

Influência dos cátions lítio (Li^+), sódio (Na^+) e potássio (K^+) na reologia de bentonitas brasileiras para uso em fluidos de perfuração base aquosa

(Influence of lithium (Li^+), sodium (Na^+) and potassium (K^+) on the rheology of Brazilian bentonites for use in water-based drilling fluids)

I. A. da Silva¹, F. K. A. de Sousa², R. R. Menezes³, H. S. Ferreira⁴, G. de A. Neves³, H. C. Ferreira³

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais; ²Unidade Acadêmica de Engenharia de Produção; ³Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, Brasil 58109-970

⁴Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil 58051-900
isabelle_albuquerquecg@hotmail.com, kegalves@gmail.com, romualdomenezes@gmail.com, hebersivini@gmail.com, gelmires.neves@ufcg.edu.br, heber.ferreira@ufcg.edu.br

Resumo

Os cátions lítio (Li^+), sódio (Na^+) e potássio (K^+) encontram-se em primeiro lugar no plano de seletividade para a obtenção de bentonitas monocatiônicas a partir das policatiônicas, influenciando de forma específica o comportamento reológico dos fluidos de perfuração base água. O objetivo deste trabalho foi estudar a influência do Li^+ , Na^+ e K^+ na reologia de bentonitas do estado da Paraíba, Brasil, para uso em fluidos de perfuração à base de água. Os novos depósitos de bentonitas brasileiras foram comparados com base nas suas características químicas, físicas, mineralógicas, propriedades reológicas e de filtração. As amostras de bentonitas foram caracterizadas por meio da composição química através do método clássico, capacidade de troca de cátions, análise granulométrica por difração a laser, difração de raios X e análises térmicas. A reologia das dispersões foi estudada e determinadas as viscosidades aparente, viscosidade plástica e limite de escoamento com base nas normas da API e Petrobras, além dos estudos de inchamento em água e filtrado. Os resultados mostraram uma melhora significativa nas propriedades reológicas e de filtração das dispersões após a aditivização com os carbonatos de lítio e de sódio, nessa ordem, havendo presença de tixotropia nas curvas de fluxo das dispersões de argilas estudadas.

Palavras-chave: bentonitas, carbonatos alcalinos, fluidos de perfuração.

Abstract

The lithium (Li^+), sodium (Na^+) and potassium (K^+) cations are first in the plane of selectivity for obtaining monocationic bentonites from the polycationics, specifically influencing the rheological behavior of water based drilling fluids. The aim of this work was to study the influence of Li^+ , Na^+ and K^+ in the bentonite rheology of Paraíba State, Brazil, for use in waterborne drilling fluids. The new deposits of Brazilian bentonites were compared based on their chemical, physical, mineralogical characteristics, rheological and filtration properties. The bentonite samples were characterized by the chemical composition through the classical method, cation exchange capacity, particle size analysis by laser diffraction, X-ray diffraction and thermal analysis. The rheology of the dispersions was studied and the apparent viscosities, plastic viscosity and flow limit were determined based on API and Petrobras standards, in addition to studies of water swelling and filtration. The results showed a significant improvement in the rheological and filtration properties of the dispersions after the additivization with the lithium and sodium carbonates, in that order, with thixotropy being present in the flow curves of the studied clay dispersions.

Keywords: bentonite, alkaline carbonates, drilling fluids.

INTRODUÇÃO

A modificação da superfície dos argilominerais recebeu atenção significativa durante os últimos anos por causa da oportunidade de criar novos materiais e novas aplicações, além de serem abundantes e de baixo custo [1, 2]. Características particulares das argilas, tais como estrutura e composição química, resultam em excelente capacidade de adsorção que é um dos fatores que explica sua extensa aplicação industrial, tecnológica, agrícola e ambiental [3, 4].

Sendo assim, existe grande diversidade de aplicações que envolve as argilas e suas possíveis modificações, a exemplo do uso em fluidos de perfuração [5-7]. Quando se trata de processos de perfuração, os fluidos são considerados como 'o sangue' desse processo e a indústria do petróleo vem a cada dia exigindo uma constante busca por fluidos de perfuração adequados para suportar condições extremamente severas de temperatura e pressão. As propriedades reológicas dos fluidos de perfuração estão diretamente relacionadas ao sucesso da conclusão de um poço por perfuração e ao custo

do projeto [8, 9]. O termo tixotropia veio originalmente da ciência dos coloides e mais recentemente foi melhor definido [10-12]. Embora esse termo tenha passado por mudanças na sua definição de acordo com a área de interesse [13], uma definição aceita de tixotropia envolve a diminuição gradual da viscosidade sob tensão de cisalhamento seguido por uma recuperação gradual da estrutura quando a tensão é removida [14, 15]. No campo da perfuração [16], as principais propriedades reológicas de interesse, que se encontram vinculadas ao desempenho do fluido são: índice de fluxo (comportamento), índice de consistência, viscosidade aparente, viscosidade plástica, limite de escoamento e força gel. O volume de filtrado, em especial, é outro parâmetro de muita importância para fluidos de perfuração base água, pois se não controlados adequadamente podem causar diversos problemas, como: invasões excessivas de filtrado nas formações geológicas; desmoronamento de formações hidratáveis; avaliações equivocadas da formação que está sendo perfurada; redução do diâmetro do poço e aprisionamento da coluna de perfuração, que contribui fortemente para o processo de prisão diferencial [17]. A viscosidade aparente é usada como índice para avaliar a troca de cátions em argilas montmoriloníticas e a viscosidade plástica é uma constante análoga à viscosidade de fluidos newtonianos [15].

É conhecido que as 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 pelos íons Li^+ , Na^+ e outros semelhantes, comprovando que essas propriedades são diretamente afetadas pelo tipo de cátion interlamelar presente [18, 19]. Para isto, uma das modificações tradicionais nas bentonitas é a sua transformação de policatiônicas para monocatiônicas através de carbonatos alcalinos, usualmente empregados devido a sua alta solubilidade e baixo custo (com exceção do lítio) [20]. É de domínio público que o carbonato de sódio é usado internacionalmente para transformação das bentonitas policatiônicas em sódicas com baixo custo e boa eficiência. Academicamente, resolvemos incluir os carbonatos de lítio, sódio e potássio de forma a ter uma visão comparativa dos seus efeitos, muito embora seja do nosso conhecimento que o carbonato de lítio é excessivamente caro e que o carbonato de potássio é ineficiente. Embora o carbonato de lítio apresente um custo superior, quando comparado aos outros carbonatos, suas características são bastante favoráveis e, devido a isso, a sua eficiência na reologia de fluidos base água precisa ser melhor estudada, uma vez que estudos com esse enfoque específico não são encontrados na literatura, apenas para aplicação em fluidos base orgânica [21].

Na reação de troca de cátions, que é uma reação de dupla troca, há a formação de carbonatos dos cátions eliminados da superfície do argilomineral, sendo, portanto, fixados como novos carbonatos, que são menos solúveis e conseqüentemente deixam de competir pelas posições de troca. Essa reação tem por base a CTC (capacidade de troca de

