

## ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO PARA ORGANOFILIZAÇÃO DA ARGILA BENTONÍTICA DE CUBATI, PB

C. D. da Silva(1); J. M. R. Figueiredo(1); I. D. S. Pereira (1); J. M. Cartaxo (1); G. A. Neves(1); H. C.Ferreira(1)  
Universidade Federal de Campina Grande  
Av. Aprígio Veloso, 882 – Bairro Universitário - CEP: 58429-900  
[carlinha\\_dantas@yahoo.com.br](mailto:carlinha_dantas@yahoo.com.br)

### RESUMO

*Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de argilas organofílicas, utilizando tensoativos iônicos, a partir de diversas variedades de esmectitas de Cubati, PB para aplicação em meios orgânicos. Foram utilizados os seguintes materiais: argila bentonítica do tipo Cinza Superior proveniente do município de Cubati, PB e os tensoativos iônicos Praepagen WB® e Praepagen HY®. A argila bentonítica foi caracterizada a partir da análise granulométrica por difração a laser (AG), composição química por fluorescência de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA). A argila foi beneficiada e a seguir transformada em sódica e posteriormente em argilas organofílicas. Os resultados mostraram que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila, e que as variáveis de processo não afetaram o processo de organofilização sendo o tipo de tensoativo influente no processo.*

Palavras-chave: argilas bentoníticas, argilas organofílicas e variáveis de processo.

### INTRODUÇÃO

Argilas bentonitas são materiais usados pelo homem há muito tempo antigos e atualmente apresentam uso crescente em inúmeras aplicações industriais, isso ocorre devido à variedade de argilas existentes e também às interessantes propriedades que esses materiais apresentam, como inchamento, adsorção, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade, etc. No entanto, várias dessas aplicações só são possíveis após a modificação superficial das argilas. A modificação superficial de argilas é uma área que tem recebido bastante atenção porque permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações <sup>(1)</sup>.

As argilas organofílicas são sintetizadas dentre outras técnicas, rotas e sistemáticas, a partir da bentonita tratada com cátions inorgânicos pela troca por cátions orgânicos. Dessa troca de cátions na superfície externa das lamelas das bentonitas e dentro do espaço interlamelar, um novo material com diferentes propriedades é produzido. Os cátions trocáveis dentro dos espaços interlamelares da bentonita, não fazem parte da estrutura interna e podem ser substituídos por cátions orgânicos, chamados de tensoativos, sendo os mais comuns os sais quaternários de amônio. A intercalação de tensoativos entre camadas das argilas, aumentando o espaço basal entre camadas, modifica propriedades da superfície de hidrofílica para hidrofóbica formando géis tixotrópicos em meios orgânicos <sup>(2)</sup>.

Argilas organofílicas são usadas como agente disperso na composição dos fluidos de perfuração base óleo, desempenhando funções importantes durante a perfuração. Há 21 patentes depositadas no Brasil protegendo o uso de argilas organofílicas para a formulação de fluidos de perfuração base óleo. Em nenhum dos casos o depositante é uma empresa brasileira <sup>(3)</sup>.

Este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de argilas organofílicas a partir das diversas variedades de esmectitas de Cubati, PB se fazer um estudo das variáveis de processo mais adequadas ao processo de organofilização.

## MATERIAIS E MÉTODOS

No desenvolvimento deste estudo foram utilizados os seguintes materiais:

Argila: Cinza Superior, argila natural, policatiônica, provenientes da Fazenda Campos Novos, localizada no município de Cubati, PB.

Tensoativos iônicos: Praepagen WB® (cloreto de diestearil dimetil amônio), com 75% de matéria ativa e Praepagem HY® (cloreto de alquil hidroxietil dimetil amônio) com 40% de matéria ativa.

No desenvolvimento deste estudo foram utilizados os seguintes métodos:

Técnicas de caracterização - A amostra foi caracterizada por: análise granulométrica por difração de laser (AG), análise químicas por fluorescência de raios X (EDX); difração de raios X (DRX) e análises termogravimétricas (TG) e termodiferencial (DTA) e as amostras organofílicas por DRX.

