

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

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE CURA NA REOLOGIA DOS NOVOS
DEPÓSITOS DE ARGILAS BENTONITICAS DA PARAIBA**

ITALLO CAMPOS GONÇALVES DE MORAIS

Campina Grande – PB

2018

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

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE CURA NA REOLOGIA DOS NOVOS
DEPÓSITOS DE ARGILAS BENTONITICAS DA PARAIBA**

ITALLO CAMPOS GONÇALVES DE MORAIS

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito à
obtenção do título de **Mestre em Ciência e
Engenharia de Materiais.**

Orientador: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves
Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB
2018

M827i **Morais, Itallo Campos Gonçalves de.**
 Influência das condições de cura na reologia dos novos depósitos de argilas bentoníticas da Paraíba / Itallo Campos Gonçalves de Moraes. – Campina Grande, 2018.
 55 f. : il. color.

 Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro Ciências de Tecnologia, 2018.
 "Orientação: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves".
 Referências.

 1. Argilas Bentoníticas - Reologia. 2. Reologia – Argilas Bentoníticas – Tempo de Cura. 3. Fluidos de Perfuração. 4. Capacidade de troca Cátions. I. Neves, Gelmires de Araújo. II. Título.

CDU 532.135:679.861(813.3)(043)

ITALLO CAMPOS GONÇALVES DE MORAIS

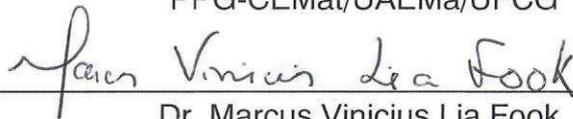
**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE CURA NA REOLOGIA DOS NOVOS
DEPÓSITOS DE ARGILAS BENTÔNITICAS DA PARAIBA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

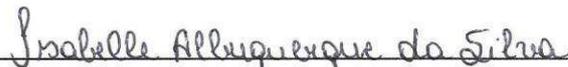
Aprovado em: 21/08/2018



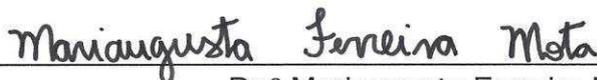
Dr. Gelmires de Araújo Neves
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Marcus Vinicius Lia Fook
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.ª Isabelle Albuquerque da Silva
Examinadora Externa
UAEMA/PNPD/CAPES/UFCG



Dr.ª Mariaugusta Ferreira Mota
Examinadora Externa
UAEMA/PNPD/CAPES/UFCG

VITAE DO CANDIDATO
Química Industrial pela UFPB (2015)

Resumo

Novos depósitos de argilas bentoníticas foram descobertos nos municípios de Olivados e Cubati no estado da Paraíba, melhorando a questão da escassez das argilas de qualidade superior. Estudos evidenciam que as propriedades reológicas de argilas bentoníticas dependem de variáveis como: teor de umidade e tempo de cura, por atuarem diretamente a capacidade de troca de cátions de bentonitas aditivadas com carbonato de sódio. Sendo assim, este trabalho objetiva estudar a influência destas variáveis na reologia das dispersões dos novos depósitos de argilas bentoníticas da Paraíba, aplicadas em fluidos de perfuração aquosos. As argilas foram beneficiadas por hidrociclonagem, em seguida caracterizadas física, química e mineralogicamente por meio da difração de raios X, composição química por fluorescência raios X, análise granulométrica por difração a laser, análise térmica diferencial e termogravimétrica, capacidade de troca de cátions e área específica. Após caracterização, as argilas naturais foram transformadas em monocatiônicas, por meio de carbonato de sódio, variando o teor de umidade de 25%, 35%, 45%, 50% e 60% e tempos de cura de 7, 15, 30 e 45 dias, armazenadas em câmeras plásticas fechadas, para realização subsequente do estudo reológico e de filtração. As propriedades reológicas e de filtração foram determinadas por meio de viscosidade aparente, viscosidade plástica e volume de filtrado. Os resultados evidenciaram que os melhores resultados das propriedades reológicas foram para o teor de umidade 60% e tempo de cura de 15 dias. Também foi observado que após 15 dias de cura das argilas, houve diminuição nas propriedades reológicas das argilas estudadas.

Palavra chave: Argilas bentoníticas. Umidade. Tempo de cura. Capacidade de troca de cátions. Fluidos de perfuração

Abstract

New sections of bentonite clays were found in the municipalities of Olivedos and Cubatins in the state of Paraíba, in a matter of shortage of better quality clays. Studies have shown the rheological properties of bentonite clays are influenced by variables such as: moisture content and curing time, because they directly influence the cation exchange capacity of bentonites added with sodium carbonate. Thus, this objective study studies the influence of curing time and the resistance index on the dispersion of the new blocks of bentonite clays of Paraíba, the applications in aqueous drilling fluids. As clays were benefited by hydrocyclone, were characterized as physical, chemical and mineralogical by X-ray variation, analyzed by fluorescence analysis, analyzed by means of laser granulometric analysis, with thermal and thermogravimetric analysis, exchange capacity images and area. Objective After characterization, as natural clays were transformed into monolayers by means of sodium carbonate, varying the moisture content of 25%, 35%, 45%, 50% and 60% and curing times of 7, 15, 30 and 45 days, stored in closed plastic machines, for further evaluation of the rheological and filtration study. As rheological and filtration properties were determined by apparent viscosity, plastic viscosity and filtrate volume. The results obtained show that the results of the properties were 60% and the cure time was 15 days. It was also observed that after 15 days of cure of the clays, there was a substructure in the rheological properties of the clays studied.

Key words: Bentonite clays. Moisture. Curing time. Cation exchange capacity. Drilling fluids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura das lamelas de uma esmectita dioctaédrica (Oliveira, 2012).....	11
Figura 2 - Fluxograma de metodologia de estudo	22
Figura 3 - DRX para a AM1	29
Figura 4 - DRX para a AM2.....	30
Figura 5 - DRX para AM3	30
Figura 6 - DTA e TG da amostra AM1	31
Figura 7 - DTA e TG da amostra AM2.....	32
Figura 8 - DTA e TG da amostra AM3.....	32
Figura 9 - Distribuição granulométrica da amostra AM1	33
Figura 10 - Distribuição granulométrica da amostra AM2	34
Figura 11 Distribuição granulométrica da amostra AM3.....	34
Figura 12 - CTC da AM1 aditivada	36
Figura 13 - CTC da AM2 aditivada	37
Figura 14 - CTC da AM3 aditivada.....	37
Figura 15 - VA da AM1 aditivado.....	38
Figura 16 - VA da AM2 aditivada.....	39
Figura 17 - VA da AM3 aditivada.....	40
Figura 18 - VP da AM1 aditivado.....	41
Figura 19 - VP da AM2 aditivada.....	41
Figura 20 - VP da AM3 aditivada.....	42
Figura 21 - VF da AM1 aditivado.....	43
Figura 22 - VF da AM2 aditivada.....	43
Figura 23 - VF da AM3 aditivada.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Norma EP-1EP-00011-A, Petrobrás.....	27
Tabela 2 - Composições químicas da amostra.	28
Tabela 3 - Distribuição granulométrica por difração a laser das amostras em estudo	35
Tabela 4 - VA, VP, VF e CTC da AM1, AM2 e AM3 antes do processo de aditivação.	35

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1	Argilas Bentoníticas	11
2.2	Capacidade de troca de cátions.....	13
2.3	Aditivação das argilas, umidade e tempo de cura de argilas bentoníticas ..	15
2.4	Estado da arte.....	17
3	MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1	Materiais	22
3.2	Metodologia	22
3.3	Caracterização das amostras	23
3.3.1	Difração de raios X (DRX)	23
3.3.2	Análise química por fluorescência de raios X (EDX)	23
3.3.3	Análise granulométrica por difração a laser (AG)	23
3.3.4	Análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA e TG).....	24
3.3.5	Capacidade de troca de cátions (CTC).....	24
3.3.6	Aditivação e tempo de cura das amostras.....	25
3.3.7	Preparo das dispersões das amostras	26
3.4	Ensaio de viscosificante para fluidos base água na exploração e produção de petróleo.....	27
3.4.1	Preparação dos fluidos base água	27
3.4.2	Normatização dos fluidos base água.....	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1	Caracterização das amostras	28
5	CONCLUSÃO	46
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	47
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48

1 INTRODUÇÃO

Argilas bentoníticas são formadas pela desvitrificação e subsequente alteração química de material vítreo, oriundo da decomposição de rochas vulcânicas, em condição ácidas, depositadas em lagos ou rios de baixa turbulência, cujo principal argilomineral de sua composição é a montmorilonita. Essas argilas são formadas por lamelas compostas por uma folha octaédrica de alumina (Al_2O_3) entre duas folhas tetraédricas de sílica (SiO_2), ligadas entre si por átomos de oxigênio (Barbosa *et al.*, 2012; Gama *et al.*, 2017).

Devido à extração desordenada das argilas bentoníticas no município de Boa Vista, localizado no estado da Paraíba, Brasil, as argilas de melhores composições mineralógicas estão se exaurindo (Pereira *et al.*, 2014; Marques *et al.*, 2015). No entanto, recentemente foram descobertos novos jazimentos de argilas bentoníticas nos municípios de Cubati, Pedra Lavrada e Sossego, do estado da Paraíba, que podem representar uma alternativa tecnológica à futura escassez das argilas bentoníticas de Boa Vista (Menezes *et al.*, 2009). Porém, as variedades comercializadas atualmente apresentam um elevado grau de contaminação por minerais acessórios como: quartzo, feldspato, gipsita, albita, calcita, piritita, carbonatos de sódio e outros, que por vez, comprometem suas aplicações tecnológicas, modificando-se suas propriedades (Silva *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2018).

As propriedades físico-químicas dos argilominerais estão intimamente associadas aos fenômenos de superfície e carga superficial. Dentre esses fenômenos tem-se a capacidade de troca de cátions; caráter anfótero e acidez superficial. Nas cargas resultantes das substituições isomórficas, o desequilíbrio da dissociação de grupos OH^- atraem, especialmente, “cátions trocáveis” de diferentes cargas e tamanhos, sendo adsorvidos nos argilominerais, modificando assim o comportamento a nível tecnológico e industrial (Menezes *et al.*, 2008; Menezes *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2013).

A maior parte das aplicações industriais e acadêmicas de argilas são feitas usando-se bentonitas sódicas. As bentonitas brasileiras, cálcicas, podem passar por um processo de ativação usando carbonato de sódio (barrilha) para a troca dos cátions interlamelares de Ca^{2+} por Na^+ hidrata-se mais que o Ca^{2+} . Além disso, a

distância interlamelar nas bentonitas é maior quando as lamelas têm suas cargas compensadas pelo íon sódio, de menor valência, permitindo a penetração de uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas. Isso explica porque a capacidade de expansão da bentonita sódica é muito maior do que a do tipo cálcica (Petrobras, 2011).

O armazenamento e/ou a qualidade da aditivação depende da umidade da argila e da dosagem do sódio no processo de aditivação, onde o teor de umidade da argila deve ser considerado e controlado (Ferreira *et al.*, 2013; Liang *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2017). Esse armazenamento pode apresentar maior ou menor grau de estabilidade em suas propriedades reológicas com o tempo, devido as suas características floculadas-gel serem susceptíveis ao efeito do armazenamento (Silva *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2012). Fatores como tempo de cura, fração argilosa e diferentes processos industriais de aditivação também podem ser capazes de modificar as propriedades reológicas das argilas (Silva *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2018), sendo extremamente necessário para a indústria da área conhecer qual tempo de cura e teor de umidade ótimos para o processo.

Estudos mostraram que os resultados de reologia de dispersões de novas ocorrência do estado da Paraíba, Brasil, satisfazem os requisitos estabelecidos por normas da área (Petrobras, 2011A; Menezes *et al.*, 2009; Tonnesen *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2013). Dessa maneira, se faz necessário uma análise completa da argila e de suas propriedades, para assim, obter os requisitos necessários para o beneficiamento mais adequado, obtendo-se produtos com propriedades finais desejadas nas aplicações industriais (Menezes *et al.*, 2010; Pereira *et al.*, 2014).

Esse trabalho tem como objetivo analisar a influência da variação de umidade e tempo de cura nas trocas catiônicas de argilas bentoníticas para fluidos de perfuração aquosos. Verificando assim, um tempo de cura ideal para processamento industrial.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ARGILAS BENTONÍTIAS

Esmectita é o nome dado a um grupo de alumino-silicatos que inclui: montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, beidelita e volconsoíta. Elas são constituídas por um ou mais argilominerais esmectíticos com a presença de minerais acessórios como quartzo, cristobalita, mica e feldspato, além de outros argilominerías (Araújo *et al.*, 2006; Ferreira *et al.*, 2008).

Com o advento de uma nomenclatura tecnológica, as esmectíticas foram chamadas de bentonitas. Esse termo bentonita, foi primeiramente utilizado para designar um material de alta plasticidade e que apresentava características de aumentar varias vezes o seu volume quando em contato com água e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações baixas, próximo a 2%, tendo sido encontrado próximo a Fort Benton, no estado de Wyoming (EUA). Este material pode ser formado por processos de alteração de rochas piroclásticas e/ou vulcaniclásticas em processos de sedimentação, formadas de material detrítico rico em esmectita (Ferreira *et al.*, 2008; Christidis e Huff, 2009).

