difração de raios X (DRX)

As Figuras 11 e 12 apresentam os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir da argila Brasgel PA tratadas com 60% do tensoativo iônico Praepagem WB e do tensoativo não iônico Imidazolina Oleica Vegetal, respectivamente.

Na Figura 11(a), mostra-se o difratograma da argila organofílica obtida a partir da dispersão da argila Brasgel PA natural, ou seja, sem que tenha passado pelo processo de purificação. Observa-se a presença do argilomineral esmectítico caracterizado pela distância interplanar de 38,88 Å. Na Figura 11(b), observa-se os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Brasgel PA purificadas. Em todas as amostras a distância original da Brasgel PA aumentou de cerca de 12Å para cerca de 37,40Å. O

aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila.

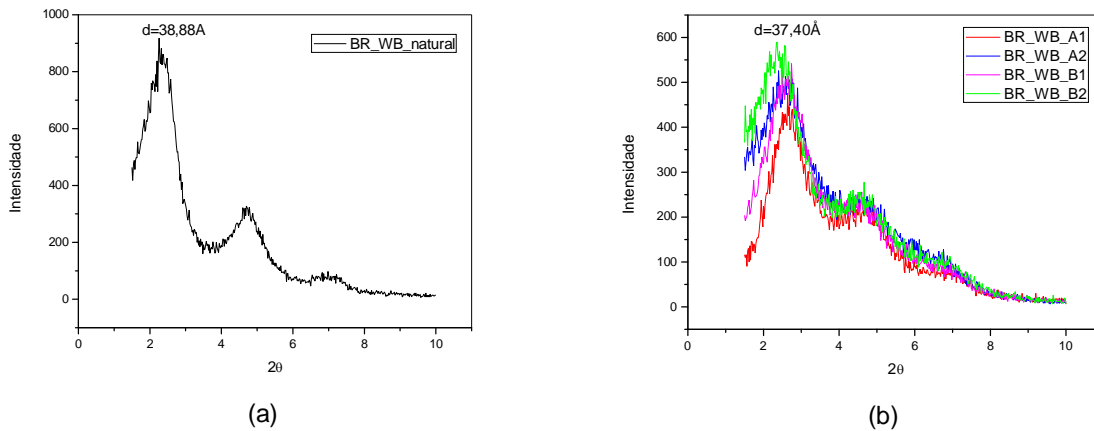


Figura 11. Resultado das difrações de raios X da argila Brasgel PA organofilizada com o tensoativo iônico Preapagem WB.

Na Figura 12(a), mostra-se o difratograma da argila organofílica obtida a partir da dispersão da argila Brasgel PA natural, observa-se a presença do argilomineral esmectítico caracterizado pela distância interplanar de  $45,73\text{\AA}$ . Na Figura 12(b), observa-se os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Brasgel PA purificadas. Em todas as amostras a distância original da Brasgel PA aumentou de cerca de  $12\text{\AA}$  para cerca de  $40,86\text{\AA}$ . O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo não iônico na fração argila.

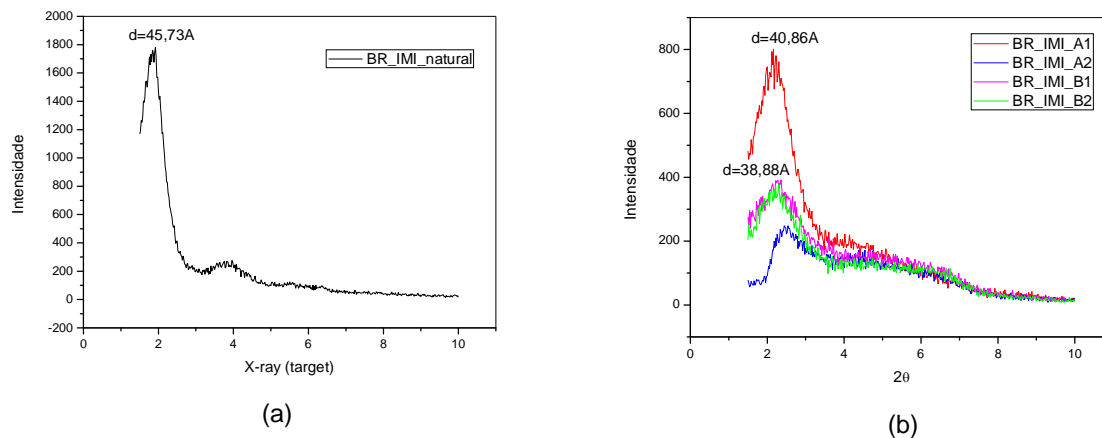


Figura 12. Resultado das difrações de raios X da argila Brasgel PA organofilizada com o tensoativo não iônico Imidazolina Oleica Vegetal.

As Figuras 13 e 14 apresentam os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate sem defloculante tratadas com 60% do tensoativo iônico Praepagem WB e do tensoativo não iônico Imidazolina Oleica Vegetal, respectivamente.

Na Figura 13(a), mostra-se o difratograma da argila organofílica obtida a partir da dispersão da argila chocolate sem defloculante natural. Observa-se a presença do argilomineral esmectítico caracterizado pela distância interplanar de  $39,41\text{\AA}$ . Na Figura 13(b), observa-se os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da chocolate sem defloculante purificadas. Em todas as amostras a distância original da argila chocolate aumentou de cerca de  $14\text{\AA}$  para cerca de  $33,44\text{\AA}$ . O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila.