cátions) das argilas, que é transformada na massa do aditivo que irá interagir com a argila. Para reforçar a ação de massa, quantidades superiores à CTC das argilas são adicionadas de forma a melhorar a eficiência das reações [22]. As reações de troca de cátions são seletivas, havendo no contexto atual uma predominância de dados empíricos, sendo relacionadas algumas ordens de preferências, a exemplo de: Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , dentre outras, podendo-se facilmente observar que o Li^+ , Na^+ e K^+ estão em primeiro plano de seletividade [23, 24]. O comportamento dos cátions Li^+ , Na^+ e K^+ , quando intercalados nas lamelas de bentonitas, é diferente, especialmente quanto à interação com as folhas de sua microestrutura, uma vez que a propriedade de inchamento dessas argilas depende dos tamanhos e cargas desses íons [25]. Devido às suas características químicas, o Li^+ e o Na^+ hidratam mais facilmente que o K^+ , pois do Li^+ para o K^+ o tamanho dos átomos aumenta, o elétron externo fica mais afastado ainda do núcleo e a energia de ionização diminui, portanto, quanto menor o tamanho do átomo, maior a hidratação. Os metais alcalinos apresentam configuração eletrônica terminada em ns^1 . O único elétron existente na camada de valência está relativamente afastado do núcleo e protegido pela camada interna preenchida. Por isso esse elétron pode ser removido com facilidade de modo que pode ser separado a partir do oxigênio do silício tetraedral da superfície da bentonita, devido a fracas forças iônicas e forças de van der Waals. Por outro lado, o K^+ permanece ligado à superfície dos tetraedros de oxigênio e silício [24, 26]. Além disso, mesmo em pequenas quantidades, estes cátions podem controlar a capacidade total de sorção do sistema [25, 27]. Com relação ao K^+ , acredita-se ainda que, em contato com as bentonitas, ele pode ser adsorvido de maneira irreversível causando o colapso do espaço interlamelar. O K^+ , em contraste com o Li^+ e Na^+ , fixa-se em uma cavidade da folha tetraédrica quando acompanhado por desidratação, de forma definitiva, com a diminuição do espaço interlamelar e essa adsorção resulta na redução da distância interplanar basal para 10 Å com uma estrutura próxima a das micas. Este comportamento pode ser explicado por sua baixa energia de hidratação quando comparado com outros cátions e por razões estéricas, nas quais o diâmetro do K^+ se encaixa particularmente bem para a dimensão da cavidade da folha tetraédrica [28, 29].

O Brasil é responsável por 2% da produção mundial de bentonita. Os Estados Unidos são os maiores produtores de bentonita no mundo, sendo responsáveis por mais de 43% da produção mundial, seguido pela Grécia (9,4%) e Turquia (8,5%). As maiores reservas mundiais localizam-se nos Estados Unidos, no estado de Wyoming. As maiores reservas brasileiras estão localizadas nos estados da Paraíba e do Paraná, com respectivamente 55 e 24% do total disponível. Os grandes depósitos do estado da Paraíba situam-se no município de Boa Vista, PB, possuindo as bentonitas de melhor qualidade do país, porém, devido à exploração desordenada, atualmente encontram-se em fase de exaustão [30]. Outros novos depósitos foram descobertos no estado da Paraíba (PB), fato que pode representar uma

interessante alternativa tecnológica à futura escassez das bentonitas na região, ampliação da produção mineral e consolidação do estado como o maior produtor do país, evitando-se ainda a necessidade de importação desse insumo [31]. Geologicamente, as bentonitas são formadas pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, porém as novas ocorrências de bentonitas são derivadas da decomposição de pegmatitos; a desvitrificação desses materiais, em condições alcalinas, proporcionou a formação desses argilominerais [31]. Tendo em vista que a natureza da mistura de minerais e a composição dos minerais argilosos individuais podem variar radicalmente em uma extensão de poucos centímetros em apenas um depósito [30], estudar diferentes depósitos de uma mesma região pode apresentar bentonitas com diferentes comportamentos. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência do lítio (Li^+), sódio (Na^+) e potássio (K^+) na reologia de bentonitas do estado da Paraíba, Brasil, para uso em fluidos de perfuração à base de água. Os novos depósitos de bentonitas brasileiras são comparados com base nas suas características químicas, físicas, mineralógicas, propriedades reológicas e de filtração.

MATERIAIS E METODOLOGIA

Materiais: para esse estudo foram selecionadas três amostras (AM1, AM2 e AM3) pertencentes aos novos jazimentos do estado da Paraíba, Brasil. As amostras de bentonitas em estudo foram beneficiadas industrialmente, sem misturas ou blendas, utilizando a moagem em moinho tipo Raymond, em circuito fechado com classificador pneumático (centrifugação via seca), no qual as impurezas (acessórios) foram parcialmente eliminadas, obtendo-se um produto com granulometria abaixo de 200 mesh ($75 \mu\text{m}$), fornecida pela (Bentonorth Minerais, Soledade, PB, Brasil), em beneficiamento tipicamente industrial. Os carbonatos utilizados na transformação das amostras policatiônicas em monocatiônicas foram: carbonato de lítio P.A. (Li_2CO_3) P.M. 73,89, pureza 99,0%; carbonato de sódio anidro P.A. (Na_2CO_3) P.M. 105,99, pureza 99,5%; e carbonato de potássio anidro P.A. (K_2CO_3) P.M. 138,21, pureza 99,0%, provenientes da Labsynth Produtos para Laboratórios, Diadema, SP, Brasil.

Metodologia: a caracterização das argilas foi realizada por meio das técnicas de: i) análise granulométrica com o equipamento Cilas 1064, sendo utilizados 5 g de argila para 8,9 mL de hexametáfosfato de sódio; somente nas amostras policatiônicas foi utilizado o referido defloculante para análise, uma vez que os carbonatos utilizados nas amostras aditivadas atuaram como defloculantes nas dispersões; ii) análise química pelo método clássico (volumetria, gravimetria e titulometria); iii) difração de raios X (DRX) por meio do equipamento XRD 6000 da Shimadzu; iv) análises térmicas (ATD, análise térmica diferencial, e ATG, análise termogravimétrica) através de um sistema de análises térmicas da BP, RB-3000; v) capacidade de troca de

cátions (CTC), determinada pelo método desenvolvido pela Embrapa [32]. As impurezas das amostras foram avaliadas quantitativamente através do método de determinação do teor de argila [32], que leva em consideração a velocidade de queda de partículas em meio viscoso sob ação da gravidade a uma dada densidade. As partículas grosseiras foram separadas por tamização, enquanto argila e silte por tempo de sedimentação; a massa inicial utilizada foi de 50 g de argila (massa seca). Não foram utilizados métodos baseados na difração de raios X, uma vez que a estrutura pouco cristalina que as bentonitas possuem dificulta a quantificação da fração argila.

O processo de aditivação utilizado na transformação das amostras policatiônicas em monocatiônicas foi realizado levando-se em consideração a umidade, sendo calculados o equivalente grama e o milequivalente grama de cada carbonato envolvido (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 e K_2CO_3) tomando por base a CTC (parâmetro para aditivação) de cada amostra original (policatiônica). Através da massa da amostra que foi utilizada, foram calculadas as massas de carbonatos necessárias para aditivar cada amostra de argila. Sabendo-se o valor da umidade das amostras, foi colocada água para que junto a ela fosse atingida a umidade ideal de 30-40%. Foram então colocadas em sacos fechados durante 5 dias de cura (processo Padua) para então ser iniciado os estudos reológicos e de filtração. As dispersões de bentonitas policatiônicas e aditivadas foram preparadas com a concentração especificada na norma API [33], sendo de 22,3 g/350 mL de água deionizada (6,43%), e Petrobras [34], sendo de 32,1 g/500 mL de água deionizada (6,43%); ambas utilizam a mesma concentração. Após preparação permaneceram em repouso por 24 h e, em seguida, foram realizados os estudos reológicos.

O inchamento das amostras base aquosa foram determinados com base na norma ASTM D 5890 [35], que mostra a compatibilidade das amostras com o meio (água). Em uma proveta de 100 mL e altura de aproximadamente 180 mm adicionaram-se 50 mL de água deionizada e 1 g de argila; após 24 h mediu-se, em mL, o quanto essa argila inchou e, em seguida, misturou-se manualmente com um bastão de vidro a argila com a água (para se obter uma maior dispersão) e com mais 24 h mediu-se novamente, após essa agitação. As classificações consideradas para o inchamento foram: valores iguais ou inferiores a 2 mL/g foram considerados como não inchamento; valores maiores que 2 mL/g e menores ou iguais a 5 mL/g como inchamento baixo; valores maiores que 5 mL/g e menores ou iguais a 8 mL/g como inchamento médio; e valores acima de 8 mL/g como inchamento alto [36]. As propriedades reológicas determinadas nas dispersões de bentonitas estudadas foram viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP), em viscosímetro Fann 35A, e limite de escoamento (LE), para cálculo da relação LE/VP. Também foi estudado o volume de filtrado (VF), em filtro prensa da Fann. Os fluidos base água obtidos seguiram as normatizações estabelecidas pela API [33] e Petrobras de viscosificante para fluidos usados na exploração e produção de poços de petróleo e gás [34]. Curvas

de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) foram obtidas em Pa.s⁻¹ através do viscosímetro Brookfield DV3T (spindle LV4), visando observar o comportamento tixotrópico das dispersões.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela I estão contidos os resultados de CTC das amostras policatiônicas (parâmetro para calcular a quantidade de cada carbonato utilizado na aditivção). Verificou-se que os resultados de CTC se apresentaram entre 54,19 e 92,96 meq/100 g. A AM3 apresentou a CTC mais baixa, a AM1 apresentou CTC superior às demais e a AM2 uma CTC intermediária, resultados típicos de argilas bentoníticas [5, 36-38]. Estudos [22, 37] apontam que a CTC das argilas influencia diretamente os resultados de propriedades reológicas e de filtração de suas dispersões, fato este que pode ser observado nesse estudo. Tais valores poderiam ser maiores se menos impurezas (quartzo, carbonatos, etc.) estivessem presentes [39, 40].