Processo de organofilização - O processo de organofilização foi realizado segundo indicações de Ferreira <sup>(4)</sup> e Valenzuela Diaz <sup>(5)</sup>, a suspensão no teor de 4,16% de argila seca e passada em peneira ABNT n°200 (0,0074mm), foi adicionado a 500mL de água deionizada a temperatura ambiente (TA) ou a 80°C, em seguida foi feita a agitação a 1500/17000rpm e aditivação com 100meq/100g de argila seca de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> agitando-se durante 20min. A mistura ficou em repouso por 0/24h. Após esse tempo, adicionou-se o tensoativo no teor de 45% de matéria ativa. A agitação foi mantida por 20min. Após a agitação estudou-se a influência do tempo de cura da organofilização (24h e 96h) e da temperatura de cura (TA e 60°C) e em seguida a argila já organofílica foi submetida à filtração a vácuo, e secou-se a torta em estufa a 60°C ± 5°C por aproximadamente 48h. Com a amostra filtrada e seca fez-se novamente o peneiramento em peneira ABNT n° 200 (0,0074mm), para com isso se fazer a caracterização do material organofilizado. As variáveis de processo estudadas podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Variáveis de processos a serem estudadas

Argila	Velocidade de agitação da dispersão (rpm)	Temperatura de preparação da dispersão	Tempo de repouso da dispersão	Teor de tensoativo	Tipo de tensoativo	Temperatura de cura de organofilização	Tempo de cura de organofilização	Presença de defloculante
Cinza Superior	1500	TA*	0h	45%	WB	60°C	24h	CD**
	17000		24h		HY	TA*	96h	

\* Temperatura ambiente, \*\* com defloculante

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise granulométrica por difração à lazer - Através da AG da amostra Cinza Superior (Tabela 2 e Figura 1), observa-se que o diâmetro médio das partículas é de 7,87µm, apresentando cerca de 15,90% da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2µm, que corresponde à fração argila, 71,93% correspondente ao teor de silte, diâmetro a 50% de 5,0µm e 90% de 19,28µm e maior concentração de partículas entre 4 e 10µm.

Uma análise dos resultados evidenciou que a amostra estudada apresentou distribuição de tamanhos de partículas com valores próximos e com presença de finos e grande quantidade de partículas de tamanho superiores a 10µm, presentes mesmo após a dispersão.

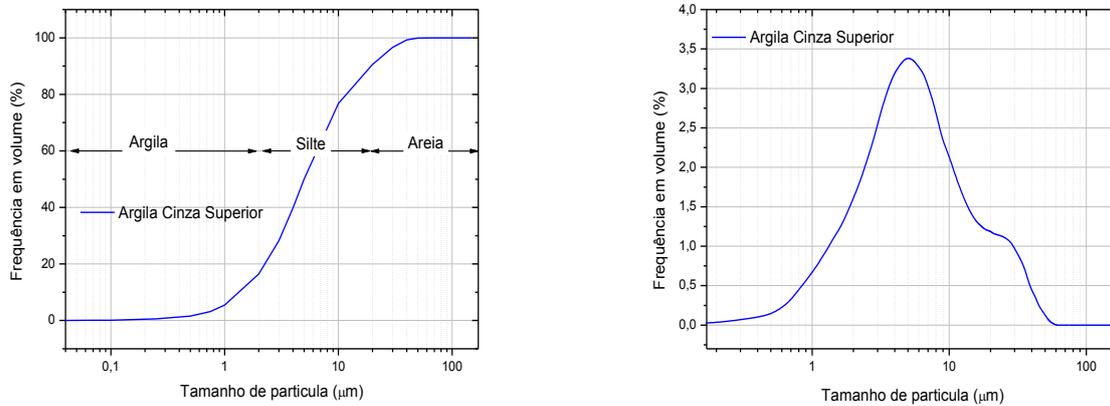


Figura 1 - Distribuição granulométrica da argila Cinza Superior

Tabela 2 - Distribuição granulométrica por tamanho de partículas da argila natural

Amostras	Argila (%) ( $x < 2\mu\text{m}$ )	Silte (%) ( $2\mu\text{m} < x < 20\mu\text{m}$ )	Areia (%) ( $x > 20\mu\text{m}$ )
Cinza Superior	15,90	71,93	12,17

x = Fração acumulada.