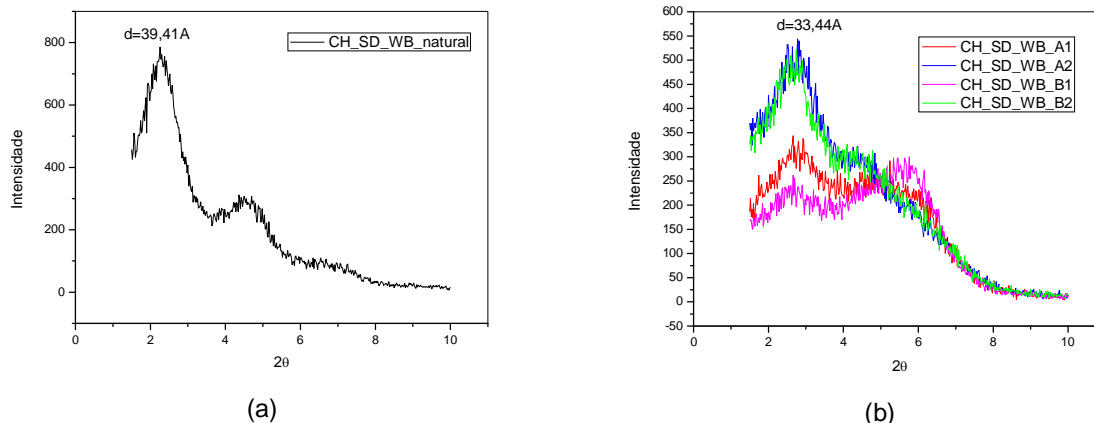


Figura 13. Resultado das difrações de raios X da argila chocolate sem defloculante organofilizada com o tensoativo iônico Preapagem WB.

Na Figura 14(a), mostra-se o difratograma da argila organofílica obtida a partir da dispersão da argila chocolate sem defloculante natural, observa-se a presença do argilomineral esmectítico caracterizado pela distância interplanar de  $36,18\text{ \AA}$ . Na Figura 14(b), observa-se os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da chocolate purificadas. Em todas as amostras a distância original da chocolate aumentou de cerca de  $14\text{ \AA}$  para cerca de  $39,94\text{ \AA}$ . O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo não iônico na fração argila.

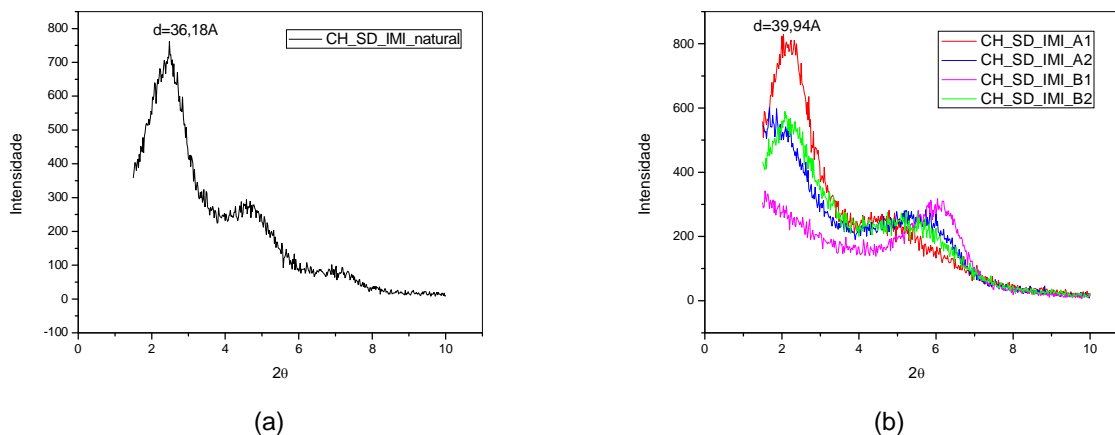


Figura 14. Resultado das difrações de raios X da argila chocolate sem defloculante organofilizada com o tensoativo não iônico Imidazolina Oleica Vegetal.

As Figuras 15 e 16 apresentam os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate com defloculante tratadas com 60% do tensoativo iônico Praepagem WB e do tensoativo não iônico Imidazolina Oleica Vegetal, respectivamente.

Na Figura 15(a), mostra-se o difratograma da argila organofílica obtida a partir da dispersão da argila chocolate com defloculante natural. Observa-se a presença do argilomineral esmectítico caracterizado pela distância interplanar de  $32,94\text{ \AA}$ . Na Figura 15(b), observa-se os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da chocolate com defloculante purificadas. Em todas as amostras a distância original da chocolate com defloculante aumentou de cerca de  $14\text{ \AA}$  para cerca de  $35,17\text{ \AA}$ . O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila.

Na Figura 16(a), mostra-se o difratograma da argila organofílica obtida a partir da dispersão da argila chocolate com defloculante natural, observa-se a presença do argilomineral esmectítico caracterizado pela distância interplanar de  $47,20\text{ \AA}$ . Na Figura 16(b), observa-se os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da chocolate com defloculante purificadas. Em todas as amostras a distância original da chocolate com defloculante aumentou de cerca de  $14\text{ \AA}$  para cerca de  $46,21\text{ \AA}$ . O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo não iônico na fração argila.