A Fig. 1 ilustra resultados de difração de raios X das amostras policatiônicas estudadas. Observaram-se as seguintes fases mineralógicas: esmectita (JCPDS 10-0357), caracterizada pelas distâncias interplanares, d_{hkl} , de 15,20, 4,48 e 3,05 Å, confirmadas pelo uso do etilenoglicol cujos resultados não estão apresentados neste trabalho pelo fato dessas características já serem conhecidas [41]; caulinita (JCPDS 78-2110), caracterizada por d_{hkl} de 7,14, 3,365 e 2,55 Å; quartzo (JCPDS 46-1045), caracterizado por d_{hkl} de 4,26, 3,34, 2,16, 1,81 e 1,67 Å; e na amostra AM3 observou-se a presença de calcita (JCPDS 05-0586), caracterizada por d_{hkl} de 3,01 e 1,92 Å. Foi possível observar uma relação entre esses resultados com a CTC das amostras (Tabela I), nos quais os maiores valores de distâncias interplanares nos picos característicos das esmectitas também representaram maiores valores de CTC. A literatura apresenta difratogramas semelhantes para outras argilas bentoníticas [9, 21, 40].

A Fig. 2 ilustra as curvas de ATD e ATG das amostras policatiônicas. Analisando as curvas de ATD das amostras (Fig. 2a) foram observadas as seguintes transformações térmicas: i) grande pico endotérmico em torno de 100 °C, caracterizando a presença de água livre e adsorvida, que foi menor nas argilas aditivadas com potássio, seguida do sódio e do lítio; o íon potássio é uma exceção dentre os íons monovalentes, devido ao seu raio hidratado ajustar-se perfeitamente no espaço entre camadas, restando com isso menos água, diferentemente dos outros cátions monovalentes (lítio e sódio) que se hidratam excessivamente, causando o inchamento da argila e com isso restando mais água; de forma geral, os íons com menor diâmetro hidratado tendem a ter maior atividade inibidora de reatividade, e são considerados

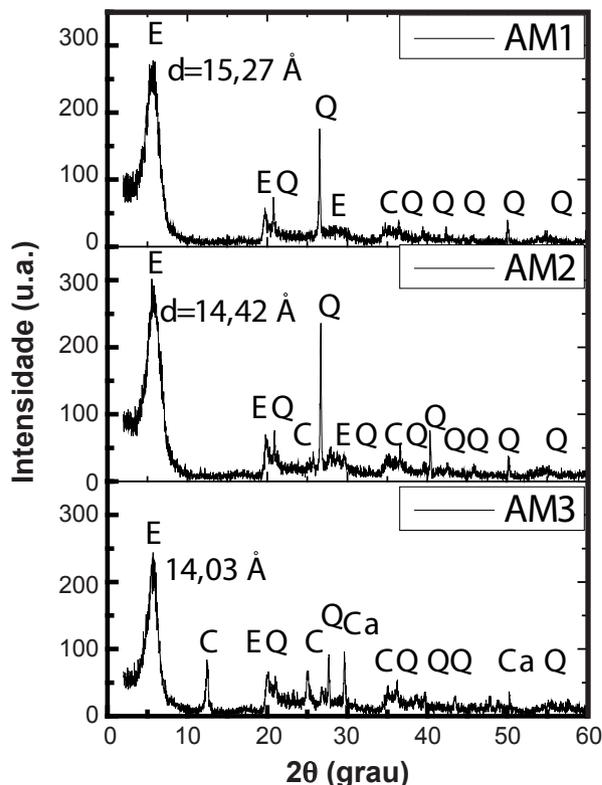


Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras policatiônicas (E - esmectita, Q - quartzo, C - caulinita, Ca - calcita).

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of polycationic samples (E - smectite, Q - quartz, C - kaolinite, Ca - calcite).]

uma ótima alternativa no controle de expansão de formações ativas; ii) banda exotérmica em torno de 180 a 450 °C, correspondente à combustão de matéria orgânica; iii) pico endotérmico em torno de 510 °C caracterizando a presença de hidroxilas da folha octaédrica; iv) pico endotérmico com máximo em 900 °C característico da destruição do retículo cristalino; e v) pico exotérmico com máximo em 940 °C característico da nucleação de mulita com liberação de quartzo β a partir da estrutura amorfa criada anteriormente. A ATD da amostra AM3 apresentou um pico endotérmico com máximo em 700 °C característico da presença de carbonatos, provavelmente a calcita (CaCO₃), observada também nos resultados de DRX (Fig. 1). Analisando as curvas de ATG (Fig. 2b) das amostras, observou-se que as perdas totais de massas das amostras policatiônicas foram de 18,37, 15,98 e 22,70%, respectivamente, correspondentes às perdas de água, de matéria orgânica e de hidroxilas. Como se observa, a AM3 apresentou a menor perda de massa [41, 42], diferentemente da AM1 que teve maior perda de massa, podendo influenciar diretamente as propriedades reológicas e de filtração das dispersões.

Na Tabela II estão contidos os resultados quantitativos dos teores de impureza e fração argilosa [32] presentes nas amostras em estudo. Pôde-se observar que os percentuais de impurezas foram baixos, provavelmente pelo fato das amostras já terem sido beneficiadas industrialmente antes dos processos. Podemos observar relação entre os teores de impurezas das amostras e seus resultados de CTC (Ta-

Tabela I - CTC das amostras policatiônicas.
[Table I - CEC of polycationic samples.]

Argila	AM1	AM2	AM3
CTC (meq/100 g)	92,96	71,29	54,19

bela I). Os minerais acessórios existentes na composição de argilas esmectitas tendem a trazer influência negativa para as propriedades reológicas dos fluidos de perfuração base água, dentre outras aplicações, nas quais a redução dessas impurezas também pode ser capaz de concentrar a fração de partículas argilosas melhorando com isso suas propriedades reológicas, seja no estudo de propriedades de argilas naturais e sódicas com hidratação [43], análise de solos [44], estudos relacionados à matéria orgânica de argilas [45, 46], dentre outros. Fato este que foi observado nesse estudo. Como a metodologia utilizada toma por base o tamanho

das partículas através de um processo mecânico [32], podem haver impurezas contidas nas frações argilosas, porém, em quantidades pequenas.