Composição química por fluorescência de raios X - Na Tabela 3, estão apresentadas as composições químicas da amostra de argila bentonítica natural Cinza Superior.

Tabela 3 Composição química da argila Cinza Superior.

Amostra	Óxido (%)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO	CaO	K <sub>2</sub> O	Outros	PR
Cinza Superior	53,56	26,15	3,24	3,65	0,72	0,79	0,84	0,51	10,47

PR: perda ao rubro

Analisando os valores contidos na Tabela 2, verifica-se que a amostra apresenta teor de SiO<sub>2</sub> de 53,56%, o teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi de 26,15%. Para a amostra Cinza Superior um teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 3,65%. Este teor (no caso das argilas naturais) é provavelmente dos argilominerais do grupo da esmectita, ou seja, montmorilonita

ou membro da série isomórfica nontronita/beidelita <sup>(6)</sup>. O teor de TiO foi de 0,72% e o teor de óxido de cálcio (CaO), variou de 0,79% na argila Cinza Superior.

A amostra apresentou teor de K<sub>2</sub>O de 0,84% para a amostra Cinza Superior. A presença do potássio pode interferir no comportamento reológico de argilas bentoníticas caso o processo de secagem das amostras seja realizado em temperaturas superiores a 60°C. Quando isto ocorre, parte da água interlamelar é expulsa e a argila pode adquirir a estrutura cristalina próxima à da mica muscovita. Sob esta condição, a penetração de água entre as camadas fica dificultada, não sendo possível a dispersão da argila em água <sup>(6)</sup>. Contudo, a secagem das amostras foi controlada e realizada a temperatura de aproximadamente 60°C, de forma a evitar problemas de rehidratação.

A argila estudada apresentou composição química similar às análises de argilas bentoníticas de estudos anteriores <sup>(4, 6, 7)</sup>.

Análise térmica diferencial e termogravimétrica: A Figura 1 apresenta a curva de DTA e TG da argila bentonítica Cinza Superior.

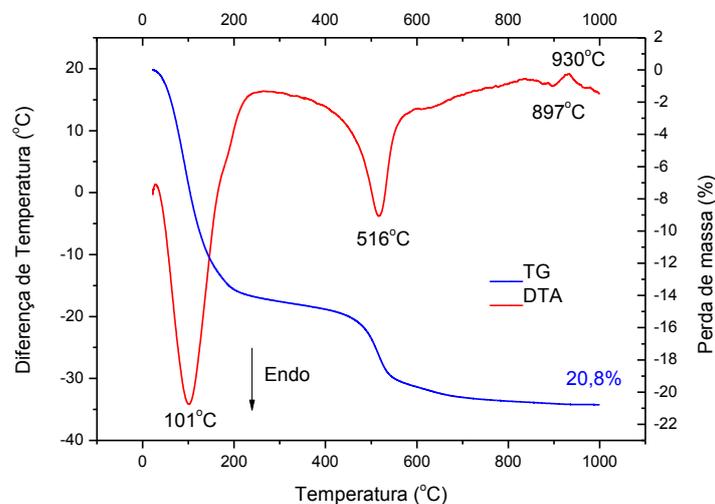


Figura 2 - Curva de DTA e TG da argila bentonítica Cinza Superior

Analisando a curva de DTA da argila Cinza Superior, Figura 2, foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico entre 27°C e 180°C característico da presença de água livre e adsorvida; pico exotérmico entre 180°C e 454°C indicando a decomposição de matéria orgânica, pico endotérmico entre 454°C e 580°C característico da presença de hidroxilas; pico

endotérmico entre 832°C e 913°C característica da destruição do retículo cristalino e pico exotérmico entre 913°C e 962°C característico da nucleação da mulita com liberação do quartzo  $\beta$ .