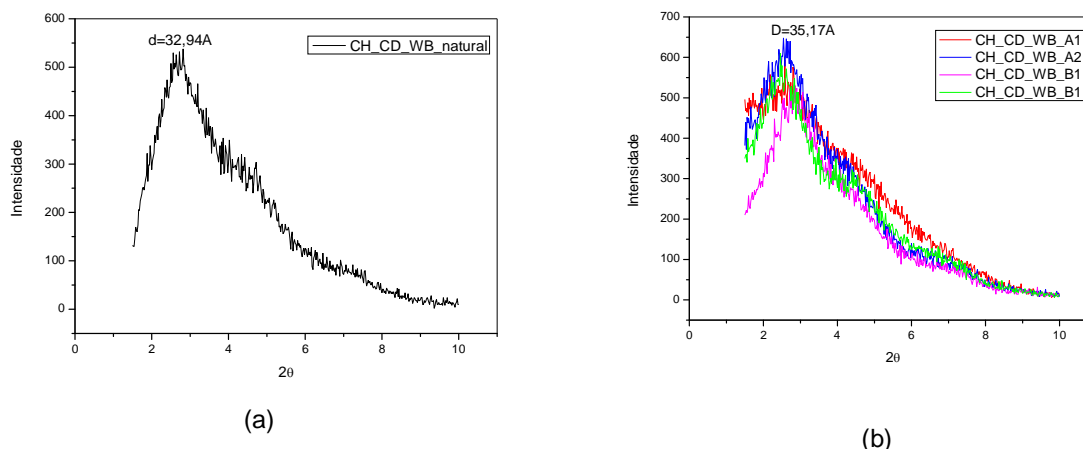


Figura 15. Resultado das difrações de raios X da argila chocolate com defloculante organofilizada com o tensoativo iônico Preapagem WB.

Uma análise conjunta de todos os resultados mostra que a obtenção de argilas organofílicas apresentou-se com êxito a intercalação das moléculas de ambos os tensoativos entre as lâminas do argilomineral, após apresentar distância basal superior a  $30,0\text{\AA}$ .

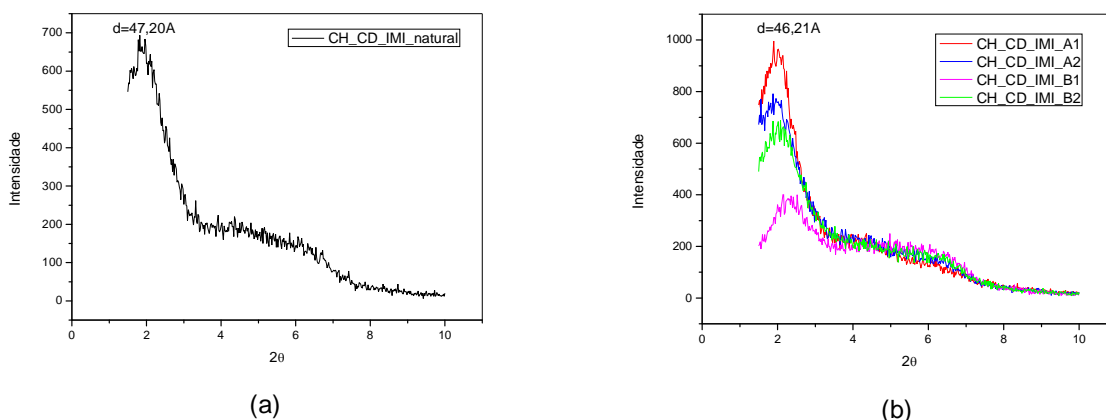


Figura 16. Resultado das difrações de raios X da argila chocolate com defloculante organofilizada com o tensoativo não iônico Imidazolina Oleica Vegetal.

### Análise termogravimétrica (TG)

Nas Tabelas 9 e 10 estão apresentados os resultados estatísticos dos termogramas das argilas organofílicas obtidas a partir da argila Brasgel PA tratadas com o tensoativo iônico Praepagem WB e com o tensoativo não iônico Imidazolina Oleica Vegetal, respectivamente, no teor de 60%.

Analisando conjuntamente as Tabelas 9 e 10, verificamos que de maneira geral que as configurações A1, A2, B1, B2, apresentam um teor de incorporação de tensoativo decrescente indicando que a configuração A1 é a mais eficiente e que a configuração B2 é a menos eficiente.

Tabela 9. Perda de Massa (%) das argilas organofilizadas com tensoativo iônico Praepagem WB.

| Amostras      | Perda de Massa (%) | (%) Tensoativo intercalado |
|---------------|--------------------|----------------------------|
| Brasgel PA    | 19,45              |                            |
| BR_WB_natural | 40,18              | 20,51                      |
| BR_WB_A1      | 39,25              | 19,81                      |
| BR_WB_A2      | 33,12              | 19,81                      |
| BR_WB_B1      | 37,57              | 18,55                      |
| BR_WB_B2      | 32,59              | 14,81                      |

Tabela 10. Perda de Massa (%) das argilas organofilizadas com tensoativo não iônico Imidazolina Oleica Vegetal.

| <i>Amostras</i> | <i>Perda de Massa (%)</i> | <i>(%)Tensoativo adsorvido</i> |
|-----------------|---------------------------|--------------------------------|
| Brasgel PA      | 19,45                     |                                |
| BR_IMI_natural  | 51,41                     | 38,57                          |
| BR_IMI_A1       | 43,82                     | 30,98                          |
| BR_IMI_A2       | 37,21                     | 24,37                          |
| BR_IMI_B1       | 37,52                     | 24,68                          |
| BR_IMI_B2       | 36,78                     | 23,94                          |

Nas Tabelas 11 e 12 estão apresentados os resultados estatísticos dos termogramas das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate sem defloculante tratadas com o tensoativo iônico Praepagem WB e com o tensoativo não iônico Imidazolina Oléica Vegetal, respectivamente, no teor de 60%.