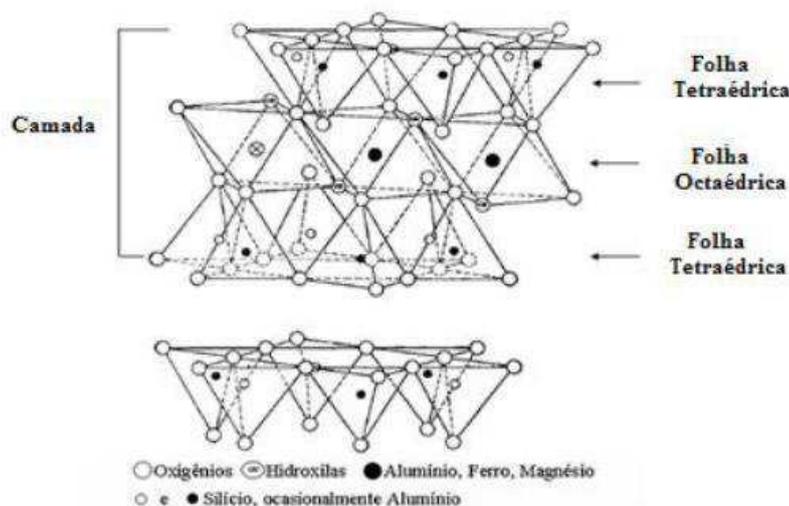


Figura 1- Representação esquemática da estrutura das lamelas de uma esmectita dioctaédrica (Oliveira, 2012)

Pode-se observar que para esse tipo de estrutura, as folhas de tetraedros e folhas octaédrica encontram-se adjacentes, enquanto os átomos de oxigênio localizam-se em posições opostas, levando a uma fraca ligação entre as camadas. Também é observado, um forte potencial repulsivo na superfície das camadas, que resulta no inchamento da argila (Tonnesen *et al.*, 2012). Quando as camadas individuais de esmectita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, que são então separadas umas das outras. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. A espessura da camada de água interlamelar varia com a natureza do cátion adsorvido e da quantidade de água disponível. Se o cátion é o sódio, o inchamento pode progredir desde 9,8 Å, quando a argila é exposta ao ar, a um máximo de 40,0 Å, quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido (Silva e Ferreira, 2008).

Quaisquer que sejam os cátions, as camadas estarão desequilibradas eletricamente com uma deficiência de aproximadamente 0,66 cargas positiva por célula unitária. Essa deficiência é equilibrada principalmente por cátions hidratados fixados reversivelmente entre as camadas, podendo assim ser trocados por outros cátions como Ca^{2+} , Mg^{2+} e/ou Na^+ (Ferreira *et al.*, 2008; Lopes *et al.*, 2011; Martins *et al.*, 2007; Anderson *et al.*, 2010).

Quando o cátion é o Na^+ , a argila é considerada homocatiônica tendo uma capacidade de inchar em contato com água. Quando há presença de vários cátions trocáveis a argila é dita como policatiônica, não apresentando características para inchamento em contato com água (Martins *et al.*, 2007).

As bentonitas são argilas bastante utilizadas na indústria por apresentar propriedades como, granulometrias muito finas, elevada carga superficial, alta capacidade de troca de cátions contendo cerca de 80 a 150 meq/100g, sendo superior aos demais argilominerais que geralmente não ultrapassa 40 meq/100g, elevada área específica propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas, inchamento quando em presença de água e resistência à temperatura e a solventes. Por essas e outras características reológicas especiais, são usadas como lama de soldagem e produção de petróleo (Ferreira *et al.*, 2008; Paz *et al.*, 2011).

Atualmente, o mercado de bentonita está muito concentrado nos EUA, sendo considerado o maior produtor de bentonitas do mundo, e o Brasil figura entre

os dez principais produtores mundiais, explorando depósitos relativamente pequenos, sendo que os mais importantes estão localizados no Nordeste. Segundo um levantamento dos últimos dados divulgados pelo Departamento Nacional de Produção Mineral referente a 2014, a produção de bentonita in natura no Brasil foi de 34,9 Mt, com as seguintes participações estaduais: Paraná com 45,6% do total, São Paulo 24,5%, Paraíba 21,8% e Bahia 8,1%. A produção mundial de bentonita em 2014, foi estimado em 12,2 Mt. Logo o cenário da produção nacional e mundial se manteve estável em comparação a 2013, com a presença de um leve acréscimo de 1,6% em relação ao ano anterior (Mineral, 2015).

As argilas bentoníticas estão incluídas na classe dos minerais de maior interesse industrial, pois possuem um vasto campo de aplicação. As principais utilizações de dispersões de bentonitas são: (a) componente de fluidos utilizados para perfuração de poços de petróleo e de água; (b) aglomerante de areias de moldagem usadas em fundição; (c) materiais de vedação em engenharia civil, (d) pelletização de minério de ferro; (e) descoramento de óleos e clarificação de bebidas; (f) impermeabilizante de solos; (g) absorvente sanitário para animais de estimação; (h) na indústria farmacêutica e de cosmético; (i) agente plastificante para produtos cerâmicos; (j) composição de cimento, (k) em cargas de borrachas, tintas, vernizes, adesivos (em materiais asfálticos e látex), (l) como cargas e (m) purificação de águas; (n) produção de argilas organofílicas; (o) engenharia de nanopartículas; entre outros (Paiva *et al.*, 2008; Ferreira *et al.*, 2008; Menezes *et al.*, 2009a; Paz *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2013).

Desta maneira, as argilas bentoníticas apresentam um elevado número de usos industrial, sendo um material extremamente versátil e de perfil adequado para obtenção de produtos com bastante valor agregado. Isso devido às propriedades citadas anteriormente aliadas às suas características estruturais (Ferreira *et al.*, 2008).

2.2 CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS

O conjunto de cargas negativas nas argilas dá-se o nome de CTA (capacidade de troca de ânions), e das cargas positivas CTC (capacidade de troca de cátions). Em razão do maior número de cargas negativas do que positivas nas argilas, a adsorção é principalmente de cátions. No entanto, há alguns sítios com

cargas positivas que podem atrair ânions (principalmente nos óxidos de ferro e alumínio) (Neto *et al.*, 2014).

A célula unitária da montmorilonita tem carga elétrica negativa devido a elevada substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} e do Si^{4+} pelo Al^{3+} . O cátion M^+ que balanceia a carga negativa é chamado cátion trocável, sendo mantidos em torno das arestas laterais das partículas nos planos basais, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions. A CTC é expressa em miliequivalentes do cátion por 100g de argila. O cátion M^+ ocupa o espaço interplanar das camadas 2:1 e pode estar anidro ou hidratado (Coelho e Santos, 2007; Lucena *et al.*, 2015).

As esmectitas caracterizam-se por apresentarem, dentro de sua estrutura cristalográfica, o alumínio substituído parcial ou totalmente por íons, principalmente Mg^{2+} ou Fe^{3+} (Tonnesen *et al.*, 2012). As superfícies dos argilominerais são caracterizadas pela presença de sítios ativos, estes pontos podem ser descritos com base na sua localização (aresta vs superfície), arranjo geométrico dos átomos na superfície, composição química e acessibilidade (Santos, 1988). Estudos relatam que a capacidade de troca de cátions difere pela morfologia e tamanho de partículas com proporção devido a área superficial específica da borda (Delavernhe *et al.*, 2018).

Os sítios ativos são formados devido a dois fenômenos que ocorrem nas esmectitas: as substituições isomórficas e as interações das arestas. A substituição isomórfica ocorre da seguinte forma: átomos de Si^{4+} são substituídos por átomos de Al^{3+} na folha tetraédrica e na folha octaédrica átomos de Al^{3+} são substituídos por Mg^{2+} (e ou Fe^{2+} ou Fe^{3+}), produzindo déficit de cargas positivas na superfície do argilomineral. Uma vez que esses átomos possuem raios atômicos com tamanhos similares, essas substituições não causam elevada distorção na estrutura das folhas. Estas cargas superficiais são equilibradas por cátions adsorvidos, que geralmente são alcalinos e alcalinos terrosos que se fixam eletrostaticamente sobre a superfície e entre as camadas das partículas do argilomineral. As interações nas arestas são oriundas dos processos de protonação ou desprotonação, fato que faz com que as valências situadas nos átomos estejam parcialmente saturadas ou não, e tenham tendências a adsorver compostos orgânicos ou inorgânicos. Em consequência, boa parte das trocas iônicas e do comportamento coloidal dos argilominerais é decorrência do comportamento das arestas (Neto *et al.*, 2014; Liang *et al.*, 2016).

As propriedades físico-químicas dos argilominerais estão intimamente associadas aos fenômenos de superfície e carga superficial. Dentre esses fenômenos tem-se a capacidade de troca de cátions; caráter anfótero e acidez superficial. Nas cargas resultantes das substituições isomórficas, o desequilíbrio da dissociação de grupos OH^- atraem, especialmente, “cátions trocáveis” de diferentes cargas e tamanhos, sendo adsorvidos nos argilominerais, modificando assim o comportamento a nível tecnológico e industrial. Outra propriedade muito importante é o caráter anfótero, ou seja, os sítios ativos situados nas arestas mudam sua carga em função da variação do pH. Com o aumento ou a diminuição do pH haverá uma adsorção ou uma dessorção, respectivamente, alterando as cargas das arestas, tanto em magnitude quanto em sinal (Menezes *et al.*, 2009a; Neto *et al.*, 2014).

2.3 ADITIVAÇÃO DAS ARGILAS, UMIDADE E TEMPO DE CURA DE ARGILAS BENTONICAS

Argilas na forma cálcica e policatiônica com predominância de alcalino terrosos conduzem a resultados reológicos insatisfatórios, porém, uma melhor condição no estado de defloculação ocorre quando se realiza a substituição dos cátions presentes pelo íon Na^+ e outros semelhantes, comprovando que essas propriedades são diretamente afetadas pelo tipo de cátion interlamelar presente (Elkhalifah *et al.*, 2013; El-Mahllawy *et al.*, 2013).

As bentonitas brasileiras, cálcicas, podem passar por um processo de *aditivção* usando carbonato de sódio (barrilha) para a troca dos cátions interlamelares de Ca^{2+} por Na^+ . Esse processo de troca iônica foi desenvolvido e patentado na Alemanha, em 1933, pela empresa Erbsloh & Co e é atualmente utilizado pelos países que não dispõem de bentonita sódica natural.

O íon Na^+ hidrata-se mais que o Ca^{2+} , além disso, à distância interlamelar nas bentonitas é maior quando as lamelas têm suas cargas compensadas pelo íon sódio, de menor valência, permitindo a penetração de uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas e que a adição de carbonato de sódio melhora a viscosidade e a tixotropia. Isso explica porque a capacidade de expansão da bentonita sódica é muito maior do que a do tipo cálcica (Teixeira-Neto, 2009; Skalle *et al.*, 2011; Slim Boussen *et al.*, 2015).

O processo de ativação das bentonitas cálcicas brutas inclui as seguintes etapas: desintegração/moagem, adição de 2,5 a 3,0% em peso de barrilha, homogeneização, laminação ou extrudagem (essa etapa é feita com a umidade da mistura em torno de 34% e tem a finalidade de promover maior contato da barrilha com a montmorilonita), cura e secagem em temperatura ambiente por um período entre 48 e 180 h (até a mistura atingir um nível de umidade em torno de 12%), moagem, classificação e ensacamento (Texeira Neto, 2009).

A aditivação é geralmente classificada em três categorias: com umidade da bentonita menor que 22,5% que é considerada aditivação a seco; com umidade igual de 22,5%, que representa a umidade do ponto de vazão a lama; com umidade maior que a umidade de fluxo ponto de lama. Em aplicações industriais, a ativação é principalmente realizada com umidade da bentonita de 35% a 45%, o que permite amassar e ao mesmo tempo retém a umidade mínima evitando custos industriais extras com secagem (Texeira Neto, 2009).

O armazenamento pode apresentar maior ou menor grau de estabilidade em suas propriedades reológicas com o tempo, devido as suas características floculadas-gel serem susceptíveis ao efeito do armazenamento (Silva *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2017). A viscosidade e a tensão de cisalhamento aumentam com o aumento do tempo de armazenamento devido a relação com hidratação da bentonita na água (Choo, K. e Bai, K., 2015; Liang *et al.*, 2016). Embora não haja comportamento tixotrópico durante a hidratação de bentonitas, o comportamento foi observado com a conclusão da hidratação da bentonita, nomeadamente após a construção da estrutura contínua do gel (Choo, K. e Bai, K., 2015). Como a concentração de bentonita é um fator importante que pode afetar o tempo necessário para que uma estrutura contínua de gel atinja a força máxima, os fragmentos da rede quebradas sob cisalhamento precisam de tempo para serem ligados novamente em uma rede tridimensional (Luckham e Rossi, 1999).

Desta forma, é necessário um estudo aprofundado para uma maior compreensão sobre o comportamento do tempo de cura e teor de umidade após a aditivação de argilas bentoníticas, onde os estudos já presentes divergem entre fatores químicos, como alterações da carga elétrica da argila com oxidação de compostos inorgânicos, e biológicos, como a oxidação de matéria orgânica. Além destes mecanismos químicos e biológicos, mecanismos físicos são citados como sendo também responsáveis pela melhora das propriedades tecnológicas de argilas

durante o envelhecimento, como o aumento da umidade quando as argilas estão em repouso no momento da aditivação.

2.4 ESTADO DA ARTE

A seguir serão apresentados estudos que, de alguma forma, baseiam o tema em questão, porém, observa-se uma escassez em pesquisas que envolvam o assunto como um todo, mostrando a sua necessidade de investigação.