Através da curva termogravimétrica da argila cinza superior, podem-se observar as seguintes inflexões: até aproximadamente 180°C, perda de massa correspondente à perda de água livre e coordenada; 180°C e 454°C característicos da decomposição da matéria orgânica, enquanto que no intervalo de 454°C e 580°C a perda de massa correspondente à perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela argila Cinza superior 20,8%.

A argila estudada apresentou comportamento térmicos similares às análises de argilas bentoníticas de estudos anteriores <sup>(4, 7, 8)</sup>.

Difração de raios X (DRX): Na Figura 2, estão apresentados os difratogramas da amostra de argila bentonítica natural Cinza Superior.

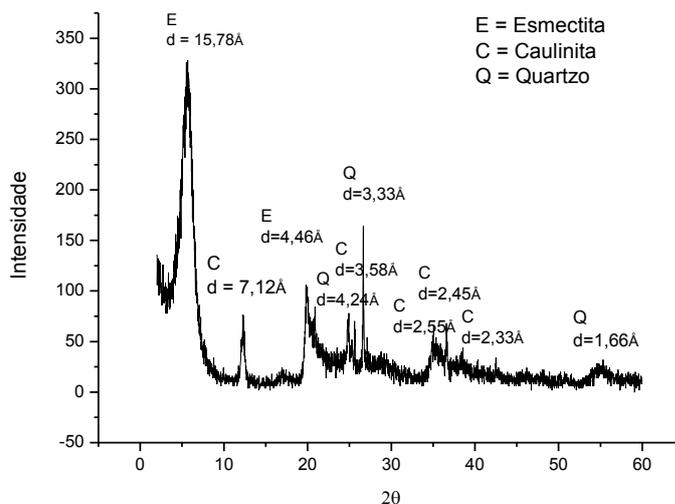


Figura 3 - DRX da argila Cinza Superior

Analisando-se o difratograma da Figura 11, observou-se presença de esmectita com distância interplanar basal de 15,78 Å e 4,46 Å, presença do argilomineral caulinita, caracterizado pelas distâncias interplanares de 7,12Å, 3,58Å, 2,45Å e 2,33Å, presença de quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de 4,24Å e 1,66Å.

De maneira global verificou-se que as argilas possuem difratogramas típicos das argilas bentoníticas <sup>(6,8)</sup>.

### Caracterização das argilas organofilizadas

Difração de raios X: A Figura 4 apresenta os resultados da influência do tempo de repouso (0/24h) e do tempo de cura (24/96h) no processo de organofilização para dispersões da argila Cinza Superior, com defloculante (CD), preparadas à temperatura ambiente (TA) nas velocidades de 1500rpm (a, b) e 17000rpm (c, d). O tensoativo utilizado no processo de organofilização foi o praepagen WB.