Na Tabela III estão contidas as distribuições granulométricas das amostras policatiônicas e aditivadas em estudo. Pôde-se observar que o diâmetro médio (D_m) diminuiu nas amostras aditivadas quando comparadas com suas respectivas policatiônicas; a fração $x < 2 \mu\text{m}$, para as amostras policatiônicas aumentou nas amostras aditivadas quando comparadas com suas respectivas policatiônicas e a fração $x < 20 \mu\text{m}$ diminuiu na maioria das amostras aditivadas quando comparadas com suas respectivas policatiônicas. O D_m das amostras aditivadas diminuiu e a fração $x < 2 \mu\text{m}$ aumentou quando comparadas com suas respectivas amostras policatiônicas devido ao fato dos carbonatos atuarem como defloculantes nas dispersões das amostras aditivadas, evitando assim a aglomeração das partículas; além disso, o processo de aditivação auxilia em uma maior concentração da fração argilosa, pois os carbonatos atuam na argila e não nos minerais acessórios. As amostras aditivadas com o K_2CO_3 apresentaram resultados inferiores (devido a problemática que envolve o íon K^+ vista na introdução), seguido das amostras aditivadas com Na_2CO_3 e Li_2CO_3 ; este último apresentou os melhores resultados, devido às suas características químicas também vistas anteriormente. O fato da AM1 ter apresentado maior teor de fração $x < 2 \mu\text{m}$ e maior CTC (Tabela I) possibilita uma maior área superficial, facilitando a absorção e adsorção de líquidos, a exemplo da água utilizada nas dispersões para uso em fluidos base aquosa, podendo influenciar também nas propriedades reológicas e de filtração de dispersões dessa amostra [41, 42]. Estudos [47, 48] mostram que melhores propriedades reológicas são encontradas em amostras com menores diâmetros médios e com maiores teores de partículas com

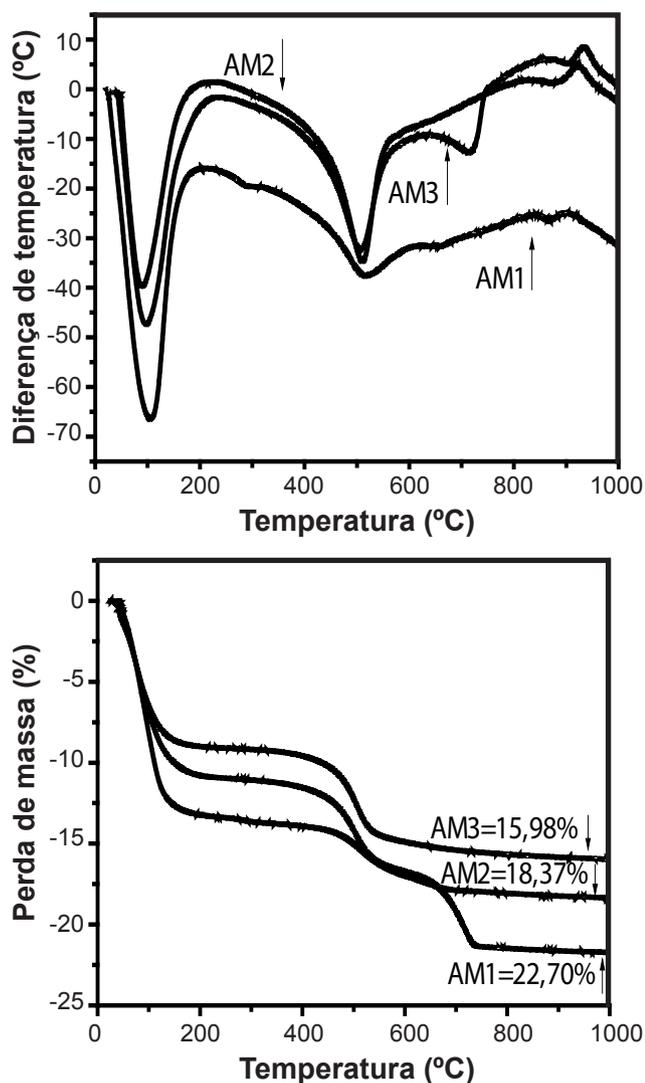


Figura 2: Curvas de ATD (a) ATG (b) das amostras policatiônicas. [Figure 2: DTA (a) TGA (b) curves of polycationic samples.]

Tabela II - Teores de impurezas e de fração argilosa das amostras policatiônicas.

[Table II - Impurity and clay fraction levels of polycationic samples.]

Argila	AM1	AM2	AM3
Impurezas (%)	0,10	0,34	1,68
Fração argila (%)	99,90	99,66	98,32

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

[Table III - Granulometric distribution by laser diffraction of the studied samples.]

Argila	$x < 2 \mu\text{m}$ (%)	$2 \mu\text{m} < x < 20 \mu\text{m}$ (%)	$x > 20 \mu\text{m}$ (%)	D_m (μm)
AM1	51,24	38,31	5,39	5,06
AM1-Li	55,36	41,38	0,00	3,26
AM1-Na	53,91	42,48	0,00	3,61
AM1-K	31,14	63,53	0,16	5,17
AM2	31,94	64,67	3,39	4,99
AM2-Li	41,88	55,54	2,58	4,62
AM2-Na	41,68	56,99	1,33	4,62
AM2-K	29,92	61,48	3,50	5,10
AM3	21,18	68,73	4,47	5,62
AM3-Li	32,33	57,77	4,32	5,58
AM3-Na	30,07	59,94	4,39	5,60
AM3-K	20,56	69,04	4,53	5,87

Nota: D_m - diâmetro médio.

$x < 2 \mu\text{m}$, fato este que foi observado no presente estudo.

Na Tabela IV estão contidos os resultados das composições químicas das amostras policatiônicas e aditivadas. Pôde-se observar que não houve mudanças significativas na composição química das amostras policatiônicas e aditivadas. As amostras em estudo apresentaram elevados teores de SiO_2 (>43%) e Al_2O_3 (>17%) provenientes das folhas tetraédricas e octaédricas, sílica livre e outros minerais. Para o Fe_2O_3 , observou-se que as amostras apresentaram teores entre 4 e 9%. A presença do Fe, Mg e outros provavelmente foi decorrente de substituições isomórficas que ocorrem na folha octaédrica [49], permanecendo após o processo de aditivação, o que indica que estão continuamente presentes ao longo da rede cristalina, mesmo com a aditivação [50]. A amostra AM3 apresentou teor de CaO considerável em relação às demais amostras, provavelmente devido ao fato dessa amostra ser proveniente de uma região derivada da decomposição de pegmatitos. Como a AM3 é uma amostra com grande quantidade de caulinita, a presença desse argilomineral faz com que haja mudanças nas propriedades físicas e químicas da amostra, pois apesar das folhas tetraédricas e octaédricas desses diferentes argilominerais serem semelhantes, há muitas mudanças nas composições e estruturas mineralógicas, sendo uma delas a ausência de água intercamada na caulinita [36, 40]. Devido a isto, é possível observar nos resultados anteriores (Tabelas I, II e III; Figs. 1 e 2) que a AM3 apresentou comportamento diferente das demais amostras. As amostras aditivadas com os carbonatos Na_2CO_3 , Li_2CO_3 e K_2CO_3 apresentaram os respectivos cátions em suas composições químicas, evidenciando a eficácia do processo de aditivação. Os resultados apresentados são típicos das argilas do estado da Paraíba, Brasil [40, 41], porém, composições químicas semelhantes também são encontradas quando comparadas com argilas importadas [21, 37, 42, 43].

Na Tabela V estão contidos os resultados de inchamento [35] em água das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas. Pôde-se observar que todas as argilas aditivadas com Li_2CO_3 e Na_2CO_3 apresentaram grau de inchamento alto, enquanto as argilas aditivadas com K_2CO_3 apresentaram não inchamento, sendo inferiores aos inchamentos das amostras policatiônicas, cujos termos mencionados são estabelecidos [36]. É estabelecido também [35] que as medições devem ocorrer sem e com agitação manual (conforme descrição em metodologia), visando obter uma análise quando a argila está melhor dispersa na água. Observou-se também que as amostras aditivadas apresentaram maiores graus de inchamento do que todas as amostras policatiônicas, com exceção das amostras aditivadas com o K_2CO_3 . As argilas sódicas são mais fortemente hidratadas, tendo um inchamento mais significativo das partículas causando assim um grande aumento em suas propriedades reológicas, o que é reforçado pelo aumento da umidade [51]. Como encontrado em estudos anteriores [29, 52], o K^+ pode ser adsorvido de forma irreversível, causando o colapso do espaço interlamelar, havendo sua pré-cristalização quando desidratado, não voltando a ser hidratado novamente, dificultando, portanto, o grau de inchamento. O que acontece pode ser explicado com base na esfoliação ou delaminação das esmectitas aditivadas, nas quais as folhas das esmectitas quando da formação do sistema argila/água interagem entre si geralmente na forma *face to face*, através de ligações fracas quando os cátions presentes na galeria são Li^+ ou Na^+ , havendo maior facilidade de separação das folhas (esfoliação) e fácil dispersão da fração argila em água quando da obtenção das lamelas de perfuração. Este fato pôde ser observado nos resultados anteriores de caracterização, bem como confirmados no presente resultado de inchamento. Há relação desses resultados com os de PR (perda ao rubro) contidos na Tabela IV.