Eberl (1980) estudou a seletividade e a fixação de cátions pelos argilominerais do tipo 2:1 e concluiu que esses fatores dependerão da energia livre da troca de cátions pela força do campo aniônico, que está relacionada com o raio iônico e a quantidade água interlamelar.

Valenzuela Díaz et al. (1986) estudaram argilas bentoníticas do Estado da Paraíba visando corrigir suas viscosidades plásticas e verificaram que as condições de cura possuem influência significativa nas propriedades reológicas.

Volzone e Garrido (1991), estudaram o efeito de algumas características físico-químicas e mineralógicas de bentonitas argentinas aditivadas com o Na_2CO_3 e observaram que os fatores que devem ser mais considerados foram a composição mineralógica, a percentagem de partículas e a relação Na/Ca, onde as propriedades reológicas (tensão de cisalhamento inicial, viscosidade aparente, elasticidade e força gel) devem ser verificadas. Eles concluíram que a composição mineralógica, a percentagem de partículas <0.5 mg e a relação Na/Ca da matéria-prima são os principais fatores a serem considerados no tratamento com Na_2CO_3 de bentonitas. As propriedades reológicas não aumentam com a ativação do Na: CO_3 nas bentonitas cujo principal componente mineralógico possui boa cristalinidade. Quando a bentonita possui baixo grau cristalino, a ativação melhora notavelmente as propriedades reológicas.

Campos (2007), ao realizar um estudo de composições de argilas disponíveis no município de Boa Vista, PB, visando potencializar a utilização das argilas de qualidade inferior em fluidos de perfuração de poços de petróleo, constatou que além de ser possível a obtenção de fluidos resistentes à ação de agentes de degradação, as composições das argilas poderão trazer inúmeros benefícios aos mineradores e indústria beneficiadora das argilas de Boa Vista, como também ao setor do petróleo, visto a possibilidade do uso das argilas de qualidade

inferior, disponíveis em maior quantidade nas jazidas, em fluidos de perfuração de poços de petróleo.

Teixeira Neto e Teixeira Neto (2009), estudaram a modificação química de argilas para a obtenção de novos produtos com valor agregado. Foi observado que a modificação química das argilas é possível devido as suas capacidades de troca iônicas e absorção, o que permite o ajuste das propriedades físico-químicas das superfícies de suas camadas, possibilitando o uso das argilas para produzir muitos novos materiais.

Karagüzel et al., (2010) estudaram o comportamento reológico de fluidos de perfuração de base água sob influência da adição de óxido de magnésio (MgO). Para isso, foi utilizado duas amostras de bentonitas provenientes de Çanbensan Bentonite Company of Çankırı, na Turquia, onde essa bentonitas passaram por um processo de ativação utilizando carbonato de sódio (Na_2CO_3) e também o aditivo (MgO) e suas misturas. Foram preparadas dispersões de acordo com as normas da API, e em seguida foi feito o ensaio de viscosidade, do índice de inchamento, da perda de filtração e de medições eletrocínética. Foi observado que a combinação de Na_2CO_3 e de MgO produziu um melhoramento significativo nas propriedades dos fluidos produzidos. Além da sua aplicabilidade na perfuração de poços, as amostras obtidas durante o estudo podem ser utilizadas como espessante ou modificador de viscosidade na indústria de tintas, devido à sua viscosidade e as características de inchamento.

Karagüzel *et al.* (2010), estudaram a ativação de bentonitas através do Na_2CO_3 e do aditivo mais controverso, o MgO e suas misturas para utilização em fluidos de perfuração e observou que as misturas influenciaram nas viscosidades, inchamentos e volumes de filtrado, podendo assim serem aplicadas tanto em fluidos de perfuração como modificador de viscosidade na indústria de tintas.

Leite *et al.* (2011) estudou que um dos grandes problemas associados com o uso de argilas bentonitas são as impurezas intrínsecas e por minerais acessórios (impurezas não argilosas) como: quartzo, feldspato, gipsita, albita, halita, calcita, pirita, carbonatos de sódio e outros. Elevados teores de contaminação influenciam as propriedades tecnológicas dessas esmectitas.

Hussin et al. (2011) realizaram uma revisão bibliográfica sobre técnicas de modificação química e física em argilas relacionando com seus efeitos sobre a estrutura, superfície química e capacidade de adsorção e concluiu que a literatura é

deficiente nesses estudos, havendo assim a necessidade de um estudo sistemático mais detalhado sobre a superfície química, concentrando-se principalmente nos processos de adsorção.

Amorim et al., (2011) avaliaram o comportamento de diferentes amostras de lubrificantes biodegradáveis no coeficiente de aderência diferencial de fluidos de perfuração aquosos. Foram estudadas dezoito formulações de fluidos contendo bentonita sódica, proveniente do estado da Paraíba, dois aditivos poliméricos com funções diferentes, sendo um deles um agente de viscosidade (P1) e o outro, um redutor de filtrado (P2), e quatro tipos de lubrificantes, denominadas Lub1, Lub2, Lub3, e Lub4, em diferentes concentrações. Para tanto, foram avaliadas as propriedades reológicas das dispersões, o volume de filtrado, a espessura do reboco, o coeficiente de lubricidade e o coeficiente de aderência diferencial. Os resultados mostraram as propriedades reológicas melhoraram com a adição aditivos poliméricos, e que o volume de filtrado diminuiu significativamente. Observaram também, que a presença de lubrificantes biodegradáveis reduziu o coeficiente de lubricidade dos fluidos, bem como a seu coeficiente de aderência diferencial, e que o aumento da concentração de lubrificante não representou nenhuma melhoria significativa no coeficiente de lubricidade.

Shiroma (2012), estudou o comportamento reológico de suspensões de bentonita para diferentes concentrações de sal (NaCl) e do espessante carboximetilcelulose (CMC), relacionando medidas padrões (viscosidades aparente e plástica) no Viscosímetro Fann 35A, que geralmente são consideradas na avaliação de fluidos de perfuração, com medidas específicas de comportamento reológico através da análise de curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação, obtidas em um reômetro. Os ensaios indicam que a adição de NaCl em soluções de CMC diminui os valores de tensão de cisalhamento para uma mesma taxa de deformação aplicada.

Abdou e AL-SABAGH (2013), estudaram o comportamento reológico de dispersões preparadas a partir da bentonita natural e com nanopartícula de bentonita com tamanho variando de 4-9 nm. Para tanto, a bentonita natural e as nanopartículas de bentonita foram caracterizadas por ensaio de análise química de fluorescência de raios X, difração de raios X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de transmissão, Além do estudo das propriedades reológicas, através da viscosidade plástica, viscosidade aparente, limite de escoamento, volume

de filtrado e resistência do gel. Observou-se que as propriedades reológicas das suspensões preparadas foram substancialmente afetadas por uma variação de tamanho de grãos de argila bentonítica, e que com a diminuição do tamanho do grão de bentonita para o nano escala, os resultados não se adequaram com as especificações do padrão da API.

Boylu *et al.* (2013), estudou as variações das características das bentoníticas com alguns parâmetros de processo e tempo de envelhecimento, a fim de modelar e otimizar as especificações de produtos aditivados para lama de perfuração e aplicação de linear da argila geossintética usando RSM. Os resultados mostraram que a bentonita sódica aditivada com soda depende do tempo de envelhecimento para cada umidade de bentonita. Também foi observado que as mudanças na umidade da bentonita afetam consideravelmente as características de envelhecimento, verificando que a qualidade da aditivação dependerá da umidade da argila e da dosagem do sódio no processo de aditivação, onde a umidade da argila deverá ser considerada e controlada, bem como os efeitos da concentração e do pH nas propriedades reológicas de suspensões de bentonitas a longo prazo necessitarão de uma maior taxa de cisalhamento nessas suspensões, uma vez que, com o aumento do tempo, há uma maior força de coesão entre as partículas.

Liang *et al.* (2016) em seus estudos observou o envelhecimento e armazenamento/condicionamento adequado de argilas bentoníticas como também verificaram a reversibilidade das reações de troca de cátions com consequente perda de propriedades frente aos mais diversos aspectos, fornecendo dados sobre a vida útil ou validade dos produtos industriais.

Silva *et al.* (2017) estudaram o efeito do armazenamento de argilas bentoníticas nas suas propriedades reológicas onde os resultados mostraram que as condições de armazenamento, umidade e tamanho de partículas das amostras trouxeram melhoras nas suas propriedades reológicas no decorrer dos anos, indicando a não reversibilidade da reação de troca de cátions, o que é importante na sua validade após fabricação.

Diante da literatura pesquisada pode-se tomar como pontos de interesse a utilização de novos depósitos de argilas, uma vez que os jazimentos de Boa Vista, PB, representam mais de 80% da produção nacional, estão se exaurindo. A diversidade e as propriedades das argilas são analisadas com o propósito de aperfeiçoar o leque de aplicações sendo consequência de características

específicas desses materiais. Além disso, se faz importante estudar alternativas de preparação e melhorias nas propriedades dos materiais obtidos através da comparação de diferentes matérias primas. Além de ser necessário entender, de forma mais aprofundada, a influência do tempo de repouso das argilas após a aditivação e sua reversibilidade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para esse estudo foram selecionadas argilas bentoníticas dos municípios de Olivedos (AM1) e Cubatí (AM2 e AM3). As amostras em estudo pertencem aos novos jazimentos da Paraíba, Brasil.

O aditivo utilizado foi o carbonato de sódio PA (Na_2CO_3), pureza de 99,5% - Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda., Diadema, SP, utilizado para o processo de aditivação.

3.2 METODOLOGIA

As etapas de execução desta pesquisa estão contidas na Figura 2.

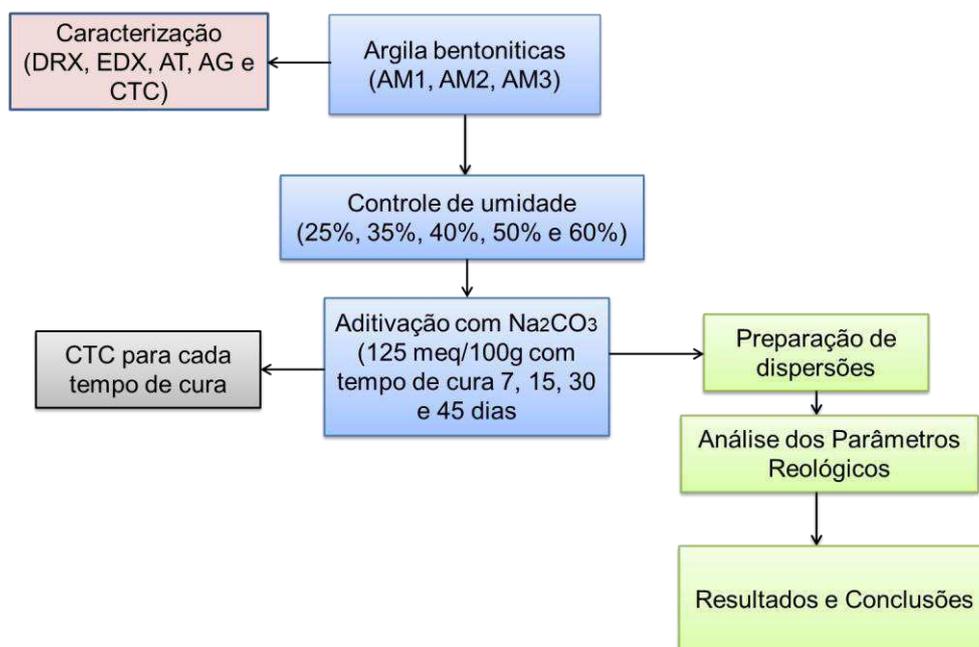


Figura 2 - Fluxograma de metodologia de estudo

O trabalho experimental foi realizado nos Laboratórios de Tecnologia dos Matérias e Caracterização dos Materiais da Unidade Acadêmicas de Engenharia de Materiais, UFCG.

As argilas AM1, AM2 e AM3 foram purificadas pelo método de hidrociclonagem. O hidrociclone utilizado foi o modelo RWK 42L fabricado pela Netzsch AWK, Alemanha, possuindo capacidade de separação de partículas com diâmetro de 2 a 5 μ m. Para esse ensaio foi realizado com uma configuração de quatro milímetro (4mm) para o Ápex e cinco milímetros (5mm) para o Vórtex, com uma pressão interna do sistema de quatro atmosfera, utilizando um volume de 30L de água destilada para uma massa 1,368Kg de argila. Após o processo de purificação as amostras foram caracterizadas pelos métodos descritos a seguir.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

As amostras foram passadas em peneira ABNT n° 200 (0,074mm) e acondicionadas em porta amostra de Al para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi a K α do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de 2°/min e passo de 0,02°; na faixa de 5° a 40°. O etileno glicol foi utilizado para confirmação das argilas do grupo da esmectita.

3.3.2 Análise química por fluorescência de raios X (EDX)

As amostras foram passadas em peneira ABNT n° 200 (0,074mm) e submetidas à análise química pela espectroscopia por fluorescência de raios X que é uma técnica utilizada para determinar, a composição química dos materiais, fornecendo os percentuais de óxidos presentes e também os valores de perda ao fogo. O espectrômetro de fluorescência de raios X determina semi quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra, através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes emitidos em equipamento EDX 720 da Shimadzu.