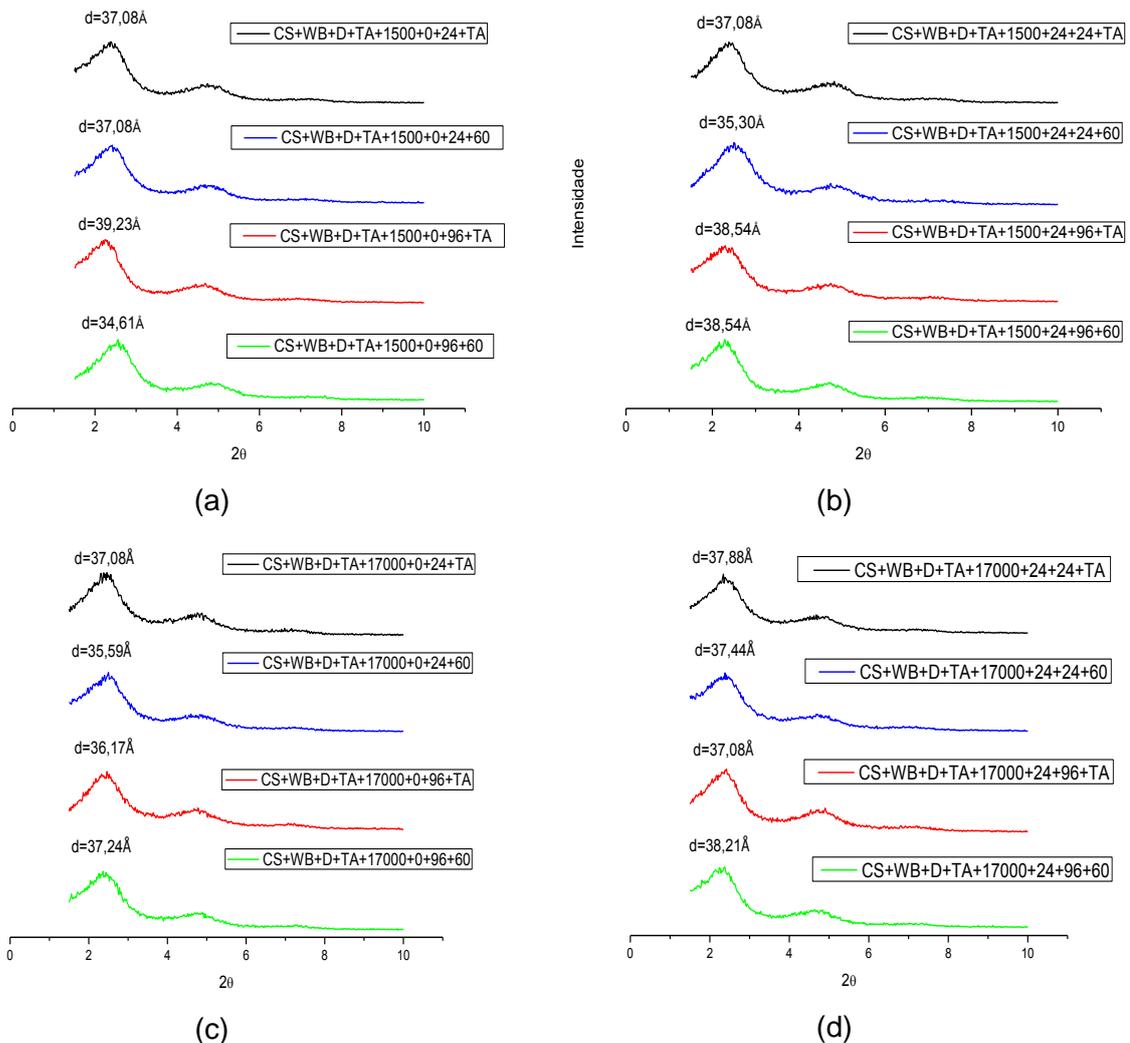


Figura 4 – DRX da influência do tempo de repouso e do tempo de cura no processo de organofilização.

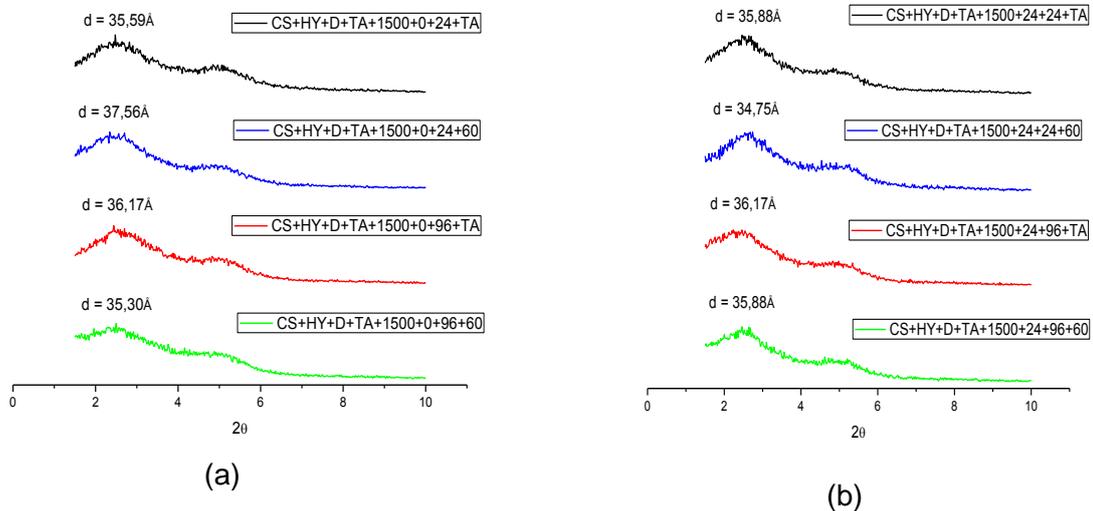
Analisando os difratogramas das argilas organofílicas, na Figura 4, obtidas a partir de dispersões da Cinza Superior e tratadas com 45% do tensoativo iônico Praepagen WB, foi verificado que nas amostras a distância original aumentou de cerca de 17Å para 39,23Å (a); 38,54Å (b); 37,24Å (c) e 38,21Å (d). O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila, o melhor resultado apresentado foi sem tempo de