Tabela IV - Composição química (% em massa) das amostras em estudo.

[Table IV - Chemical composition (wt%) of the studied samples.]

Amostra	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	Li_2O	K_2O	Ti_2O	Outros	PR
AM1	56,37	18,40	8,46	3,16	1,87	-	-	0,64	0,90	1,70	8,50
AM2	53,51	22,07	4,16	3,36	2,92	-	-	0,63	0,68	0,30	12,37
AM3	46,43	23,55	4,79	2,64	6,69	-	-	0,98	0,72	0,32	13,88
AM1-Li	53,85	17,58	8,08	3,02	1,78	-	3,50	0,61	0,86	2,13	8,59
AM2-Li	50,41	20,79	3,92	3,16	2,75	-	3,89	0,59	0,64	1,12	12,73
AM3-Li	43,88	22,26	4,53	2,50	6,32	-	3,35	0,93	0,68	1,06	14,49
AM1-Na	52,69	17,20	7,91	2,95	1,74	4,90	-	0,60	0,84	2,42	8,75
AM2-Na	51,58	21,28	4,01	3,24	2,82	4,83	-	0,61	0,64	1,18	9,81
AM3-Na	44,33	22,49	4,58	2,52	6,39	4,24	-	0,94	0,68	1,22	12,61
AM1-K	53,79	17,56	8,08	3,01	1,78	-	-	4,32	0,86	2,86	7,74
AM2-K	53,44	22,04	4,15	3,35	2,92	-	-	4,27	0,68	1,55	7,60
AM3-K	44,43	22,54	4,59	2,53	6,40	-	-	3,90	0,69	2,07	12,85

Notas: PR - perda ao rubro; - ausente.

As Figs. 3a a 3c ilustram os resultados das propriedades reológicas e a Fig. 3d ilustra os resultados de filtração das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com

Tabela V - Inchamento (mL) das amostras policatiônicas e monocatiônicas aditivadas com Li_2CO_3 , Na_2CO_3 e K_2CO_3 . [Table V - Swelling (mL) of the polycationic and Li_2CO_3 , Na_2CO_3 and K_2CO_3 monocationic additive samples.]

Amostra	Policatiônica		Aditivada	
	Sem agitação	Com agitação	Sem agitação	Com agitação
AM1	2,0	4,0	Na	9,0
			Li	9,5
			K	2,0
AM2	1,5	3,5	Na	8,0
			Li	7,5
			K	2,0
AM3	1,5	2,0	Na	8,0
			Li	8,5
			K	1,0

Li_2CO_3 , Na_2CO_3 e K_2CO_3 , com base nas normas da API [33] e Petrobras [34]. Analisando a Fig. 3a, pode-se observar que tanto as amostras policatiônicas como as aditivadas com K_2CO_3 não atingiram as especificações estabelecida pelas normas API [33] e Petrobras [34], nas quais o valor de VA (viscosidade aparente) deve ser no mínimo 15,0 cP. As amostras AM1 e AM2 aditivadas com Li_2CO_3 e Na_2CO_3 satisfizeram as especificações determinadas pelas normas em estudo, com exceção da AM3 que, tanto policatiônica como aditivada com os três carbonatos estudados, não se enquadrou à norma. A Petrobras [34] utiliza a VP (viscosidade plástica) como uma forma de avaliar as propriedades reológicas dos fluidos de perfuração base água, na qual esse valor tem que ser no mínimo 4,0 cP; no entanto, a API [33] não a utiliza individualmente, apenas quando relacionada com o LE (limite de escoamento, Fig. 3c). Analisando a Fig. 3b, pode-se observar que tanto as dispersões de amostras policatiônicas como as aditivadas com K_2CO_3 não atingiram as especificações estabelecidas pela norma da Petrobras [34]. As amostras AM1 e AM2 aditivadas com Li_2CO_3 e Na_2CO_3 satisfizeram as especificações determinadas pela norma em estudo. Já a AM3 não atingiu a especificação em nenhum caso. A API [33] utiliza a relação LE/VP como uma

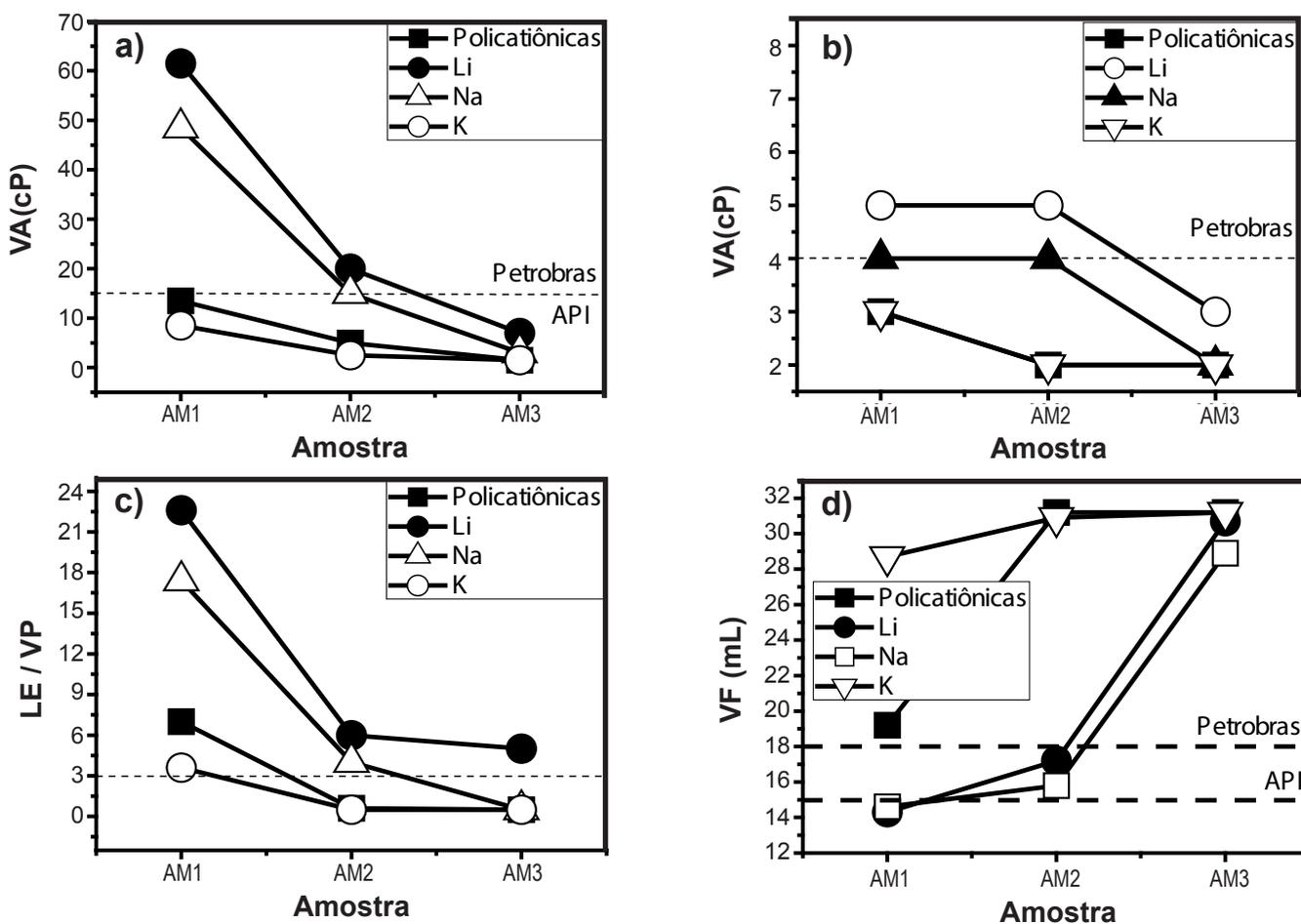


Figura 3: VA (a), VP (b), LE/VP (c) e VF (d) das amostras policatiônicas e monocatiônicas.