3.3.3 Análise granulométrica por difração a laser (AG)

A análise granulométrica por difração de laser usa o método de dispersão de

partículas em fase líquida em conjunto com um processo de medida óptico através de difração de laser. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas. Para realização desta caracterização, serão utilizadas 5g de argila obtida em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm) para 8,9 mL de hexametáfosfato de sódio e dispersas em 250 mL de água destilada em um agitador Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000 rpm por 10 min, em seguida estas dispersões foram colocadas em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingirem a concentração ideal que é de 170 unidades de difração/área de incidência.

O aparelho Cilas opera por via seca e por via úmida (DL), e foi adquirido no início da década de 90 e trata-se de um equipamento simplificado que processa os dados segundo o algoritmo de Fraunhofer, onde os resultados obtidos são na forma de curvas granulométricas simples e acumuladas na faixa de 0,04 a 500µm.

3.3.4 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA e TG)

A análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) é útil em processos de produção cerâmica para indicar as faixas de temperaturas onde ocorrem as perdas de massas e as temperaturas em que ocorrem transformações endotérmicas e exotérmicas. As curvas térmicas serão obtidas através de um sistema de Análises Térmicas Modelo RB-3000 da BP Engenharia Indústria e Comércio, com razão de aquecimento 12,5 °C/min. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000°C e o padrão utilizado na DTA foi o óxido de alumínio (Al₂O₃) calcinado, em atmosfera de ar.

3.3.5 Capacidade de troca de cátions (CTC)

As CTC das amostras foram determinadas através do método de adsorção de azul de metileno, descrito por Ferreira *et al.*, (1972).

Os resultados de CTC foram apresentados em meq/100g de argila seca e os de AE em m²/g. Essa técnica é bastante utilizada para determinação da CTC e da superfície específica para argilas por ser rápida, simples, de baixo custo e apresentar boa reprodutibilidade. É baseada na rápida adsorção dos cátions de azul de metileno em materiais com superfície negativa quando em solução aquosa. O

mecanismo de troca neste caso é irreversível e desacelera à medida que os sítios de troca vão sendo preenchidos pelos novos cátions e o ensaio é realizado de acordo com as seguintes etapas:

1. Preparação da solução de azul de metileno de 0,01N de concentração;
2. Preparação de uma dispersão de 0,5 g de argila (peneira ABNT nº 325) com 300mL de água deionizada sob agitação mecânica.
3. Ajuste do pH utilizando uma solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) a 1N tornando-o alcalino e, logo após, com uma solução de ácido clorídrico (HCl) a 1N, para deixa-lo ácido.
4. Após estabelecido o pH, a suspensão é mantida em agitação e são adicionados 2 mL da solução de azul de metileno (0,01N) em intervalos de 5 min.
5. Antes de cada adição com azul de metileno, uma pequena alíquota da mistura é retirada e disposta sobre um papel-filtro, onde se encontra o registro do volume de solução de azul de metileno gasto (mL) correspondente.
6. O procedimento é repetido até que se observe a formação de uma auréola azul caracterizando que o ponto final (ponto de viragem) foi atingido.
7. A capacidade de troca de cátions é então calculada com base no volume da solução de azul de metileno utilizada até o ponto final e na massa da argila utilizada.

Para calcular a CTC das argilas determinadas pelo método de azul de metileno, de acordo com Ferreira et al. (1972) deve-se utilizar a seguinte fórmula:

$$\text{CTC} = V * C * 100/\text{massa da amostra seca}$$

Onde: V= volume total (mL) e C = concentração (N) de azul de metileno.

3.3.6 Aditivção e tempo de cura das amostras

Para as umidades as amostras foram colocadas em temperatura ambiente e retiradas alíquotas diárias para análise de umidade relativa, sendo a forma de secagem de melhor controle de acordo com Menezes *et al.*, (2010). Onde as variações de umidade de 25%, 35%, 45%, 50% e 60% foram aditivadas em tempos diferentes devido o tempo de secagem para cada amostra serem diferentes. Em seguida aditivadas com o Na_2CO_3 em pó (proporção de 125 meq/100g de argila

seca) levando-se em consideração a umidade, sendo calculados o equivalente grama e o milequivalente grama do carbonato envolvido, tomando por base a CTC (parâmetro para aditivção) da amostra original (policatiônica). Através da massa da amostra que foi utilizada, foi calculada a massa de carbonato de sódio necessária para aditivar à argila (Menezes *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2017).

Na aditivção as argilas foram submetidas a intervalos de tempo de 7, 15, 30 e 45 dias de cura armazenadas em câmeras plásticas fechadas para realização do estudo reológico e de filtração.

3.3.7 Preparo das dispersões das amostras

As dispersões de bentonitas, policatiônicas e monocationicas, foram preparadas com a concentração especificada na norma Petrobrás (EP-1EP-00011-A, 2011A) sendo de 24,3g/500 ml de água deionizada, com concentração de 4,863%, em seguida foram homogeneizadas por agitador Marconi 500 W com aproximadamente 150000 rpm por 20 min, logo após permanecerem em repouso por 24h. Os parâmetros reológicos, viscosidades aparente (VA) e plástica (VP), foram medidas por meio de viscosímetro Fann 35A segundo as Equações A e B, em mPa.s(CP):

$$VA = 300 \frac{\theta}{N} \quad (A)$$

onde, VA é a viscosidade aparente dada em mPa.s, N é a velocidade de rotação em 600 rpm do viscosímetro Fann e θ é a deflexão medida no viscosímetro a esta velocidade.

$$VP = 300 \frac{\theta_2 - \theta_1}{N_2 - N_1} \quad (B)$$

onde, VP é a viscosidade plástica dada em mPa.s, θ_2 e N_2 com leitura a 600 rpm e θ_1 e N_1 com leitura a 300 rpm. O volume de filtrado (VF) foi determinado através de ensaio realizado em filtro prensa, no qual foi inserida a dispersão e

recolhido o filtrado durante o período de 30 min após a aplicação de uma pressão de 690 ± 35 kPa (100 ± 5 psi).

3.4 ENSAIO DE VISCOSIFICANTE PARA FLUIDOS BASE ÁGUA NA EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

3.4.1 Preparação dos fluidos base água

Foram colocados 24,3 g (equivalente seca) de amostra para 500 mL de água destilada (4,86%) no copo do misturador onde a suspensão foi agitada por 20min, após esse tempo a suspensão ficaram em repouso por 24h em recipiente fechado e temperatura ambiente. A suspensão foi agitada por 5min e transferida para o recipiente do viscosímetro Fann modelo 35A para determinação das deflexões em 600 rpm e 300 rpm. As propriedades reológicas determinadas foram: viscosidade aparente (VA) e viscosidade plástica (VP). O volume de filtrado (VF) foi determinado em filtro prensa da marca Fann com papel de filtro tipo Whatman nº 50.

3.4.2 Normatização dos fluidos base água

Os fluidos base água seguiram as normatizações estabelecidas pela Petrobrás (EP-1EP-00011-A, 2011A), apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Norma EP-1EP-00011-A, Petrobrás.

Características	Bentonita	
	Mínimo	Máximo
$VA (cP) = L600/2$	15,0	-
$VP (cP) = L600 - L300$	4,0	-
$VF (ml)$	-	18,0

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na Tabela 2, estão contidos os resultados de composição química das amostras estudadas nesta pesquisa.

Tabela 2 - Composições químicas da amostra.

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO(%)	TiO ₂ (%)	Outros (%)	PR(%)
AM1	54,52	21,31	2,55	9,75	0,73	0,92	0,51	9,70
AM2	48,20	23,04	3,09	8,25	1,39	1,00	0,97	14,14
AM3	48,89	22,26	3,08	12,79	0,48	0,97	2,34	9,19

Analisando os resultados da Tabelas 2, verificou-se que as amostras apresentaram elevados teores de SiO₂, sendo maior para a AM1 (54,52%) e menor para a AM2 (48,20%) característicos das folhas tetraédricas como também a sílica livre. Os teores de Al₂O₃ variam de 23,04% para a AM2 até 21,21% para a AM1, definindo a alumina presente nas camadas octaédricas e minerais acessórios. Segundo Gaidzinski *et al.*, (2009); Gaidzinski *et al.*, (2011); Perreira *et al.*, (2014); Gonçalves *et al.*, (2017), baixo teor de sílica (SiO₂) e alto teor de alumina (Al₂O₃) são indicativos do alto teor de minerais de argila presente. Para o teor de Fe₂O₃ observou-se que as amostras apresentaram teores superiores 8%, para a amostra AM1, AM2 e AM3 típicos das argilas do município de Boa Vista – PB (Silva *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2013; Ferreira, *et al.*, 2013). Esses percentuais podem ter ocorrido por causa das substituições isomórficas na esmectita e por causa das impurezas associadas (minerais acessórios) (Oliveira, et al, 2016). Os óxidos alcalino-terrosos apresentaram teores variando de 0,7% a 1,3% para o CaO e inferior a 3.1% para o MgO, podendo ser uma indicação da presença de carbonatos (Gonçalves *et al.*, 2017; Pereira *et al.*, 2014). O valor de TiO₂ foi relativamente baixo, inferior a 1% para as três amostras em estudo. Comparando os valores determinados, verificou-se que as amostras de argilas estudadas possuem composição química típica das argilas esmectíticas do estado da Paraíba. A perda ao rubro (PR) é relacionada à perda de água livre intercalada, a perda de água de hidroxilas dos argilominerais, queima de matéria orgânica e carbonatos (Souza Santos, 1989). Para as amostras

estudadas, observa-se uma PR entre 9,70% para a AM1, 14,14%, para a amostra AM2 e 9,19% para a AM3.

Os teores apresentados foram similares aos obtidos nos estudos de bentonitas do estado da Paraíba (Menezes *et al.*, 2009; Bastos *et al.*, 2017; Gama, A. *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2017).

A Figura 3, 4 e 5 ilustram os resultados de DRX das amostras AM1, AM2 e AM3.

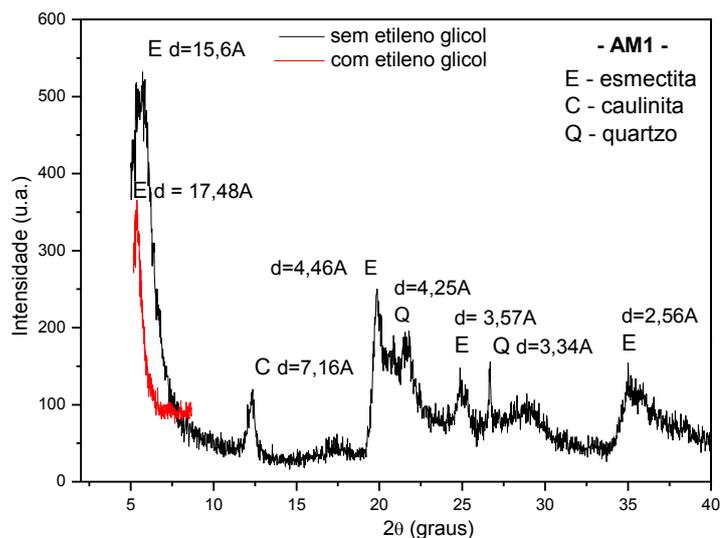


Figura 3 - DRX para a AM1

Observa-se na Figura 3 as seguintes fases mineralógicas: esmectita (JCPDS:10-0357), caracterizadas 15,20Å, 4,48Å, 3,05Å e 2,56Å confirmada pelo uso do etileno glicol que aumentou a distância interplanar de 15,6 para 17,48 Å; caulinita (JCPDS:78-2110), caracterizada pela distância interplanar de 7,16Å respectivamente; quartzo (JCPDS:46-1045), caracterizado por 4,25Å e 3,34Å.

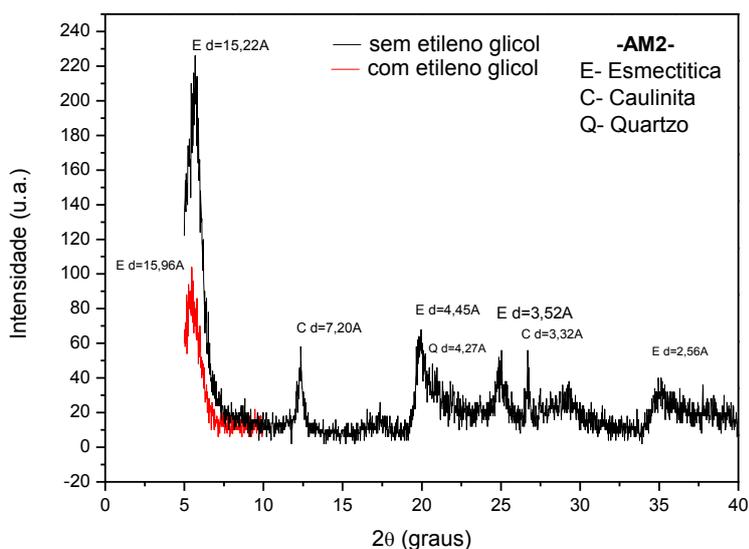


Figura 4 - DRX para a AM2

Na Figura 4, observou-se as fases mineralógica presentes: montmorilonita (JCPDS: 13-0135), caracterizadas pelas distâncias 15,22Å, 4,45Å, 3,52Å e 2,56Å confirmada pelo uso do etileno glicol que aumentou a distância interplanar de 15,22 para 15,96Å; caulinita (JCPDS:78-2110), caracterizada 7,20Å e 3,32Å; quartzo (JCPDS:46-1045), caracterizado por 4,27Å.