repouso (antes de inserir o tensoativo), com 96h de tempo de cura após a inserção do tensoativo e amostras preparadas a TA.

Podemos notar que as intensidades relativas referentes às amostras deixadas em repouso por 96h os valores de distância interplanar basal foram maiores que as demais, evidenciando que o tempo de cura após a organofilização de 96h em qualquer um dos casos, favoreceu o aumento de intensidade dos picos. Não houve destaque significativo para a presença ou não do defloculante.

Os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da argila Cinza Superior preparadas a 1500rpm podemos observar que a velocidade de agitação da dispersão elevou a distância interplanar obtida nas amostras organofilizadas, provavelmente devido ao maior grau de delaminação da argila sem o efeito do aumento da viscosidade causado pela cura e dispersão à temperatura ambiente.

A Figura 5 apresenta os resultados da influência do tempo de repouso (0/24h) e do tempo de cura (24/96h) no processo de organofilização para dispersões da argila Cinza Superior, com defloculante (CD), preparadas à temperatura ambiente (TA) nas velocidades de 1500rpm (a, b) e 17000rpm (c, d). O tensoativo utilizado no processo de organofilização foi o praepagen HY.



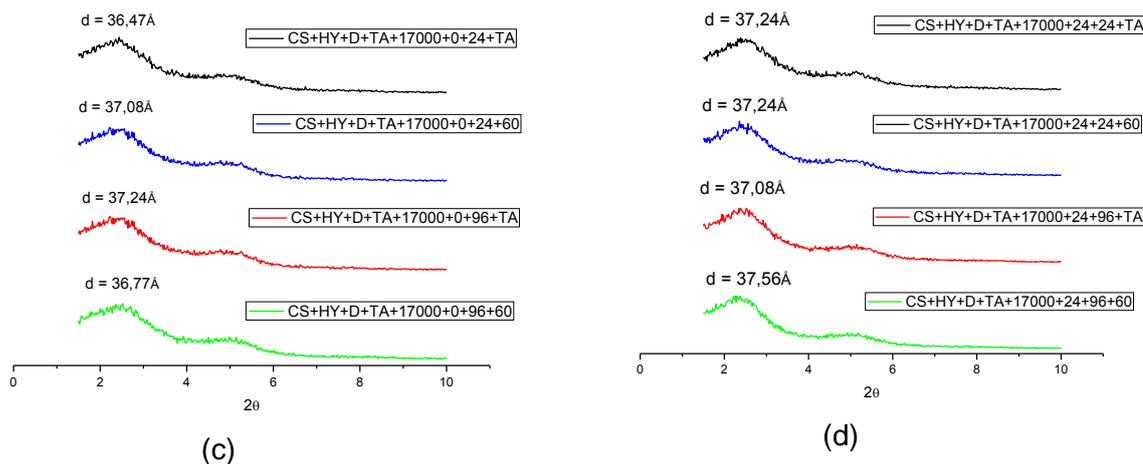


Figura 25 - DRX da influência do tempo de repouso e do tempo de cura no processo de organofilização.