[Figure 3: Apparent viscosity (a), plastic viscosity (b), yield limit/plastic viscosity ratio (c), and volume of filtrate (d) of polycationic and monocationic samples.]

das formas de avaliar as propriedades reológicas dos fluidos de perfuração base água, cujo valor tem que ser no máximo 3. Sendo assim, analisando a Fig. 3c correspondente ao resultado de LE/VP das dispersões estudadas, observa-se que a AM1 não se enquadrava nas especificações, bem como dispersões de amostras aditivadas com o Li_2CO_3 , apresentando valores altos nessa relação. Nas dispersões de amostras aditivadas com o Na_2CO_3 , apenas satisfaz a norma a amostra AM3; no entanto, as dispersões de amostras policatiônicas e aditivadas com o K_2CO_3 se enquadraram nas especificações da norma, com exceção da AM1.

Em uma análise conjunta, pôde-se observar que as dispersões obtidas com a AM3 apresentaram os piores resultados reológicos, provavelmente por essa amostra se tratar de uma esmectita com grande quantidade de caulinita, como pôde ser observado e explicado nos resultados de caracterização por DRX (Fig. 1), análises térmicas (Fig. 2) e análise química (Tabela IV). A AM1, por outro lado, apresentou os melhores resultados reológicos por ser uma amostra com melhor distribuição granulométrica, tendo maior teor de fração $x < 2 \mu\text{m}$ (Tabela III) e maior CTC (Tabela I), conduzindo a uma maior área superficial e maior troca de cátions, elevando assim suas propriedades reológicas. Com relação aos cátions utilizados no processo de aditivação, devido à problemática existente com o K^+ (citada anteriormente), as dispersões obtidas com as amostras tratadas com o K_2CO_3 apresentaram propriedades reológicas inferiores às dispersões das amostras quando policatiônicas. Os melhores resultados reológicos foram obtidos com as dispersões de amostras aditivadas com o Li_2CO_3 e Na_2CO_3 . Esses resultados são explicados com base, principalmente, na esfoliação das argilas aditivadas, explicada anteriormente (Tabela V), e nas características físico-químicas dos cátions envolvidos, como por exemplo o tamanho de seus raios atômicos, características individuais de cada um, dentre outros, como são detalhados na introdução, reforçando afirmações [44, 45] da relação da distribuição granulométrica (Tabela III), cujo efeito do tamanho de partículas das argilas está relacionado com a viscosidade [53]. Estudos anteriores [24-27] mostraram que o tipo de cátion pode afetar o processo de intercalação por terem comportamentos de hidratação e intercalação diferentes com as camadas estruturais da bentonita, nas quais a força entre o cátion e a ligação de água diminui à medida que se aumenta o raio do cátion; isto significa que o Li^+ e o Na^+ têm força vinculativa com a água maior que o K^+ , hidratando-se mais.

Analisando a Fig. 3d, relativa às propriedades de filtrado com base na norma da API [33], cujo valor máximo de VF (volume de filtrado) não pode ultrapassar 15 mL, pode-se observar que nenhuma dispersão com amostras policatiônicas e aditivadas com o K_2CO_3 se enquadrava nas especificações da norma. Para as dispersões de amostras aditivadas com Li_2CO_3 e Na_2CO_3 , se enquadrava a amostra AM1. A AM3 não satisfaz nenhuma das normas nem na forma policatiônica nem aditivadas. Analisando a Fig. 3d com base na norma da Petrobras [34], cujo valor máximo de VF não pode ultrapassar 18 mL, pode-se observar que nenhuma amostra

policatiônica e aditivada com o K_2CO_3 se enquadrava nas especificações da norma. Para as amostras aditivadas com Li_2CO_3 e Na_2CO_3 , enquadraram-se as amostras AM1 e AM2, exceto a AM3. Dessa forma, pôde-se observar uma relação

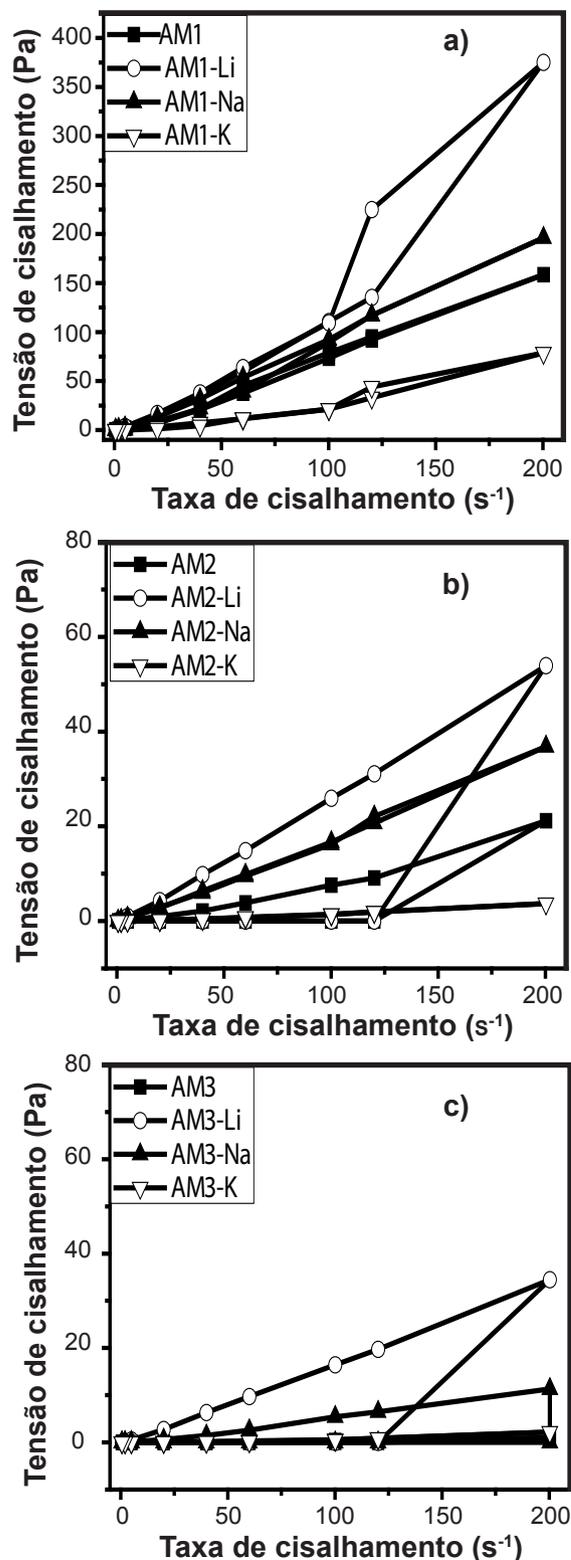


Figura 4: Curvas de fluxo das amostras policatiônicas e monocationicas.

[Figure 4: Flow curves of polycationic and monocationic samples.]

Tabela VI - Valores de tixotropia e viscosidade aparente (VA) das dispersões de argilas policatiônicas e aditivadas.
 [Table VI - Thixotropy and apparent viscosity (VA) values of polycationic and additive clay dispersions.]