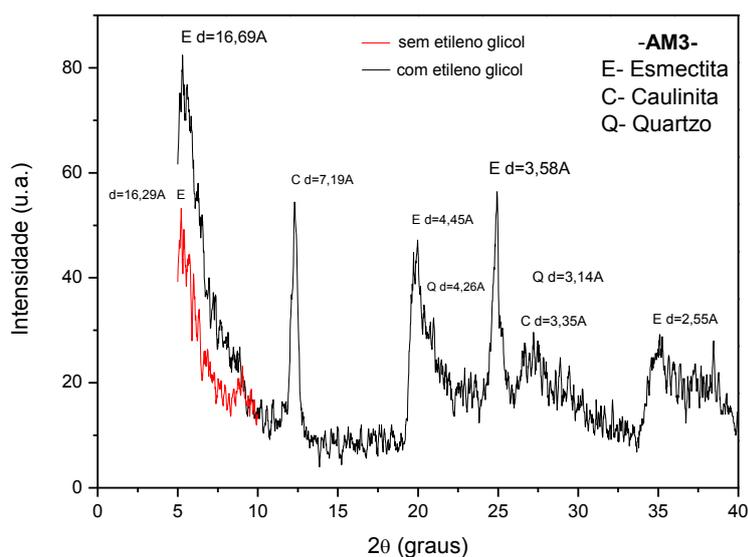


Figura 5 - DRX para AM3

Na Figura 5, observou-se as fases mineralógica presentes: montmorilonita (JCPDS: 13-0135), caracterizadas pelas distâncias 16,69Å, 4,45Å, 3,58Å e 2,55Å confirmada pelo uso do etileno glicol que aumentou a distância interplanar de 16,29 Å para 16,69 Å; caulinita (JCPDS:78-2110), caracterizada 7,19Å e 3,35Å; quartzo (JCPDS:46-1045), caracterizado por 4,26 Å e 3,14 Å.

Em resumo, os espectros da difração de raios X confirmaram, qualitativamente, que as argilas apresentaram difratogramas típicos das argilas bentoníticas compostas predominantemente por argilominerais do grupo da esmectita provavelmente a montmorilonita com outros minerais acessórios (Gaidzinski *et al.*, 2009; Gaidzinski *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 2014). Todas as amostras apresentaram quartzo em suas composições como também caulinita, comprovando os resultados da análise química. A presença desses minerais nas argilas afeta o processo de transformação das argilas cálcicas em sódicas, influenciando assim o comportamento reológico. (Amorim *et al.*, 2005; Batista *et al.*, 2009; Ferreira, 2009; Menezes *et al.*, 2009b).

A Figura 6, 7 e 8 a seguir ilustram as curvas de DTA e TG das amostras AM1, AM2 e AM3.

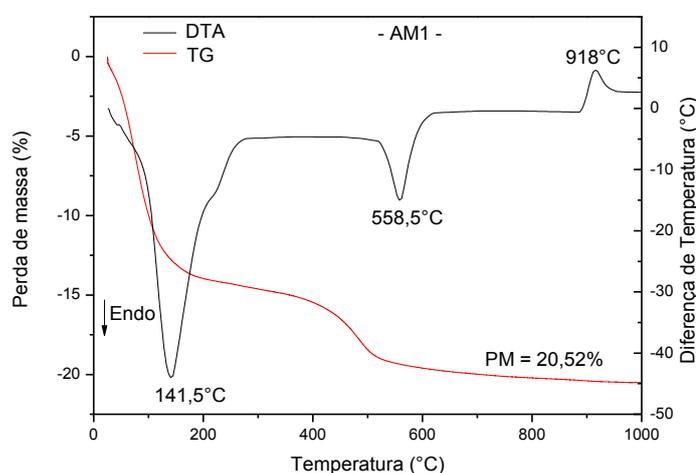


Figura 6 - DTA e TG da amostra AM1

Analisando a curva de DTA na Figura 6, observa-se as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico em aproximadamente 141,5 °C, relacionado à presença de água livre e absorvida; pico endotérmico em aproximadamente 558,5 °C, relacionado à presença de hidroxila da esmectita e

caulinita; pico exotérmico em aproximadamente 916 °C característica da nucleação de mulita.

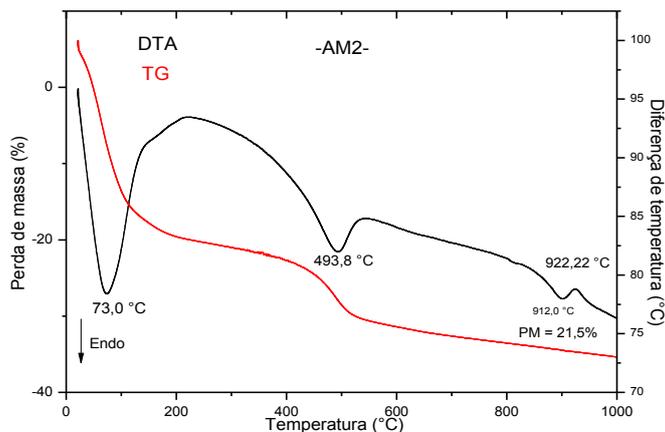


Figura 7 - DTA e TG da amostra AM2

Analisando a curva de DTA da Figura 7, observa-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico em aproximadamente 73,0 °C, relacionado à presença de água livre e absorvida; pico endotérmico em aproximadamente 493,8 °C, relacionado à presença de hidroxila da esmectita e caulinita; pico entotérmicos aproximadamente 912,0 °C correspondendo a carbonatos; pico exotérmico em aproximadamente 922,2 °C característica da nucleação de mulita.

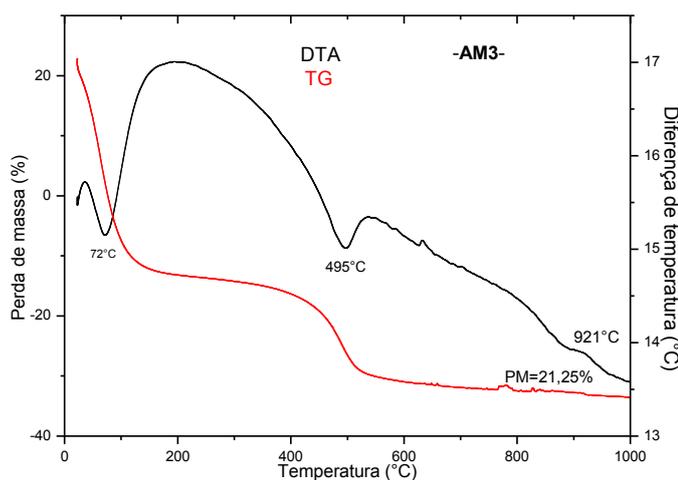


Figura 8 - DTA e TG da amostra AM3

Analisando a curva de DTA da Figura 8, observa-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico em aproximadamente 72,0 °C,

relacionado à presença de água livre e absorvida; pico endotérmico em aproximadamente 495,0 °C, relacionado à presença de hidroxila da esmectita e caulinita; pico exotérmico em aproximadamente 921,0 °C característico de nucleação de mulita.

Nas Figuras 6, 7 e 8 observa-se nas curvas de TG das amostras estudadas a perda de massa total de aproximadamente 20,52 % para a AM1, 21,5% para a AM2 e 21,25% para a AM3 relacionada à perda de água (livre, adsorvida e coordenada), matéria orgânica, hidroxilas e carbonatos. Perdas de massas semelhantes foram encontradas nas argilas esmectíticas da China (Zhuang *et al.*, 2015).

Os resultados obtidos das amostras estudadas corroboram os apresentados por Gama *et al.*, (2017); Menezes *et al.*, (2009); Silva *et al.*, (2017); Brito *et al.*, (2016); Bastos *et al.* (2017); Gonçalves *et al.* (2017); Pereira *et al.* (2014) e verificou-se que argila apresentou comportamento térmico similar às argilas bentoníticas do estado da Paraíba, conforme os resultados apresentados na Tabela 2 e as Figuras 3 a 5.

A Figura 9, 10 e 11 ilustram as curvas de distribuição de tamanho de partículas da amostra AM1, AM2 e AM3.

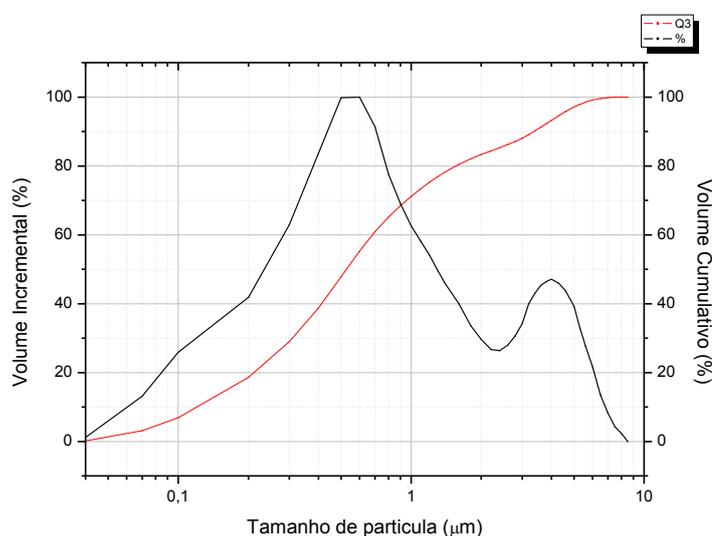


Figura 9 - Distribuição granulométrica da amostra AM1

A amostra AM1 apresentou comportamento bimodal observando-se uma maior concentração de partículas entre 0,05 μm e ausência total ou parcial da fração com tamanho de partícula $> 10 \mu\text{m}$. Verificou-se na figura 9 um elevado percentual

de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 μm , no valor de 83,33 %. A amostra AM1 apresentou diâmetro a 50% em volume cumulativo (D50) de 0,53 μm e diâmetro médio (DM) de 1,09 μm .

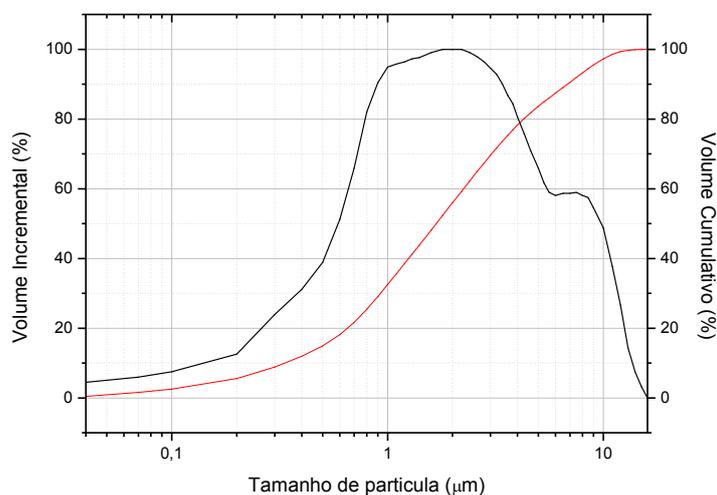


Figura 10 - Distribuição granulométrica da amostra AM2

A amostra AM2 apresentou comportamento monomodal observando-se uma maior concentração de partículas entre 2 μm e ausência total ou parcial da fração com tamanho de partícula > 16 μm . Verificou-se na Figura 10, percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 μm , no valor de 55,97 %. A amostra AM2 apresentou diâmetro a 50% em volume cumulativo (D50) de 1,68 μm e diâmetro médio (DM) de 2,67 μm .

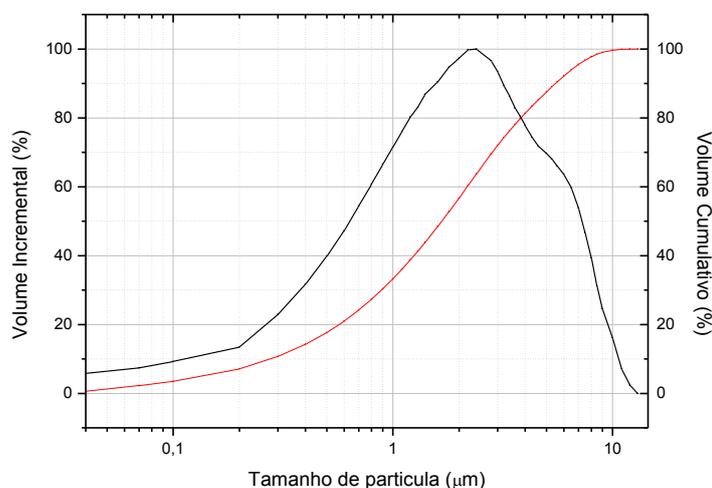


Figura 11 Distribuição granulométrica da amostra AM3

A amostra AM3 apresentou comportamento monomodal observando-se uma maior concentração de partículas entre 2,28 μm e ausência total ou parcial da fração com tamanho de partícula $> 15 \mu\text{m}$. Verificou-se na figura 11, percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 μm , no valor de 56,70 %. A amostra AM3 apresentou diâmetro a 50% em volume cumulativo (D50) de 1,67 μm e diâmetro médio (DM) de 2,32 μm .

A Tabela 3 apresenta o ensaio de granulometria por difração a laser das amostras em estudo.

Tabela 3 - Distribuição granulométrica por difração a laser das amostras em estudo

Amostras	D<2 μm (%)	Diâmetro a 50%	Diâmetro Médio(μm)
AM1	83,33	0,53	1,09
AM2	55,97	1,68	2,67
AM3	56,70	1,67	2,32

Na Tabela 3, pode-se observar que as amostras AM2 e AM3 apresentaram teores de partículas médio, comparado ao teor de partículas presente na AM1 com valores de $x < 2 \mu\text{m}$. Isso pode ser explicado pela grande quantidade de minerais acessórios presentes nas amostras, conforme os resultados apresentados na Tabela 2 e nas Figuras 3 a 8.