Tabela 11. Perda de Massa (%) das argilas organofilizadas com tensoativo iônico Praepagem WB.

| <i>Amostras</i>  | <i>Perda de Massa (%)</i> | <i>(%)Tensoativo intercalado</i> |
|------------------|---------------------------|----------------------------------|
| Chocolate        | 26,00                     |                                  |
| CH_SD_WB_natural | 44,09                     | 20,11                            |
| CH_SD_WB_A1      | 31,59                     | 10,73                            |
| CH_SD_WB_A2      | 32,67                     | 11,54                            |
| CH_SD_WB_B1      | 27,61                     | 7,75                             |
| CH_SD_WB_B2      | 35,17                     | 13,42                            |

Tabela 12. Perda de Massa (%) das argilas organofilizadas com tensoativo não iônico Imidazolina Oleica Vegetal.

| <i>Amostras</i>   | <i>Perda de Massa (%)</i> | <i>(%)Tensoativo adsorvido</i> |
|-------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Chocolate         | 26,00                     |                                |
| CH_SD_IMI_natural | 49,26                     | 31,98                          |
| CH_SD_IMI_A1      | 42,21                     | 24,93                          |
| CH_SD_IMI_A2      | 34,81                     | 17,53                          |
| CH_SD_IMI_B1      | 32,00                     | 14,72                          |
| CH_SD_IMI_B2      | 38,17                     | 20,89                          |

Analisando a Tabela 11 verifica-se que configuração B2 apresenta um maior teor de incorporação de tensoativo de 5,5%, sendo este mais eficiente, e a configuração B1 apresenta um teor de 0,97% sendo a menos eficiente. Na Tabela 12, verifica-se que a configuração A1 apresenta um maior teor de incorporação de tensoativo de 16,21% sendo este mais eficiente, e a configuração B1 apresenta um teor de 6%, sendo a menos eficiente.

Analisando conjuntamente as Tabelas 11 e 12, verificamos que de maneira geral que as configurações A1 e B2 são as mais eficientes e que a configuração B1 é a menos eficiente.

Nas Tabelas 13 e 14 estão apresentados os resultados dos termogramas das argilas organofílicas obtidas a partir da argila chocolate com defloculante tratadas com o tensoativo iônico Praepagem WB e com o tensoativo não iônico Imidazolina Oléica Vegetal, respectivamente, no teor de 60%.

Analisando a Tabela 13 verifica-se que configuração A2 apresenta um maior teor de incorporação de tensoativo, sendo este mais eficiente, e a configuração A1 apresenta um menor teor sendo a menos eficiente. Na Tabela 14, verifica-se que a configuração A1 apresenta um maior teor de incorporação de tensoativo sendo este mais eficiente, e a configuração B2 apresenta um menor teor, sendo a menos eficiente.

Tabela 13. Perda de Massa (%) das argilas organofilizadas com tensoativo iônico Praepagem WB.

| <i>Amostras</i>  | <i>Perda de Massa (%)</i> | <i>(%)Tensoativo intercalado</i> |
|------------------|---------------------------|----------------------------------|
| Chocolate        | 26,00                     |                                  |
| CH_CD_WB_natural | 37,40                     | 15,09                            |
| CH_CD_WB_A1      | 32,48                     | 11,40                            |
| CH_CD_WB_A2      | 36,99                     | 14,78                            |
| CH_CD_WB_B1      | 34,88                     | 13,20                            |
| CH_CD_WB_B2      | 34,89                     | 13,21                            |

Tabela 14. Perda de Massa (%) das argilas organofilizadas com tensoativo não iônico Imidazolina Oleica Vegetal.

| <i>Amostras</i>   | <i>Perda de Massa (%)</i> | <i>(%)Tensoativo adsorvido</i> |
|-------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Chocolate         | 26,00                     |                                |
| CH_CD_IMI_natural | 37,13                     | 19,85                          |
| CH_CD_IMI_A1      | 46,67                     | 29,39                          |
| CH_CD_IMI_A2      | 42,00                     | 24,72                          |
| CH_CD_IMI_B1      | 38,03                     | 20,75                          |
| CH_CD_IMI_B2      | 40,08                     | 22,80                          |

De forma geral, a partir destes dados pode-se concluir previamente que a configuração A1 é a mais eficiente de todas por apresentar maiores teores de tensoativo adsorvido. Observamos também que em qualquer das configurações do hidrociclone utilizadas sempre conduzem a teores de tensoativo incorporado inferior da amostra natural, indicando que o processo de purificação implica na perda de finos, o que já era esperado.

### Inchamento de Foster

Nas Tabelas 15, 16 e 17, apresentam-se os resultados estatísticos dos inchamentos de Foster das argilas organofílicas purificadas obtidas a partir da argila Brasgel PA, chocolate sem defloculante e chocolate com defloculante, respectivamente, tratadas com o tensoativo iônico Praepagem WB e com o não iônico Imidazolina Oleica Vegetal, no teor de 60%, nos meios orgânicos parafina, éster e óleo diesel.