Argila	Área ida Brookfield (kPa.s ⁻¹)	Área volta Brookfield (kPa.s ⁻¹)	Tixotropia Brookfield (kPa.s ⁻¹)	VA Fann (cP)
AM1	15445071	14848188	596883	13,5
AM1-Li	32582675	27911874	4670802	61,5
AM1-Na	18981207	18133244	847963	48,5
AM1-K	6469357	6008121	461236	8,5
AM2	1163945	1088957	74988	5,0
AM2-Li	5220375	2160727	3059648	20,0
AM2-Na	1709953	849554	860399	15,0
AM2-K	325062	323096	1966	2,5
AM3	79038	39735	39304	1,5
AM3-Li	3332921	1381395	1951527	7,0
AM3-Na	1061098	454285	606813	3,0
AM3-K	159908	153358	6550	1,5

entre VF e o inchamento das dispersões, nos quais resultados de inchamento podem explicar os valores de VF, uma vez que quanto menor o inchamento maior é o filtrado, relacionados com a água livre de dispersões com pouca formação de coloide [54]. Esse comportamento é visto nas dispersões de amostras policatiônicas e aditivadas com K₂CO₃, com destaque para a AM3. O contrário também foi observado, cujas dispersões de maior inchamento apresentaram menor filtrado, mostrando uma relação sobretudo com os resultados contidos na Tabela III, pois quanto maior o teor de argila maior CTC (Tabela I) e maior o inchamento das dispersões (Tabela V), tendo conseqüentemente um menor volume de filtrado (Fig. 3d). Esta relação é bastante considerada pelas indústrias devido à redução de custos trazida por amostras que apresentam alto teor de argila, embora inchamentos altos não sejam necessariamente bons para o desempenho reológico de dispersões; como mencionado, a água livre (que não forma coloide) influencia mais nas propriedades de filtrado [55]. Outra correlação observada foi entre o inchamento (Tabela V) e o LE (Fig. 3c), apresentado na forma LE/VP, cujas forças de interação de natureza elétrica partícula-partícula e hidratação dos cátions das camadas interplanares formam uma dupla camada elétrica de íons na superfície de cada folha de silicato elementar tetraédrica, resultando nas separações entre as camadas [56, 57].

A Fig. 4 ilustra as curvas de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) obtidas com o viscosímetro Brookfield e a Tabela VI apresenta os valores de tixotropia das dispersões de argilas policatiônicas e monocatiônicas aditivadas, bem como os valores da viscosidade aparente (VA) obtidos com o viscosímetro Fann 35A. O viscosímetro Brookfield trabalha no regime laminar, portanto a sua taxa de cisalhamento vai até 200 (s⁻¹), enquanto que o viscosímetro Fann 35 trabalha no regime turbulento e laminar e sua taxa de cisalhamento vai até 1022 (s⁻¹). Foram observadas curvas de fluxo com comportamentos pseudoplásticos e a presença

de histerese, indicando que houve tixotropia, uma vez que as curvas de ida e volta não coincidiram, sendo o sentido da ida da curva por cima e da volta por baixo. Na Tabela VI é possível observar que há uma relação entre as tixotropias e as viscosidades aparentes das dispersões, ou seja, os maiores valores de tixotropia também corresponderam aos maiores valores de VA, sendo os melhores resultados encontrados nas amostras aditivadas com Li⁺, Na⁺, policatiônicas e K⁺, em ordem decrescente. Além dessa relação, fatores como o comportamento tixotrópico de sistemas floculados [57] e modelagem matemática para fluidos tixotrópicos [58] são encontrados na literatura confirmando as afirmações em estudo. A Tabela VI também apresenta uma redução nos valores de tixotropia para as argilas policatiônicas quando comparadas com as aditivadas (com exceção das aditivadas com o íon K⁺ devido à sua particularidade, vista anteriormente, que a faz reter menos água e ter propriedades reológicas inferiores); isso se deve ao fato de haver modificação na estrutura das suspensões causada pela compressão da dupla camada elétrica devido à presença dos íons Li⁺, Na⁺ e K⁺ [59]. Por sua vez, essa redução na tixotropia e viscosidade ocorre devido à aglomeração entre as partículas de argilas em virtude da diminuição do número de estruturas em gel disponíveis em função e área superficial apta para a interação entre partículas [60]. De um modo geral, percebe-se que a presença das argilas nas dispersões torna o fluido tixotrópico, uma vez que há a formação de estruturas tridimensionais (géis) sustentadas pelas ligações iônicas e de hidrogênio, conferindo conseqüentemente à dispersão alta viscosidade quando em repouso, porém, como a estrutura é sustentada por ligações fracas, são rompidas com facilidade quando submetidas a uma tensão de cisalhamento [15]. Após o processo de aditivação, as argilas podem inchar até 20 vezes o volume da argila seca quando imersas em água; pode-se ver um inchamento significativo na Tabela V. Quando colocadas em água e expandida, as argilas adsorvem

a água e entram em suspensão formando espontaneamente um sol ou gel tixotrópico, permanecendo em suspensão estável por meses. Desta forma, a troca do cálcio ou magnésio por lítio e sódio aumenta a capacidade da argila de inchar espontaneamente em água, havendo maior expansão quando aditivada com o lítio e o sódio, mais precisamente com o lítio, por possuir raio com menor diâmetro hidratado, tendendo assim a apresentar maior atividade inibidora de reatividade, sendo considerado uma ótima alternativa no controle de expansão de formações ativas, fornecendo assim maiores valores de tixotropia e viscosidade (Tabela VI).

Sendo assim, este trabalho mostrou que amostras com elevados teores de esmectita apresentam comportamento reológico característico, superior ao requerido em várias aplicações, possuindo elevada tixotropia, tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento definidas, elevados valores de inchamento, VA, VP, LE e menor filtrado, contrariamente ao que acontece com amostras com elevados teores de caulinita, as quais não manifestam comportamento reológico do tipo plástico, apresentam tixotropia menos acentuada, diminuição do inchamento, VA e VP e aumento do filtrado. Além disso, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 e K_2CO_3 é a ordem decrescente dos carbonatos que apresentaram melhor compatibilidade química com as amostras de bentonita.

CONCLUSÕES

Com base no estudo da influência de diferentes cátions na reologia de bentonitas brasileiras para uso em fluidos de perfuração base aquosa, pôde-se concluir que duas das amostras em estudo (AM1 e AM2, nessa ordem) possuem grande potencial para utilização como agentes viscosificantes para fluidos de perfuração, com melhores resultados de caracterização, inchamento, propriedades reológicas, de filtração, curvas de fluxo e tixotropia. A AM3, por possuir grande quantidade de caulinita, sofreu influência negativa nos resultados. Houve também melhora significativa nos resultados de inchamento, propriedades reológicas, filtrados e curvas de fluxo das dispersões de bentonitas intercaladas com os cátions lítio (Li^+) e sódio (Na^+), nesta ordem, devido à esfoliação bem-sucedida das partículas de bentonitas com os cátions mencionados. Esses resultados para as bentonitas policatiônicas ainda foram superiores aos de bentonitas intercaladas com os cátions de potássio (K^+), sendo essa a ordem decrescente de melhores resultados com base nas normas em estudo. Pôde-se também relacionar o inchamento das amostras o volume de filtrado das dispersões e limite de escoamento. As dispersões em estudo apresentaram comportamento pseudoplástico, com a presença de tixotropia, havendo relação direta entre os resultados de tixotropia e viscosidade aparente das dispersões. Desta forma, concluiu-se que as bentonitas brasileiras em estudo são diferentes quanto as suas características físicas, químicas e mineralógicas, fato este que influencia diretamente nos seus inchamentos, nas propriedades reológicas, de filtração, curvas de fluxo e tixotropia. Além disso, os diferentes carbonatos também exercem influência expressiva sobre

os inchamentos e propriedades tanto reológicas como de filtração das dispersões de bentonitas para uso em fluidos de perfuração base água.