Analisando os difratogramas das argilas organofílicas, na Figura 5, obtidos a partir de dispersões da Cinza Superior e tratadas com 45% do tensoativo iônico Praepagen HY, foi verificado que as amostras a distância original aumentou de cerca de 17Å para cerca de 37,56Å (a); 36,17Å (b); 37,24Å (c) e 37,56Å (d). O aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indica que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila, o melhor resultado apresentado foi com 24h de tempo repouso, com 96h de tempo de cura após a inserção do tensoativo e amostras preparadas a 60°C.

Foram analisados os difratogramas das argilas organofílicas obtidas a partir de dispersões da Cinza Superior preparadas a 17000rpm e TA sem cura. Podemos observar que a presença do defloculante aumentou a viscosidade da dispersão, e reduziu o grau de organização das moléculas, fato este, perceptível através da redução das intensidades dos picos de difração referentes a distancia interplanar basal. Comparando-se os mesmos resultados obtidos a 1500rpm, observou-se que não houve modificação dos resultados.

## CONCLUSÕES

Frente os resultados obtidos, conclui-se que:

- os ensaios de caracterização por AG, EDX, DRX, DTA e TG evidenciaram que a amostra é constituída por argilominerais do grupo da esmectita, com a

presença do mineral acessório, quartzo e pequena contaminação de caulinita, podendo ser classificada com uma argila do tipo bentonita;

- os difratogramas das argilas organofílicas obtidos a partir de dispersões da argila Cinza Superior, tratada com 45% dos tensoativos iônicos Praepagen WB® e HY®, apresentaram aumento do pico característico do argilomineral esmectítico indicando que houve intercalação do tensoativo iônico na fração argila;
- com relação as variáveis de processo de organofilização podemos observar que a argila Cinza Superior organofilizada com o tensoativo praepagen WB apresentou maior distância interplanar (39,23Å) no tempo de cura zero, e 96h em repouso à temperatura ambiente depois da organofilização. Já para a mesma amostra organofilizada com o tensoativo praepagen HY, o melhor resultado apresentado (37,56Å) foi com 24h de tempo repouso, com 96h de tempo de cura após a inserção do tensoativo e amostras preparadas a 60°C.
- Quanto maior a distância interplanar basal indica que melhor foi o efeito da organofilização.

## REFERÊNCIAS

- (1) Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Valenzuela-Díaz, F. R. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 54, n. 330, São Paulo, 2008.
- (2) Gonzaga, A. C.; Sousa, B. V.; Santana, L. N. L.; Valenzuela-Díaz, F. R.; Rodrigues, M. G. F. Preparação de argila organofílica para uso como carga nanométrica. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, São Paulo, 2005.
- (3) Neto, E. T.; Neto, A. A.T. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Quím. Nova*, v. 32, n. 3, São Paulo, 2009.
- (4) Ferreira, H. S. Otimização do processo de organofilização de bentonitas visando o seu uso em fluidos de perfuração não aquosos. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), 2009.

- (5) Valenzuela Diaz, F. R. Preparação a Nível de Laboratório de Algumas Argilas Esmectíticas Organofílicas. Tese (Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), 1994.
- (6) Souza Santos, P. Ciência e tecnologia de argilas, Editora Edgard Blücher, v. 2, p. 609, São Paulo, 1989.
- (7) Campos, L. F. A. Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos/UFCG), 2007.
- (8) Ferreira, H. S., Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos/UFCG) 2005.

## STUDY OF PROCESS VARIABLES FOR THE ORGANOPHILIZATION BENTONITE CLAY OF CUBATI, PB

### ABSTRACT

This work aims the development of organoclays using ionic surfactants and several varieties of smectite from Cubati, PB for application in organic base drilling. The following materials were used: Bentonite Clay of type Superior Grey from the District of Cubati, PB and ionic surfactants Praepagen WB® and Praepagen® HY. The bentonite clay was characterized with diffraction leisure (GA), chemical composition by X-ray fluorescence (EDX), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG) and thermal differential (DTA). The clay was improved and then transformed into sodium and later in organoclays. The results showed that The results showed intercalation of ionic surfactant in the clay fraction, and that the process variables did not affect the organophilization process being the type of surfactant influential in the process.

Key-words: bentonite clays, organoclays and process variables.