Os resultados obtidos corroboram com os apresentados por Silva *et al.*, (2013), Pereira *et al.* (2014), Silva *et al.*, (2017) e Bastos *et al.* (2017).

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados reológicos (VA, VP), de filtração (VF) e a CTC das amostras AM1, AM2 e AM3 antes da aditivação, com base nas normas da Petrobrás (EP-1EP-00011-A, 2011A).

Tabela 4 - VA, VP, VF e CTC da AM1, AM2 e AM3 antes do processo de aditivação.

Amostra	VA(cP)	VP(cP)	VF(ml)	CTCmeq/100g	Umidade(%)
AM1	13,0	3,0	17,0	72	10
AM2	12,0	2,5	16,5	74	10
AM3	13	2	17	72	10

A partir da Tabela 3, foi possível observar que as propriedades reológicas da amostra AM1, AM2 e AM3 antes do processo de aditivação, não satisfazem os

requisitos estabelecidos pela norma Petrobrás (EP-1EP-00011-A, 2011A); as propriedades de filtração das amostras AM1, AM2 e AM3 satisfazem os requisitos da norma da Petrobrás antes do processo de aditivação. A presença das argilas na forma cálcica e policatiônica conduz a resultados reológicos insatisfatórios (Silva *et al.*, 2013), uma vez que as argilas quando sódicas são mais fortemente hidratadas, apresentando inchamento mais significativo das partículas, causando assim um grande aumento em suas propriedades reológicas (Silva *et al.*, 2013), fato este que será observado nos gráficos a seguir para a amostra após aditivação, inclusive o comportamento da CTC diante disso. Comparando com estudos anteriores (Ferreira *et al.*, 2013; Silva, *et al.*, 2013; Bennour *et al.*, 2015; Delavernhe *et al.*, 2015) pode-se constatar semelhanças tanto com os resultados de CTC de argilas esmectíticas do estado da Paraíba, Brasil, como de argilas da Tunísia, Alemanha, Espanha e Estados Unidos. Este tipo de troca iônica é muito importante, visto que os íons permutáveis influenciam fortemente nas suas propriedades físico-químicas e nas suas aplicações tecnológicas.

As Figuras 12, 13 e 14 corresponde à capacidade de troca de cátion das amostras AM1, AM2 e AM3 aditivada.

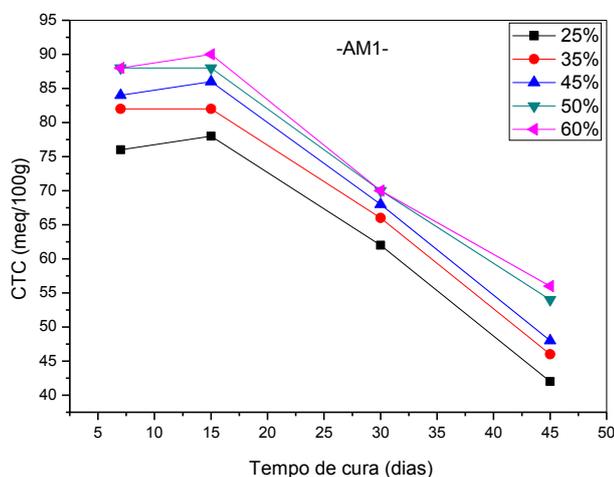


Figura 12 - CTC da AM1 aditivada

Observando os resultados de CTC nas Figuras 12 verifica-se os valores entre 42 e 94 meq/100g. No intervalo de 7 a 15 dias de cura houve um crescimento da CTC em relação a amostra antes da aditivação constando o valor na Tabela 3, obtida com o aumento dos teores de umidade, sendo os melhores resultados alcançados no tempo de cura de 15 dias e teor de umidade de 60%. Após esse

tempo de cura, verifica-se que as amostras começam a apresentar decaimento progressivo nos valores de CTC.

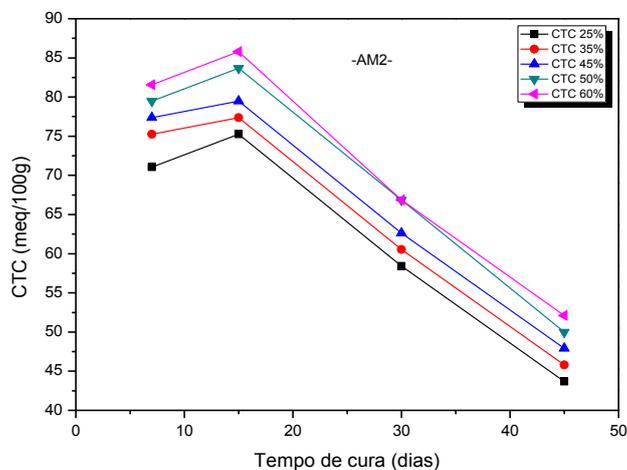


Figura 13 - CTC da AM2 aditivada

Observando os resultados de CTC nas Figuras 13 verifica-se os valores entre 44 e 84 meq/100g. No intervalo de 7 a 15 dias de cura houve um crescimento da CTC em relação a amostra antes da aditivação constando o valor na Tabela 3, obtida com o aumento dos teores de umidade, sendo os melhores resultados alcançados no tempo de cura de 15 dias e umidade de 60%. Após o tempo de cura com melhores resultados a amostra começa a apresentar decaimento progressivo nos valores de CTC.

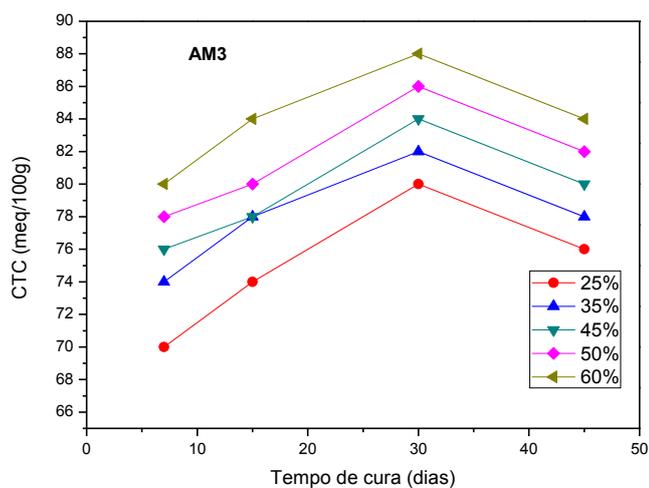


Figura 14 - CTC da AM3 aditivada

Observando os resultados de CTC na Figuras 14 verifica-se os valores entre 68 e 88 meq/100g. No intervalo de 7 a 30 dias de cura houve um crescimento da CTC em relação a amostra antes da aditivção constando o valor na Tabela 3, obtida com o aumento dos teores de umidade, sendo os melhores resultados alcançados no tempo de cura de 30 dias e umidade de 60%. Após esse tempo de cura, verifica-se que as amostras começam a apresentar decaimento progressivo nos valores de CTC, sendo ainda melhores que os resultados dos tempos de cura iniciais.

Pode-se observar que os valores obtidos pelas três amostras apresentaram resultados para CTC aproximados em relação ao tempo de cura das amostras com exceção a AM3 que apresentou seus melhores resultados com 30 dias de cura. Devido à densidade da carga na superfície muito alta, a baixa potencialidade de aproximação não é aplicável e o efeito de contraionodensação domina sob condições livres do sal, levando a uma dependência não-monotônica da cinética do tempo do envelhecimento (Liang *et al.*, 2016).

Esses resultados foram também observados por Liang *et al.*, (2016). Segundo MENEZES *et al.*, (2009b), os valores de CTC baixos, podem estar associados, em parte, ao elevado teor de minerais acessórios e impurezas nas bentonitas estudadas.

As Figuras 15, 16 e 17 corresponde à viscosidade aparente das amostras AM1, AM2 e AM3 aditivada.

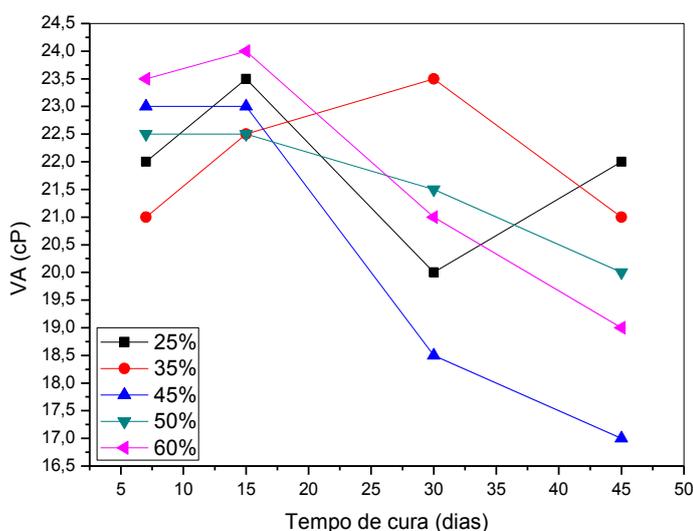


Figura 15 - VA da AM1 aditivado

Com relação aos resultados de VA da AM1, (Figura 15) foi possível observar que o tempo de cura ideal foi de 15 dias para a maioria das umidades e concentração ideal de 60%. Pode-se observar que todas as amostras atingiram as especificações estabelecidas pela norma da Petrobrás (EP-1EP-00011-A, 2011A), para todos os teores de umidade e tempos de cura; onde a mesma determina valores de VA maior ou igual a 15,0cP. Esse comportamento pode ser explicado devido a maior capacidade de troca de cátions, que tem influência direta nos valores de VA, VP e VF. Após esse tempo de cura o VA da amostra com suas respectivas umidades diminuiu respectivamente, com exceção a amostra a 35% de umidade que obteve um tempo de cura ideal de 30 dias.

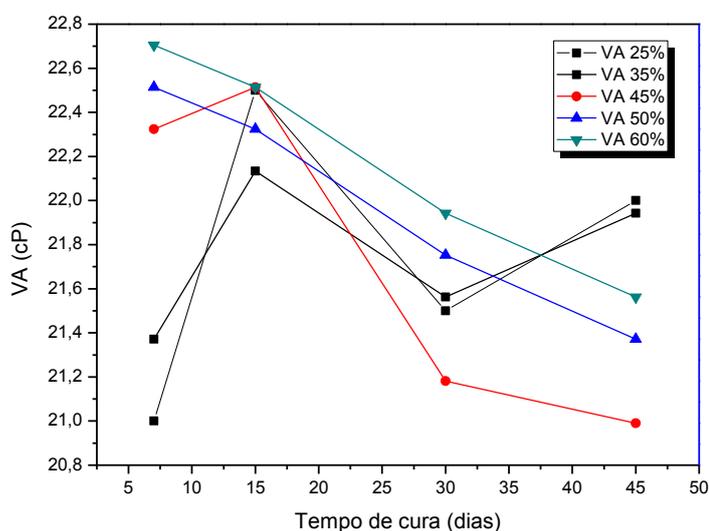


Figura 16 - VA da AM2 aditivada

Com relação aos resultados de VA da AM2, (Figura 16) foi observado que, para as amostras a 50% e 60% o tempo de cura ideal foi de 7 dias, já para as demais umidades e tempo de cura ideal foi 15 dias, que pode ser justificado pelas propriedades dos fluidos hidroargilosos serem bastante influenciadas pelo tipo e concentração de argila. Para argilas sódicas, adequadas para fluidos de perfuração, a variação da viscosidade pode ser explicada através das interações eletrostáticas e de massa, onde essas interações podem promover a formação de reticulados mais rígidos, que retêm as moléculas de água, diminuindo a quantidade de água livre do sistema, aumentando assim a viscosidade (Amorim et al., 2005-a). Para as amostras

com 25%, 35% e 45% o tempo de cura ideal foi de 15 dias. Após o tempo de cura ideal das amostras tenderam a diminuir o valor de VA com o decorrer do tempo de envelhecimento.

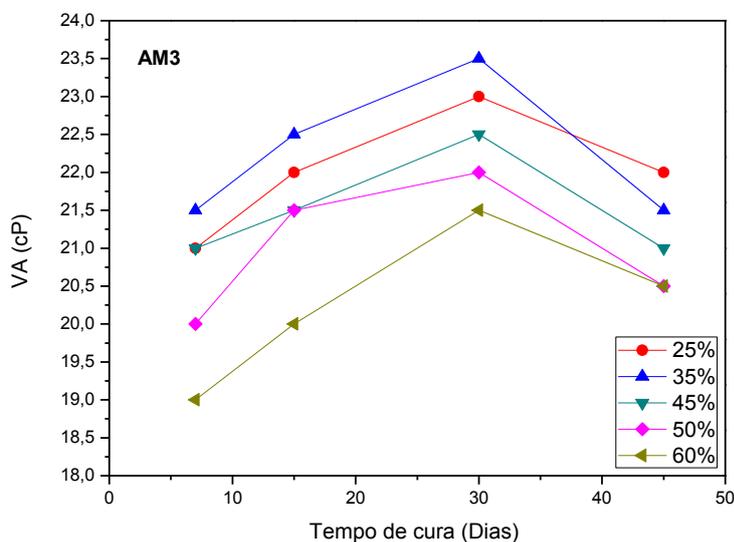


Figura 17 - VA da AM3 aditivada

Com relação aos resultados de VA da AM3, (Figura 17) foi observado que o tempo de cura ideal foi de 30 dias que de forma análoga ao observado na Figura 15 e 16, a justificativa para esse comportamento da variação da viscosidade pode ser explicada através das interações eletrostáticas e de massa entre as partículas de argila, que resultam a estabilização das cargas elétricas presentes nas faces e arestas das partículas, reduzindo-se assim a ligação mecânica no sistema e a variando os resultados da viscosidades (Amorim *et al.*, 2005). Após o tempo de cura ideal das amostras tenderam a diminuir o valor de VA com o decorrer do tempo de envelhecimento.