REFERÊNCIAS

- [1] C.S. Ezquerro, G.I. Ric, C.C. Miñana, J.S. Bermejo, *Appl. Clay Sci.* **111** (2015) 1.
- [2] M. Ding, S. Zuo, C. Qi, *Appl. Clay Sci.* **115** (2015) 9.
- [3] E. Escalera, R. Tegman, M. Antti, M. Odén, *Appl. Clay Sci.* **101** (2014) 100.
- [4] M. Vhahangwele, G.W. Mugeru, *J. Environ. Chem. Eng.* **3** (2015) 2416.
- [5] I.A. Silva, J.M.R. Costa, R.R. Menezes, H.S. Ferreira, G.A. Neves, H.C. Ferreira, *REM, Rev. Escola Minas* **66**, 4 (2013) 485.
- [6] I.A. Silva, F.K.A. Sousa, R.R. Menezes, G.A. Neves, L.N.L. Santana, H.C. Ferreira, *Appl. Clay Sci.* **95** (2014) 371.
- [7] I.A. Silva, F.K.A. Sousa, H.S. Ferreira, H.S. Ferreira, G.A. Neves, H.C. Ferreira, *Cerâmica* **63** (2017) 109.
- [8] R.H. Williams, D.K. Khatri, M.L. Vaughan, G. Landry, L. Janner, B. Mutize, M. Herrera, *in Proceedings SPE Annual Techn. Conf. Exh., Soc. Petrol. Eng., USA* (2011).
- [10] J. Mewis, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **6** (1979) 1.
- [11] H.A. Barnes, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **70** (1997) 1.
- [12] J. Mewis, N.J. Wagner, *Adv. Colloid Interface Sci.* **147-148** (2009) 214.
- [13] S. Seng, H. Tanaka, *Soils Foundations* **52**, 2 (2012) 335.
- [14] J.E. Wallevik, *Cem. Concr. Res.* **39** (2009) 14.
- [15] P.H. Shiroma, “Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonite e CMC: influência da concentração do NaCl”, Diss. Mestr., Escola Politécn. Univ. S. Paulo (2012).
- [16] J.E. Thomas, *Fundamentos da engenharia de petróleo*, Interciência. Rio de Janeiro, RJ (2001).
- [17] K.V. Farias, L.V. Amorim, H.C. Ferreira, E. Pereira, *Cerâmica* **52** (2006) 3074.
- [18] A.E.I. Elkhalfah, S. Maitra, M.A. Bustam, T. Murugesan, *Appl. Clay Sci.* **83-84** (2013) 391.
- [19] M.S. El-Mahllawy, A.M. Sharara, M.M. Hassaan, A.M.A. Haleem, *Egyptian J. Petroleum* **22** (2013) 395.
- [20] P. Skalle, *Drilling fluid engineering*, Paal Skalle & Ventus Publ. ApS, Denmark (2011) 23.
- [21] D. Zhou, D. Zhang, J. Tang, X. Zhang, Q. Wang, L. Liao, *RSC Adv.* **5** (2015) 90281.
- [22] F. Hussin, M.K. Aroua, W.M.A.W. Daud, *Chem. Eng. J.* **170** (2011) 90.
- [23] B.L. Sawhney, *Clays Clay Miner.* **20** (1972) 95.
- [24] L. Wu, L. Liao, G. Lv, *J. Colloid Interface Sci.* **454** (2015) 1.
- [25] V. Robin, E. Tertre, D. Beaufort, O. Regnault, P. Sardini, M. Descostes, *Appl. Geochem.* **59** (2015) 74.
- [26] R. Zhu, Q. Chen, R. Zhu, Y. Xu, F. Ge, J. Zhu, H. He, *Appl. Clay Sci.* **107** (2015) 90.
- [27] J. Lu, E. Tertre, C. Beaucaire, *Appl. Geochem.* **41**

- (2014) 151.
- [28] G. Lagaly, S. Ziesmer, *Adv. Colloid Interface Sci.* **100-102** (2003) 105.
- [29] S. Kaufhold, R. Dohrmann, *Appl. Clay Sci.* **49** (2010) 98.
- [30] E. Teixeira-Neto, A.A. Teixeira-Neto, *Quim. Nova* **32**, 3 (2009) 809.
- [31] I.D.S. Pereira, I.A. Silva, J.M. Cartaxo, R.R. Menezes, L.N.L. Santana, G.A. Neves, H.C. Ferreira, *Cerâmica* **60** (2014) 223.
- [32] Embrapa, *Manual de métodos de análise de solo*, 2ª Ed., Embrapa/CNPS, Rio de Janeiro (1997).
- [33] Am. Petrol. Inst., “Recommended practice for field testing water-based drilling fluids”, 13A (1993).
- [34] Petrobras, “Ensaio de viscosificante para fluidos base água na exploração e produção de petróleo”, Cód. EP-1EP-00011-A (2011).
- [35] ASTM D 5890-11, “Standard test method for swell index of clay mineral component of geosynthetic clay liners”, (2011).
- [36] H.S. Ferreira, L.F.A. Campos, R.R. Menezes, J.M. Cartaxo, L.N.L. Santana, G.A. Neves, H.C. Ferreira, *Cerâmica* **59** (2013) 277.
- [37] R.R. Rocha, A. Zanardo, M.M.T. Moreno, *Cerâmica* **54** (2008) 332.
- [38] L. Delavernhe, A. Steudel, G.K. Darbha, T. Schäfer, R. Schuhmann, C. Wöll, H. Geckeis, K. Emmerich, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **481** (2015) 591.
- [39] A. Bennour, S. Mahmoudi, E. Srasra, N. Hatira, S. Boussen, M. Ouaja, F. Zargouni, *Appl. Clay Sci.* **118** (2015) 212.
- [40] C. Zanelli, C. Iglesias, E. Domínguez, D. Gardini, M. Raimondo, G. Guarini, M. Dondi, *Appl. Clay Sci.* **108** (2015) 102.
- [41] P.M. Bastos, B.M.A. Brito, A.J.A. Gama, J.M. Cartaxo, G.A. Neves, L.F.A. Campos, *Cerâmica* **63**, 366 (2017) 187.
- [42] L.L. Forestier, F. Muller, F. Villieras, M. Pelletier, *Appl. Clay Sci.* **48** (2010) 18.
- [43] K. Pye, S.J. Blott, *Forensic Sci. Int.* **144** (2004) 19.
- [44] M.H.M. Marshall, J.R. McKelvie, A.J. Simpson, M.J. Simpson, *Appl. Geochem.* **54** (2015) 43.
- [45] Z. Zhou, N. Chen, X. Cao, T. Chua, J. Mao, R.D. Mandel, E.A. Bettis III, M.L. Thompson, *Geoderma* **223-225** (2014) 54.
- [46] R. Gaidzinski, J. Duailibi Fh., L.M. Tavares, *Appl. Clay Sci.* **54** (2011) 47.
- [47] R. Gaidzinski, P. Osterreicher-Cunha, J. Duailibi Fh., L.M. Tavares, *Appl. Clay Sci.* **43** (2009) 98.
- [48] C. Bertagnolli, M.G.C. Silva, *Mater. Res.* **15**, 2 (2012) 253.
- [49] W.Z. Chang, Y.K. Leong, *Rheologica Acta* **53** (2014) 109.
- [50] P. Souza Santos, *Tecnologia de argilas*, Edgard Blücher, S. Paulo (1992).
- [51] B. Baruah, M. Mishra, C.R. Bhattacharjee, M.C. Nihalani, S.K. Mishra, S.D. Baruah, P. Phukan, R.L. Goswamee, *Appl. Clay Sci.* **80-81** (2013) 169.
- [52] P. Souza Santos, *Ciência e tecnologia de argilas*, 2ª Ed., Edgard Blücher, S. Paulo (2002).
- [53] I.A. Silva, J.M.R. Costa, H.S. Ferreira, R.R. Menezes, G.A. Neves, H.C. Ferreira, *Cerâmica* **58** (2012) 317.
- [54] S.W. Jeong, *Eng. Geology* **154** (2013) 1.
- [55] X. Huang, G. Jiang, Y. He, Y. Na, S. Zhang, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **506** (2016) 467.
- [56] M.G. Temraz, I. Hassanien, *J. Natural Gas Sci. Eng.* **31** (2016) 791.
- [57] S.W. Jeong, J. Locat, J.K. Torrance, S. Leroueil, *Eng. Geology* **196** (2015) 119.
- [58] S. Livescu, *J. Petroleum Sci. Eng.* **98-99** (2012) 174.
- [59] A.J. Basim, *Int. J. Mineral Proc.* **98** (2011) 208.
- [60] H.C.H. Darley, G.R. Gray, *Composition and properties of drilling and completion fluids*, 5th Ed., Gulf Publ, USA (1988).
- (Rec. 29/03/2017, Rev. 09/06/2017, Ac. 24/07/2017)