Tabela 15. Inchamento de Foster da argila organofílica Brasgel PA – WB/ Imidazolina Oleica Vegetal.

| <i>Amostra</i> | <i>Parafina</i>              |                              | <i>Éster</i>                 |                              | <i>Óleo Diesel</i>           |                              |
|----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                | <i>24h sem agitação (mL)</i> | <i>24h com agitação (mL)</i> | <i>24h sem agitação (mL)</i> | <i>24h com agitação (mL)</i> | <i>24h sem agitação (mL)</i> | <i>24h com agitação (mL)</i> |
| BR_WB_natural  | 3,5                          | 4,5                          | 9,0                          | 10,0                         | 12,0                         | 17,0                         |
| BR_WB_A1       | 3,5                          | 4,0                          | 9,0                          | 10,0                         | 8,0                          | 12,0                         |
| BR_WB_A2       | 2,5                          | 2,5                          | 6,0                          | 7,0                          | 4,0                          | 5,0                          |
| BR_WB_B1       | 3,5                          | 4,5                          | 8,5                          | 9,0                          | 7,0                          | 9,0                          |
| BR_WB_B2       | 3,0                          | 3,0                          | 7,0                          | 8,0                          | 4,0                          | 6,0                          |
| BR_IMI_natural | 5,0                          | 6,5                          | 6,0                          | 6,0                          | 5,0                          | 5,0                          |
| BR_IMI_A1      | 2,0                          | 3,0                          | 2,0                          | 3,0                          | 2,0                          | 2,0                          |
| BR_IMI_A2      | 1,5                          | 3,0                          | 2,0                          | 3,0                          | 1,5                          | 2,0                          |
| BR_IMI_B1      | 1,0                          | 2,5                          | 1,5                          | 2,0                          | 1,5                          | 2,0                          |
| BR_IMI_B2      | 1,5                          | 3,0                          | 1,5                          | 2,0                          | 1,5                          | 2,0                          |

Tabela 16. Inchamento de Foster da argila organofílica chocolate sem defloculante – WB/ Imidazolina Oleica Vegetal.

| <i>Amostra</i>    | <i>Parafina</i>              |                              | <i>Éster</i>                 |                              | <i>Óleo Diesel</i>           |                              |
|-------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
|                   | <i>24h sem agitação (mL)</i> | <i>24h com agitação (mL)</i> | <i>24h sem agitação (mL)</i> | <i>24h com agitação (mL)</i> | <i>24h sem agitação (mL)</i> | <i>24h com agitação (mL)</i> |
| CH_SD_WB_natural  | 3,5                          | 3,5                          | 10,0                         | 12,0                         | 10,0                         | 15,0                         |
| CH_SD_WB_A1       | 2,0                          | 3,0                          | 6,5                          | 7,0                          | 4,0                          | 5,0                          |
| CH_SD_WB_A2       | 3,0                          | 4,0                          | 9,0                          | 9,0                          | 5,0                          | 6,0                          |
| CH_SD_WB_B1       | 2,0                          | 2,0                          | 5,0                          | 6,0                          | 3,0                          | 4,0                          |
| CH_SD_WB_B2       | 3,0                          | 3,0                          | 8,0                          | 8,0                          | 5,0                          | 7,0                          |
| CH_SD_IMI_natural | 4,0                          | 4,0                          | 5,0                          | 8,0                          | 5,0                          | 7,0                          |
| CH_SD_IMI_A1      | 2,5                          | 3,0                          | 2,5                          | 5,0                          | 2,0                          | 3,0                          |
| CH_SD_IMI_A2      | 2,0                          | 2,5                          | 2,0                          | 3,0                          | 2,0                          | 2,5                          |
| CH_SD_IMI_B1      | 2,0                          | 3,0                          | 2,0                          | 2,0                          | 2,0                          | 2,0                          |
| CH_SD_IMI_B2      | 2,5                          | 3,0                          | 2,0                          | 2,0                          | 3,0                          | 3,0                          |

Analisando as Tabelas 15, 16 e 17, verificou-se que os resultados mostram que algumas amostras se apresentaram sem inchamento ou baixo inchamento tanto com agitação quanto sem agitação, havendo, dessa forma, pouca afinidade química entre os tensoativos e a parafina. Para o meio dispersante éster e óleo diesel, as amostras apresentaram baixo inchamento ou alto inchamento, tanto com agitação quanto



sem agitação, havendo uma melhor afinidade química entre os tensoativos destes meios orgânicos do que a parafina.

Analisando de forma geral os dois conjuntos, verificou-se que o tensoativo Praepagem WB possui melhor afinidade com o éster, posteriormente com o diesel e por último com a parafina, como mostraram os resultados de inchamento de Foster. Além disso, verifica-se que o tensoativo Praepagem WB é melhor do que a Imidazolina Oleica Vegetal.