As Figuras 18, 19 e 20 corresponde à viscosidade plástica das amostras AM1, AM2 e AM3 aditivada.

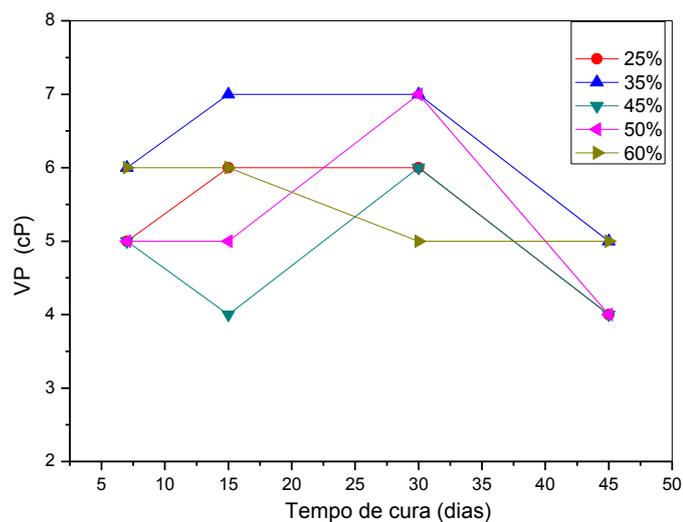


Figura 18 - VP da AM1 aditivado

Analisando os resultados de (VP) da AM1 (Figura 18), pode-se observar que o tempo de cura ideal para a maioria das concentrações foi de 30 dias, com exceção do teor de umidade de 60%, que obteve um tempo de cura ideal de 15 dias. Todas as concentrações de umidade apresentaram valores de VP que satisfizeram os requisitos da norma da Petrobrás.

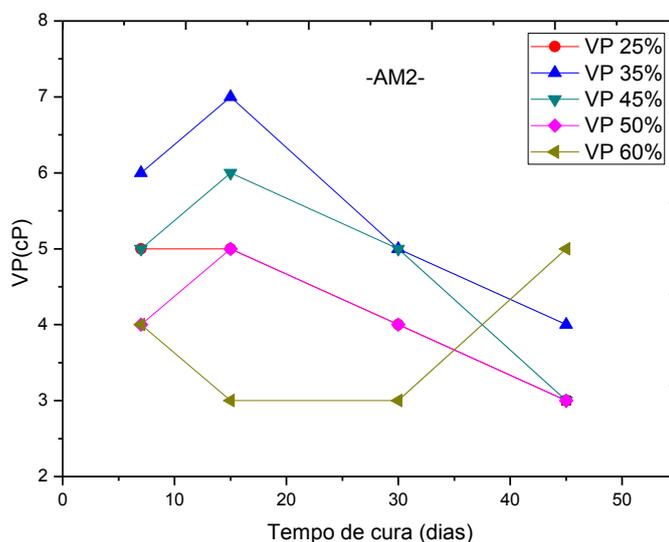


Figura 19 - VP da AM2 aditivada

Analisando os resultados de (VP) da AM2 (Figura 19), pode-se observar que o tempo de cura ideal para a maioria das concentrações de umidade foi de 15 dias, com exceção do teores de umidade de 60% que o tempo de cura ideal foi de 45

dias. Observar-se também, que a amostra com 60% de umidade, no intervalo de 7 a 30 dias, apresentou valores de VP constante, não atendendo os requisitos da norma da Petrobras até o tempo de 45 dias.

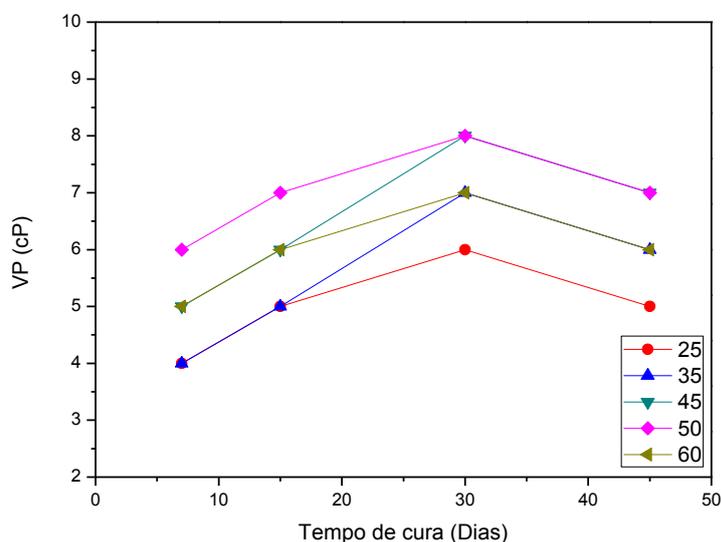


Figura 20 - VP da AM3 aditivada

Analisando os resultados de (VP) para a AM3 (Figura 20), pode-se observar que o tempo de cura ideal para a maioria das concentrações de umidade foi de 30, dias e que em todas as concentrações de umidade satisfizeram os requisitos da norma da Petrobrás.

Observa-se também, que o VP, varia significativamente em função do teor de umidade, devido a quantidade de carbonato utilizada na aditivação (Menezes *et al.*, 2009a). As propriedades dos fluidos hidroargilosos são bastante influenciadas pelo tipo e concentração de argila.

As Figuras 21, 22 e 23 corresponde ao volume de filtrado das amostras AM1, AM2 e AM3 aditivada.

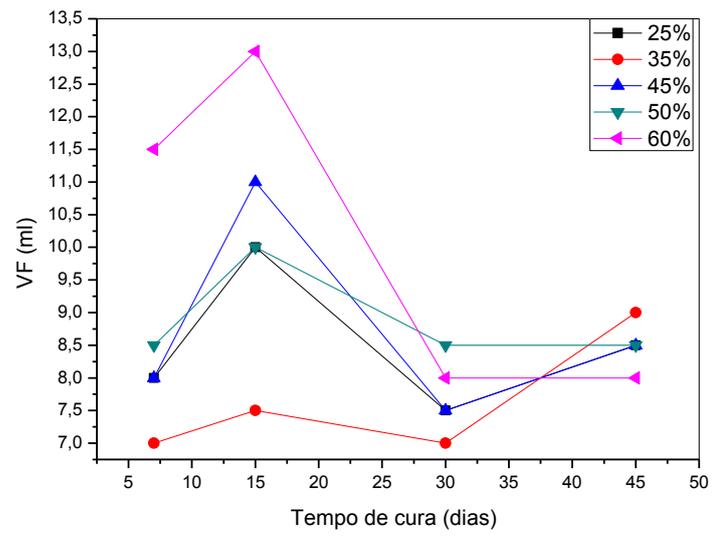


Figura 21 - VF da AM1 aditivado

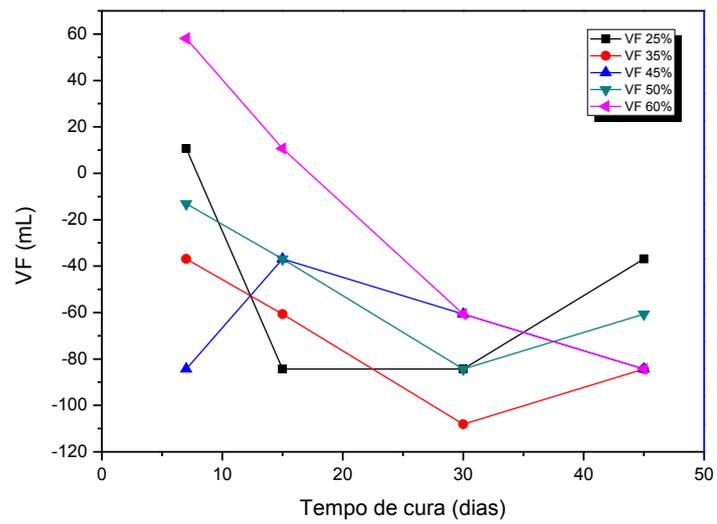


Figura 22 - VF da AM2 aditivada

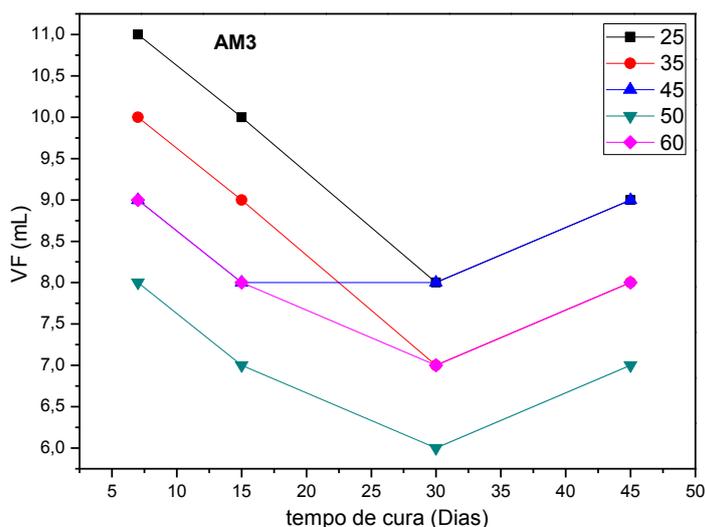


Figura 23 - VF da AM3 aditivada

Com relação aos resultados de VF das amostras AM1, AM2 e AM3 (Figuras 21, 22 e 23), observou-se que o tempo de cura ideal para todos os teores de umidade foi de 30 dias, reduzindo os valores de VF ao longo dos dias, evidenciando a provável diferenciação entre a água estrutural e a água adicionada durante o processo.

Segundo estudos realizados por Silva *et al.*, (2013), as argilas bentoníticas podem apresentar maior ou menor grau de estabilidade em suas propriedades reológicas, sendo aquelas com características floculadas-gel as mais susceptíveis ao efeito do tempo de cura. De forma semelhante, o aumento do teor de umidade durante o envelhecimento tende a melhorar a cinética da reação entre o Na_2CO_3 e as argilas, resultando um aumento nos valores de VA e VP e diminuição do VF, o que é reforçado pelo tempo de cura e aumento da umidade (Silva *et al.*, 2013; Karagüzel *et al.*, 2010; Chang *et al.*, 2014), fato este observado também no presente estudo.

Estudos confirmam (Karagüzel *et al.*, 2010; Shu *et al.*, 2014) o efeito benéfico dos elevados teores de umidade na cinética da reação de troca de que ocorre entre o Na_2CO_3 nas esmectitas antes de aditivadas. Porém, o que se observa nesse estudo é que existe um limite de teor de umidade ideal e tempo de cura, que quando ultrapassado, os resultados que sucedem passam a ser insatisfatórios. Os resultados reológicos inferiores com o decorrer do tempo de cura, devem-se,

provavelmente, ao fato de haver uma reversibilidade das reações de troca de cátions, conseqüentemente a perda das propriedades frente aos mais diversos aspectos, fornecendo ainda dados importantes sobre a vida útil ou validade desses insumos industriais; dessa forma, a reversibilidade das reações pode ser verificada de forma indireta pelo controle reológico (Silva *et al.*, 2017).

5 CONCLUSÃO

Com base nesse estudo, pôde-se concluir que houve influência direta das variações teor de umidade e tempo de cura na CTC de argilas bentoníticas aditivadas com Na_2CO_3 , conseqüentemente nas propriedades reológicas e de filtração. Concluiu-se também que há teores de umidade e tempos de cura ótimos para se obter bons resultados reológicos. Além disso, foi concluído que a aditivação e os parâmetros de tempo de cura e umidade são de fundamental importância em relação as suas aplicações industriais, pois tempo de cura elevado, ou seja, superior ao ponto ótimo, afeta a CTC e as propriedades reológicas e de filtração devido a reversibilidade da aditivação. Embora o tempo de cura e teor de umidade sejam fatores que influenciam a CTC e, conseqüentemente a reologia das dispersões, o tipo de argila, juntamente com suas características intrínsecas, é o que direciona para propriedades reológicas adequadas ou não.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar processos nas argilas que possam diminuir a quantidade de materiais acessórios presentes no material e diminuir o tempo de cura ideal para aplicação industrial;
- Estudar o comportamento das argilas utilizando outros métodos de aditivação;
- Analisar o comportamento das aditivações com maiores e menores tempo de cura, variando a temperatura das amostras.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOU, M.I.; AL-SABAGH, A.M.; DARDIR, M.M. **Egyptian Journal of Petroleum** 22 (2013) 53-59.

A.E.I. ELKHALIFAH, S. MAITRA, M.A. BUSTAM, T. MURUGESAN, **Appl. Clay Sci.** 83-84 (2013) 391.

ALEXANDRE, M. H. M.; PAIVA, P. R. P.; FERREIRA, A. M. avaliação do grau de purificação de argila esmectita aplicando drx combinada com o método rietveld. **Researchgate**, 2016.

ANDERSON, R. L.; RATCLIFFE, I.; GREENWELL, H. C.; WILLIAMS, P. A.; CLIFFE, S.; COVENEY, P. V. Clay swelling — A challenge in the oilfield. **Earth-Science Reviews**, v. 98, n. 3-4, p. 201-216, 2010.