Tabela 17. Inchamento de Foster da argila organofílica chocolate com defloculante – WB/ Imidazolina Oleica Vegetal.

| Amostra           | Parafina              |                       | Éster                 |                       | Óleo Diesel           |                       |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                   | 24h sem agitação (mL) | 24h com agitação (mL) | 24h sem agitação (mL) | 24h com agitação (mL) | 24h sem agitação (mL) | 24h com agitação (mL) |
| CH_CD_WB_natural  | 3,0                   | 3,0                   | 8,0                   | 9,0                   | 5,0                   | 7,0                   |
| CH_CD_WB_A1       | 1,5                   | 2,0                   | 6,0                   | 6,0                   | 3,0                   | 5,0                   |
| CH_CD_WB_A2       | 2,5                   | 2,5                   | 9,0                   | 10,0                  | 5,0                   | 7,0                   |
| CH_CD_WB_B1       | 3,0                   | 3,0                   | 11,0                  | 11,0                  | 5,0                   | 8,0                   |
| CH_CD_WB_B2       | 2,0                   | 2,5                   | 7,0                   | 7,0                   | 4,0                   | 5,0                   |
| CH_CD_IMI_natural | 2,0                   | 2,0                   | 3,0                   | 3,5                   | 3,0                   | 3,0                   |
| CH_CD_IMI_A1      | 2,5                   | 3,0                   | 4,0                   | 4,5                   | 2,0                   | 3,0                   |
| CH_CD_IMI_A2      | 2,5                   | 2,5                   | 3,0                   | 4,0                   | 2,5                   | 2,5                   |
| CH_CD_IMI_B1      | 2,0                   | 2,0                   | 3,0                   | 4,5                   | 2,5                   | 2,5                   |
| CH_CD_IMI_B2      | 1,5                   | 1,5                   | 3,0                   | 4,0                   | 2,0                   | 2,0                   |

#### Viscosidades das dispersões argilosas em meio orgânico

Na Tabela 18 e 19, apresentam-se os resultados de viscosidade aparente e plástica das dispersões obtidas com suas respectivas configurações no hidrociclone e com os tensoativos Praepagem WB e Imidazolina Oleica Vegetal, respectivamente.

Tabela 18. Resultados de viscosidades das argilas estudadas preparadas com o tensoativo Praepagem WB.

| Amostra       | Quant. Da argila (g) | Parafina |        | Éster   |        | Óleo Diesel |        |
|---------------|----------------------|----------|--------|---------|--------|-------------|--------|
|               |                      | VA (cP)  | VP(cP) | VA (cP) | VP(cP) | VA (cP)     | VP(cP) |
| BR_WB_natural | 2,4                  | 6,0      | 5,0    | 14,5    | 11,0   | 8,3         | 7,5    |
|               | 6,0                  | 10,0     | 7,0    | 23,5    | 16,0   | 8,5         | 7,0    |
|               | 9,6                  | 13,0     | 9,0    | 30,0    | 15,0   | 9,3         | 7,0    |
|               | 13,2                 | 24,5     | 10,0   | 36,5    | 21,0   | 12,0        | 8,0    |
| BR_WB_A1      | 2,4                  | 5,5      | 4,0    | 11,5    | 10,0   | 6,5         | 7,0    |
|               | 6,0                  | 7,0      | 5,0    | 16,5    | 12,0   | 7,0         | 7,0    |
|               | 9,6                  | 9,0      | 6,0    | 21,5    | 15,0   | 9,0         | 7,0    |
|               | 13,2                 | 17,0     | 8,0    | 22,5    | 15,0   | 12,0        | 8,0    |
| BR_WB_A2      | 2,4                  | 4,0      | 4,0    | 15,3    | 13,0   | 6,3         | 5,5    |
|               | 6,0                  | 5,8      | 4,5    | 16,3    | 13,5   | 7,3         | 6,5    |
|               | 9,6                  | 8,8      | 6,0    | 18,8    | 13,0   | 8,5         | 7,5    |
|               | 13,2                 | 9,3      | 5,0    | 21,0    | 15,0   | 10,8        | 7,5    |
| BR_WB_B1      | 2,4                  | 4,0      | 3,0    | 12,5    | 11,0   | 6,5         | 7,0    |
|               | 6,0                  | 5,5      | 4,0    | 15,5    | 11,0   | 6,8         | 6,5    |
|               | 9,6                  | 8,0      | 6,0    | 38,8    | 27,5   | 8,5         | 7,0    |
|               | 13,2                 | 11,0     | 6,0    | 62,0    | 50,0   | 11,0        | 8,0    |
| BR_WB_B2      | 2,4                  | 4,0      | 4,0    | 11,5    | 10,5   | 5,5         | 5,0    |
|               | 6,0                  | 5,5      | 4,0    | 15,0    | 12,0   | 6,3         | 5,5    |
|               | 9,6                  | 8,0      | 5,0    | 20,0    | 15,0   | 7,5         | 6,5    |
|               | 13,2                 | 11,0     | 6,0    | 28,0    | 20,0   | 11,0        | 8,0    |

Pode-se observar que apenas a Brasgel PA natural organofilizada com o tensoativo iônico Praepagem WB nos quatro teores normalizados, conduziu a resultados adequados frente a normatização da Petrobras para o meio parafina. Para o meio orgânico éster todos os foram satisfatório frente a normatização da Petrobras. Já para o óleo diesel, obteve-se resultados satisfatórios apenas nos teores de 2,4g e 6,0g apenas para a Brasgel PA natural organofilizada com o tensoativo iônico Praepagem WB (PETROBRAS, 1997A).

No que se refere as amostras de argilas purificadas para o tensoativo iônico Praepagem WB, apenas a configuração A1, na quantidade referente a 13,2g, apresentou resultados adequados frente a normatização da Petrobras (PETROBRAS, 1997A).

No que se refere aos resultados obtidos com o tensoativo Imidazolina Oleica Vegetal, nenhum dos resultados foi satisfatório frente a normatização da Petrobras, exceto o éster nos teores de 2,4g e 6,0g (PETROBRAS, 1997A).

Tabela 19. Resultados de viscosidades das argilas estudadas preparadas com Imidazolina Oleica Vegetal.

| Amostra        | Quant. da argila (g) | Parafina |        | Éster   |        | Óleo Diesel |        |
|----------------|----------------------|----------|--------|---------|--------|-------------|--------|
|                |                      | VA (cP)  | VP(cP) | VA (cP) | VP(cP) | VA (cP)     | VP(cP) |
| BR_IMI_natural | 2,4                  | 3,5      | 3,0    | 8,5     | 8,0    | 5,5         | 6,0    |
|                | 6,0                  | 4,5      | 3,0    | 8,5     | 7,5    | 7,0         | 6,0    |
|                | 9,6                  | 6,0      | 5,0    | 11,3    | 10,5   | 7,5         | 7,0    |
|                | 13,2                 | 7,5      | 6,0    | 11,3    | 9,5    | 9,5         | 8,0    |
| BR_IMI_A1      | 2,4                  | 3,8      | 4,5    | 8,5     | 8,0    | 5,5         | 6,0    |
|                | 6,0                  | 4,0      | 4,0    | 8,8     | 8,0    | 6,0         | 6,0    |
|                | 9,6                  | 5,0      | 4,0    | 11,5    | 10,5   | 6,5         | 6,0    |
|                | 13,2                 | 6,5      | 5,0    | 12,8    | 10,5   | 7,0         | 6,0    |
| BR_IMI_A2      | 2,4                  | 4,0      | 5,0    | 8,3     | 8,5    | 5,5         | 5,5    |
|                | 6,0                  | 4,5      | 4,0    | 8,5     | 9,0    | 6,0         | 6,0    |
|                | 9,6                  | 5,0      | 5,0    | 8,8     | 8,5    | 6,5         | 6,0    |
|                | 13,2                 | 5,5      | 5,0    | 11,0    | 11,0   | 7,5         | 7,0    |
| BR_IMI_B1      | 2,4                  | 4,0      | 4,0    | 8,3     | 8,5    | 5,0         | 5,5    |
|                | 6,0                  | 5,5      | 4,0    | 10,0    | 10,0   | 5,8         | 6,0    |
|                | 9,6                  | 8,0      | 5,0    | 10,3    | 10,0   | 6,0         | 6,0    |
|                | 13,2                 | 11,0     | 6,0    | 10,5    | 10,5   | 6,5         | 6,5    |
| BR_IMI_B2      | 2,4                  | 4,0      | 5,0    | 7,5     | 8,0    | 5,3         | 5,0    |
|                | 6,0                  | 4,0      | 4,5    | 8,0     | 8,0    | 6,0         | 6,0    |
|                | 9,6                  | 4,0      | 4,0    | 8,5     | 8,0    | 6,5         | 6,0    |
|                | 13,2                 | 4,5      | 4,0    | 10,0    | 9,5    | 8,0         | 8,0    |

Na Tabela 20 e 21, apresentam-se os resultados de viscosidade aparente e plástica das dispersões obtidas com suas respectivas configurações no hidrociclone e com os tensoativos Praepagem WB e Imidazolina Oleica Vegetal, respectivamente.

Tabela 20. Resultados de viscosidades das argilas estudadas preparadas com o tensoativo Praepagem WB.

| Amostra          | Quant. da argila (g) | Éster   |        |
|------------------|----------------------|---------|--------|
|                  |                      | VA (cP) | VP(cP) |
| CH_SD_WB_natural | 2,4                  | 8,5     | 7,0    |
|                  | 6,0                  | 16,3    | 11,5   |
|                  | 9,6                  | 24,5    | 18,0   |
|                  | 13,2                 | 32,0    | 20,0   |
| CH_SD_WB_A1      | 2,4                  | 9,0     | 8,0    |
|                  | 6,0                  | 11,5    | 9,0    |
|                  | 9,6                  | 12,0    | 8,0    |
|                  | 13,2                 | 18,5    | 12,0   |
| CH_SD_WB_A2      | 2,4                  | 10,0    | 9,0    |
|                  | 6,0                  | 12,0    | 9,0    |
|                  | 9,6                  | 16,5    | 12,0   |
|                  | 13,2                 | 21,0    | 17,0   |
| CH_SD_WB_B1      | 2,4                  | 8,0     | 8,0    |
|                  | 6,0                  | 8,0     | 7,5    |
|                  | 9,6                  | 10,5    | 9,0    |
|                  | 13,2                 | 12,5    | 9,0    |
| CH_SD_WB_B2      | 2,4                  | 7,5     | 6,5    |
|                  | 6,0                  | 13,0    | 10,0   |
|                  | 9,6                  | 16,0    | 10,0   |
|                  | 13,2                 | 17,5    | 10,0   |

Tabela 21. Resultados de viscosidades das argilas estudadas preparadas com Imidazolina Oleica Vegetal.