ARAÚJO, E. M.; DE MELO, T. J. A.; DE OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, R. K. D.; BARBOSA. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon6. Parte 1: Comportamento Mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. vol. 16, n. n° 1, p. 38-45, 2006.

BALABAN, R. D. C.; VIDAL, E. L. F.; BORGES, M. R. Design of experiments to evaluate clay swelling inhibition by different combinations of organic compounds and inorganic salts for application in water base drilling fluids. **Applied Clay Science**, v. 105-106, p. 124-130, 2015.

BARBOSA, R.; MORAIS, D.D.S.; ARAUJO, E.M.; MELO, T.J.A.; **Cerâmica** 58, 347 (2012) 25-34.

BALTAR, C. A. M.; DA LUZ, A. B. Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo, Centro de Tecnologia Mineral: Recife. 2003.

BENNOUR A; MAHMOUDI, S.; SRASRA, E.; BOUSSEN, S.; HTIRA, N. Composition, firing behavior and ceramic properties of the Sejnène clays (Northwest Tunisia). **Applied Clay Science** 115, 30–38, 2015.

BRITO, B.M.A.; CARTAXO, J.M.; N.F.C. NASCIMENTO, N.F.C.; FERREIRA, H.C.; NEVES, G.A.; MENEZES, R.R. **Ceramica**, 62 (2016) 45-54.

BOYLU, F.; ÇINKU, K.; ESENLİ, F.; ÇELİK, M. S. The separation efficiency of Na-bentonite by hydrocyclone and characterization of hydrocyclone products. **International Journal of Mineral Processing**, v. 94, n. 3-4, p. 196-202, 2010.

BOYLU, F.; ÇINKU, K.; ESENLİ, F.; ÇELİK, M. S. Modelling and optimisation of ageing characteristics of soda activated Na⁺-bentonites. **Applied Clay Science**, v. 83-84, p. 300-307, 2013.

CHANG, W.Z.; LEONG, Y.K. *Rheologic Acta*, **53** (2014) 109.

CHOO, K. Y.; BAI, K. Effects of bentonite concentration and solution pH on the rheological properties and long-term stabilities of bentonite suspensions. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 182-190, 2015.

CHRISTIDIS, G. E.; HUFF, W. D. Geological Aspects and Genesis of Bentonites. **Elements**, v. 5, n. 2, p. 93-98, 2009.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. D. S. argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Quim. Nova**, v. Vol. 30, n. No. 5, p. 1282-1294, 2007.

DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R., 1988. Composity and properties of drilling and completion fluids. **Gulf Publishing Company**. 5th ed.

DELAVERNHE, L.; STEUDEL, A.; DARBHA, G. K.; SCHÄFER, T.; SCHUHMANN, R.; WÖLL, C.; GECKEIS, H.; EMMERICH, K. Influence of mineralogical and morphological properties on the cation exchange behavior of dioctahedral smectites.

Colloids and Surfaces A: Physicochemical. **Engineering Aspects** 481, 591–599, 2015.

DELAVERNHE, L.; PILAVTEPE, M.; EMMERICH, K. Cation exchange capacity of natural and synthetic hectorite. **Applied clay science**, v.151, p. 175-180, 2018.

DING, M.; ZUO, S.; QI, C. Preparation and characterization of novel composite AlCr-pillared clays and preliminary investigation for benzene adsorption. **Applied Clay Science**, v. 115, p. 9-16, 2015.

EBERL, D. D. ALKALI CATION SELECTIVITY AND FIXATION BY CLAY MINERALS. **Clays and Clay Mineral**, v. vol. 28, p. 161-172, 1980.

FERREIRA, A. R. V. S. H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **REMAP**, v. v. 3.2, p. 26-35, 2008.

FERREIRA, H.C.; CAMPOS, L.; MENEZES, R; CARTAXO, J.; SANTANA, L; NEVES, G.; FERREIRA, H. **Cerâmica**, 59 (2013) 277-284.

GAMA, J.A.; FIGUERÊDO, J.M.R.; CARTAXO, J.M.; GAMA, M.A.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. **Cerâmica** 63 (2017) 336-342

GAIDZINSKI, R.; OSTERREICHER-CUNHA, P.; FH, J.D.; TAVARES, L.M. **Applied Clay Science**, 1 (2009) 98-102

GAIDZINSKI, R.; FH, J.D.; TAVARES, L.M. **Applied Clay Science**, 54 (2011) 47-52.

GOLYK, V.; HUBER, S.; FARGHALY, M. G.; PRÖLSS, G.; ENDRES, E.; NEESSE, T.; HARARAH, M. A. Higher kaolin recovery with a water-injection cyclone. **Minerals Engineering**, v. 24, n. 2, p. 98-101, 2011.

GONÇALVES, W.P.; SILVA, V.J.; MENEZES, R.R.; NEVES, G.A.; LIRA, H.L.; SANTANA, L.N. **Applied Clay Science**, 137 (2017) 259-265.

HUSSIN, F.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W., 2011. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review. **Chemical Engineering Journal** 170, 90–106.

KARAGÜZEL, C.; ÇETINEL, T.; BOYLU, F.; ÇINKU, K.; ÇELIK, M. S. Activation of (Na, Ca)-bentonites with soda and MgO and their utilization as drilling mud. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 3, p. 398-404, 2010.

LEITE, I. F.; MALTA, O. L.; RAPOSO, C. M. O.; CANEDO, L. E.; DE CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. D. L. Efeito de Diferentes Tipos de Argilas e Modificadores Orgânicos na Morfologia e Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos de PET. **Polímeros**, 2011.

LEITE, S. Q. M.; COLODETE, C. H. A.; DIEGUEZ, L. C. Extração de ferro de esmectita brasileira com emprego do método ditionito-citrato-bicarbonato. **Química Nova**, v. vol. 23, 2000.

LIANG, C.; SUN, W.; WANG, T.; LIU, X.; TONG, Z. Rheological inversion of the universal aging dynamics of hectorite clay suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 490, p. 300-306, 2016.

LOPES, C. W.; PENHA, F. G.; BRAGA, R. M.; MELO, D. M. D. A.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I. Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1152-1156, 2011.

LUCENA, D. V.; AMORIM, L. V.; LIRA, H. L. Formações reativas relacionadas à indústria do petróleo : Uma breve revisão da literatura. v. v.d., p. 50-55, 2015.

MARQUES, V.C.; SILVA, H.C.; RODRIGUES, A.M.T.; CARTAXO, J. DE M.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H.S. Influência da hidrociclonagem e da secagem por

spray dryer nas propriedades reológicas de argilas bentoníticas. **Cerâmica** v.61, p. 285-297, 2015.

MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S.; HEBER CARLOS FERREIRA, H. C.; NEVES, G. D. A. Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. 2007.

MENEZES, R.R.; MELO, L.R.L.; FONSECA, F.A.S.; FERREIRA, H.S.; NEVES, G.A.; **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 3 (2008) 36-43.

MENEZES, R. R.; CAMPOS, L. F. A.; FERREIRA, H. S.; MARQUES, L. N.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudo do comportamento reológico das argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil. **Cerâmica**, v. 55, n. 336, p. 349-355, 2009.

MENEZES, R. R.; CAMPOS, L. F. A.; FERREIRA, H. S.; MARQUES, L. N.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Rheological behavior study of bentonite clays from Cubati, Paraíba, Brazil. **Cerâmica**. 55: 349-355 p. 2009a.

MENEZES, R. R.; MARQUES, L. N.; CAMPOS, L. A.; FERREIRA, H. S.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A. Use of statistical design to study the influence of CMC on the rheological properties of bentonite dispersions for water-based drilling fluids. **Applied Clay Science**, v. 49, n. 1-2, p. 13-20, 2010.

MINERAL, D. N. D. P. Departamento Nacional de Produção Mineral Departamento Nacional de Produção Mineral PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL PRESIDENTA. n. 211, p. 181, 2015.

M.S. EL-MAHLLAWY, A.M. SHARARA, M.M. HASSAAN, A.M.A. HALEEM, **Egyptian J. Petroleum** 22 (2013) 395.

NASCIMENTO, R. C. A. M.; AMORIM, L. V.; SANTANA., L. N. L. Desenvolvimento de fluidos aquosos com bentonita para perfuração de poços de petróleo onshore. **Cerâmica**, v. vol. 56, p. 179-187, 2010.

NETO, J. F. D.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **REMAP**, v. v. 9, p. 51–59, 2014.

OLIVEIRA, C. I. R DE; ROCHA, M. C. G.; SILVA, A. L. N.; BERTOLINO, L. C. Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). **Cerâmica**, v.62, p. 272-277, 2016.

PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; NEUMANN, R.; COSTA, G. M. D. Ocorrência de uma nova bentonita brasileira nos basaltos intemperizados da formação Mosquito, bacia do Parnaíba, sul do Maranhão. **Cerâmica**, v. 57, p. 444-452, 2011.

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

PETROBRAS. viscosificante para fluidos usados na exploração e produção de poços de petróleo e gás. **Norma EP-1EP-00011-A, 2011B**.

PEREIRA, I. D. S.; SILVA, I. A.; CARTAXO, J. M.; MENEZES, R. R.; Santana, L. N. S.; Ferreira, H. Neves, G. A.; C. Estudos de caracterização dos novos depósitos de argilas esmectíticas do município de Sossego, PB. **Cerâmica**, v. 60, 223-230, 2014

RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M; I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. A.; MELO, T. J. A., Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas, **Polímeros**, v.17, p. 219-227, 2007.

SHIROMA, P. H., 2012. Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonite e CMC: Influência da concentração do NaCl. Dissertação de Mestrado. Engenharia. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

SHU, R.; SUN, W.; LIU, X.; TONG, Z. **Journal of colloid and interface science**, 444 (2015) 132-140.

SILVA, A. C.; SILVA, E. M. S.; MATOS, J. D. V. Modelo Empírico Para CÁlculo Do Diâmetro De Corte Corrigido De Hidrociclones. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 9, n. 4, p. 302-308, 2012.

SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. D. A.; FERREIRA, H. C. Studies of new occurrences of bentonite clays in the State of Paraíba for use in water based drilling fluids. **Mineração Mining**, 2013.

SILVA, I. A.; SOUSA, F. K. A.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. L.; FERREIRA, H. C. Modification of bentonites with nonionic surfactants for use in organic-based drilling fluids. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 371-377, 2014.

SILVA, I. A. D.; SOUSA, F. K. A. D.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. D. A.; FERREIRA, H. C. Efeito do armazenamento de argilas esmectíticas nas suas propriedades reológicas. **Cerâmica**, v. 63, n. 365, p. 109-115, 2017.

SILVA, I. A. D.; SOUSA, F.K.A.; MENEZES, R.R.; FERREIRA, H.S; NEVES, G. D. A.; FERREIRA, H. C. Influência dos cátions Lítio (Li), Sódio (Na) e Potássio (K) na reologia de bentonitas brasileiras para uso em flúidos de perfuração base aquosa. **Cerâmica**, v. 64, n. x, p. 109-119, 2018.

SOUZA SANTOS, P., 1988. Ciência e tecnologia de argilas, Editora Edgard Blücher 2, 609, São Paulo.

SOUZA SANTOS, P., 2002. Ciência e Tecnologia de Argilas. Ed. Edgard Blucher 2, São Paulo.

STRACHAN, M. F.; KINGSTON, P. F. A comparative study on the effects of barite, ilmenite and bentonite on four suspension feeding bivalves. **Mar Pollut Bull**, v. 64, n. 10, p. 2029-38, 2012.

PEREIRA, I.D.S.; SILVA,I.A.; CARTAXO, J.M.; MENEZES, R.R.; SANTANA, L.N.L.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. **Cerâmica**, 60 (2014) 223-230.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE ARGILAS: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Quim. Nova**, v. vol. 32, n. No. 3, p. 809-817, 2009.

TONNESEN, D. A.; BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B.; SILVA, F. T.; TIMÓTEO, D. M. O. caracterização mineralógica e beneficiamento das bentonitas da região de cubati e pedra lavrada-Pb. **Holos**, v. vol. 1, 2012.

TOTTEN, M. W.; HANAN, M. A.; KNIGT, D.; BORGES, J. Characteristics of mixed-layer smectite/illite density separates during burial diagenesis. **American Mineralogist**, v. Volume 87, p. 1571–1579, 2002.

VALENZUELA DIAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P.; FERREIRA, H. C., 1986. Estudos, em escala de laboratório, visando corrigir a viscosidade plástica dilatante de esmectita de cor verde-lodo, de Lages, Boa Vista, Campina Grande, Paraíba. **Cerâmica**. 32, 203

VOLZONE, C; GARRIDO, L. B., 1991. The effect of some physico-chemical and mineralogical properties on the Na₂CO₃ activation of Argentine bentonites. **Applied Clay Science** 6, 143, 143-154.

ZHOU, D.; ZHANG, D.; TANG, J.; ZHANG, X.; WANG, Q.; LIAO, L. Influence of different exchangeable cations (Li⁺, Na⁺ and Ca²⁺) on the modification effects and properties of organomontmorillonites used in oilbased drilling fluids/muds. **RSC Advances** 5, 90281–90287, 2015.

ZHUANG, G., ZHANG, Z., YE, M. F. X., LIAO, L. Comparative study on the use of cationic–nonionic-organo-montmorillonite in oil-based drilling fluids. **Applied Clay Science** 116–117, 257–262, 2015.