| Amostra           | Quant. da argila (g) | Éster   |        |
|-------------------|----------------------|---------|--------|
|                   |                      | VA (cP) | VP(cP) |
| CH_SD_IMI_natural | 2,4                  | 5,0     | 5,0    |
|                   | 6,0                  | 6,0     | 5,5    |
|                   | 9,6                  | 6,5     | 5,5    |
|                   | 13,2                 | 7,25    | 6,0    |
| CH_SD_IMI_A1      | 2,4                  | 4,5     | 4,5    |
|                   | 6,0                  | 5,5     | 5,0    |
|                   | 9,6                  | 6,5     | 6,0    |
|                   | 13,2                 | 7,0     | 6,0    |
| CH_SD_IMI_A2      | 2,4                  | 4,75    | 5,0    |
|                   | 6,0                  | 5,5     | 5,5    |
|                   | 9,6                  | 6,75    | 6,0    |
|                   | 13,2                 | 7,25    | 6,0    |
| CH_SD_IMI_B1      | 2,4                  | 5,0     | 5,5    |
|                   | 6,0                  | 6,0     | 6,5    |
|                   | 9,6                  | 7,0     | 7,0    |
|                   | 13,2                 | 7,5     | 7,0    |
| CH_SD_IMI_B2      | 2,4                  | 4,75    | 5,5    |
|                   | 6,0                  | 5,5     | 5,0    |
|                   | 9,6                  | 6,5     | 6,0    |
|                   | 13,2                 | 7,0     | 6,0    |

Pode-se observar que para o meio orgânico éster todos os foram satisfatório frente a normatização da Petrobras para o tensoativo iônico Praepagem WB (PETROBRAS, 1997A).

No que se refere aos resultados obtidos com o tensoativo Imidazolina Oleica Vegetal, nenhum dos resultados foi satisfatório frente a normatização da Petrobras (PETROBRAS, 1997A).

Uma análise conjunta dos resultados mostram que apenas o meio orgânico éster para as argilas organofilizadas com o tensoativo iônico Praepagem WB nos quatro teores normatizados, conduziu a resultados adequados frente a normatização da Petrobras (PETROBRAS, 1997A).

## CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos nesta pesquisa, concluiu-se que:

- os ensaios de caracterização por difração a laser, EDX, DRX, ATD e ATG evidenciaram que a amostra constituída por argilominalar do grupo da esmectita, com a presença de minerais acessórios, principalmente na forma de quartzo, podendo ser denominada de bentonita;
- o processo de hidrociclonagem controlado por difração a laser, EDX e DRX evidenciou a eficiência do hidrociclone, sendo as melhores configurações A1, A2, B1 e B2, com supremacia da configuração A1;
- o processo de hidrociclonagem evidenciou a retirada dos acessórios e uma indesejável perda de finos;
- as argilas esmectíticas purificadas apresentam uma pós organofilização uma incorporação dos tensoativos utilizados sempre inferiores ao da argila natural, porém com a vantagem de terem uma menor quantidade de minerais acessórios;
- a melhor incorporação das amostras beneficiadas foi a obtida com amostras da configuração de hidrociclonagem A1.
- o inchamento de Foster no meio orgânico em parafina, éster e óleo diesel, evidenciou a maior afinidade com as argilas organofilizadas com o tensoativo Praepagem WB;
- os ensaios reológicos evidenciaram a supremacia da configuração A1 sobre as demais;
- as argilas organofilizadas com o tensoativo Praepagem WB e uso da bentonita no estado natural conduziram a uma reologia de acordo com as normas da Petrobras, enquanto que no conjunto A1, somente foram obtidos resultados adequados para quantidades mais elevadas de argilas (13,2g). Para as demais configurações todos os resultados foram insatisfatórios;
- apenas o meio orgânico éster para as argilas organofilizadas com o tensoativo iônico Praepagem WB nos quatro teores normatizados, conduziu a resultados adequados frente a normatização da Petrobras;

- os dados reológicos obtidos com a organofilização das amostras com o tensoativo Imidazolina Oleica vegetal foram insatisfatórios frente as normas da Petrobras (PETROBRAS, 1997A).

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, OXITENO e FINEP pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

CAENN, R., CHILLINGAR, G. V., **Drilling fluids: state of the art**, Journal of Petroleum Science and Engineering 14, pg. 221 e 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/UFMG, 2007.

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 bentoníticas sódicas**, CD ROM dos Anais do 15º Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais, Natal, RN, 2002.

FERREIRA, H. S., **Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo**, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Novembro de 2005.

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

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.

GOMES, C. F., **Argilas: o que são e para que servem**, 1 Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 160, 1988.

LAGALY, G., **Characterization of clays by organic compounds**, Clay Miner, Vol. 16, pg. 1 – 21, 1981.

LEE, J. F., MORTLAND, M. M.; CHIOU, C. T.; BOYD, S. A., Chemical Society Faraday Trans. 1, 2953, 1985.

PERMIEN, T., LAGALY, G., **Colloid Polym, Scie.** 272, 1306, 1990.

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.

SOUZA SANTOS, P., **Tecnologia de argilas**, Ed. Edgard Blücher, Vol 1 e Vol 3, São Paulo, 1992.

SVAROVSKY, L. **Solid – liquid separation**, London: Butterworths, 2 ed., pg. 568, 2000.

VALENZUELA DÍAZ, F. R., SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. - **A Importância das argilas industriais brasileiras**, Química Industrial, 42, pg. 33-37, 1992.

VALENZUELA DÍAZ, F. R., **Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas**, Tese apresentada a Escola Politécnica de São Paulo, 1994.