

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

DESENVOLVIMENTO E INCREMENTAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE ARGILAS ESMECTITICAS PARAIBANAS PARA APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

AUTORES:

Danielly Vieira de Lucena Rocha Souto, Arthur de Oliveira Figueiredo, Lorena Melo de Farias

INSTITUIÇÃO:

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia da Paraíba-IFPB-Campus Campina Grande

DESENVOLVIMENTO E INCREMENTAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE ARGILAS ESMECTITICAS PARAIBANAS PARA APLICAÇÃO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Resumo

As argilas esmectitas devido as suas propriedades apresentam extensiva aplicação em diversos setores, incluindo o de exploração petrolífera, se constituindo como componente indispensável na composição de fluidos de perfuração. O estado da Paraíba apresenta grande variedade dessas argilas, contudo, devido a exploração em grande escala apresenta atualmente esgotamento de parte de suas reservas, gerando assim, grande impacto na qualidade das argilas disponíveis para exploração. Após exploração incessante por mais de 50 anos, observa-se o rareamento de parte das reservas de algumas variedades das argilas bentoníticas no estado da Paraíba, tais como a argila chocolate (CH), considerada como de boa qualidade para aplicação em fluidos de perfuração, contudo, ainda se encontra, em grande quantidade, as argilas denominadas de bofe (argila de cor creme-BO) e a verde-lodo (argila de cor verde escura-VL), pouco utilizadas atualmente nas formulações dos fluidos. Em aplicações voltadas ao desenvolvimento de fluidos de perfuração, o ideal é o uso de argilas esmectíticas de natureza sódica, contudo, devido ao grande consumo, tais argilas apresentam reservas cada vez mais escassas, assim, a busca para otimizar e incrementar as formulações de misturas de argilas agregando o uso de argilas policatiônicas (menor qualidade) são necessárias para a continuidade da atividade de perfuração com o uso desta matéria prima tão eficiente. Deste modo, a partir deste estudo com desenvolvimento de misturas avaliou-se a influência das composições das misturas nas propriedades reológicas dos fluidos de perfuração, a partir da otimização de tais misturas pela técnica do delineamento estatístico de misturas através de experimentos planejados de forma a adequar as propriedades reológicas às especificações da Norma 13 B-1 da API (2003). Os resultados obtidos indicaram os fluidos de perfuração preparados com a argila CH, sem aditivação, apresenta melhor comportamento reológico, quando comparado com as argilas BO e VL, com valores de VA, VP e VF que satisfazem as especificações da norma. para uso na perfuração de poços, observou-se também que a aditivação polimérica oferece uma melhoria nas propriedades reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração preparados com as argilas CH, BO e VL, sendo os melhores resultados obtidos com a incorporação dos polímeros CMC AV. Deste modo, ao final do estudo concluiu-se que é possível o desenvolvimento de fluidos de perfuração argilosos de acordo com a norma a partir de argilas bentoníticas da região de Boa Vista-PB de menor uso para esse fim.

Palavras-chave: argilas esmectitas, fluidos de perfuração, propriedades reológicas e de filtração.

Abstract

Due to their properties, smectite clays are widely used in various sectors, including oil exploration, being this way a indispensable component in the composition of deep-sea fluids. The state of Paraíba has a wide variety of these kind of clays, however, due to large-scale exploration, part of its reserves have been depleted, thus generating a major impact on the quality of the clays available for exploration. After incessant exploration for more than 50 years, occurred a shortage of part of the reserves of some varieties of bentonite clays in the state of Paraíba, such as chocolate clay (CH), considered to be of great quality for application in drilling fluids. However, there are still large quantities of clays called bofe (cream-colored clay - BO) and verde-lodo (dark green clay - VL), which are currently less used in fluid formulations. In applications aimed at the development of drilling fluids, the ideal is to use smectite clays of a sodium nature. However, due to high consumption, such clays have increasingly scarce reserves. Therefore, the search to optimize and improve the formulations of clay mixtures by adding the

use of polycationic clays (lower quality) is necessary for the continuity of drilling activity with the use of this highly efficient raw material. Thus, from this study with the development of mixtures, the influence of the compositions of the mixtures on the rheological properties of the drilling fluids was evaluated, based on the optimization of such mixtures using the statistical design technique of mixtures through experiments planned in order to adapt the physical, chemical and rheological properties to specifications. The results obtained indicated that drilling fluids prepared with CH clay, without additives, presented better rheological behavior when compared to BO and VL clays, with VP and VF values that met the specifications of API Standard 13 B-1 (2003), for use in well drilling. It was also observed that polymeric additives offered an improvement in the rheological and filtration properties of drilling fluids prepared with CH, BO and VL clays, with the best results being obtained with the incorporation of CMC AV polymers. Thus, at the end of the study it was concluded that it is possible to develop clay drilling fluids in accordance with the standard using bentonite clays from the Boa Vista-PB region, which are less used for this purpose.

Keywords: smectite clays, drilling fluids, rheological and filtration properties.

Introdução

O crescimento da utilização de argilas promove intenso interesse científico no eem seu estudo e suas características mais atraentes, tais como: alta adsorção e baixo custo de produção (BARROS *et al.*, 2022). Devido a versatilidade deste mineral ele é aplicado em diversas áreas, seja na agricultura, na indústria petrolífera, indústria têxtil, cosméticos, farmacêutica, metalúrgica, cerâmica, entre inúmeras outras, as argilas representam materiais de imenso interesse tecnológico.

Em relação as diversas aplicações, uma que se destaca é como agente viscosificante em fluidos de perfuração de poços de petróleo (RAMALHO, 2021). Segundo Tonnesen *et al.* (2010) a bentonita é o segundo insumo mineral mais utilizado na formulação de fluidos de perfuração de petróleo em virtude de, principalmente, promoverem excelentes propriedades reológicas e de filtração.

Os fluidos de perfuração contendo argila em sua composição foram segundo Nascimento (2011), um dos primeiros a serem utilizados pela indústria do petróleo e gás e são ainda hoje, amplamente empregados, por apresentarem caráter ambientalmente correto, custo muitas vezes inferior aos demais tipos de fluidos e por atuarem como agente viscosificante, tixotrópico e formador de reboco pela indústria do petróleo. A principal matéria-prima dos fluidos argilosos são as argilas bentoníticas.

Ainda em relação a aplicação em fluidos de perfuração, as esmectitas se destacam e promovem movimentação de centenas de milhões de dólares no mercado mundial. Os fluidos formulados com a argila desta natureza são de grande importância durante toda a operação de perfuração (Nascimento *et al.*, 2010). Devido a essa importância, se justifica a realização de pesquisas em relação à caracterização desse material, com o objetivo de conhecer sua estrutura e suas principais propriedades, e assim, encontrar alternativas por meio de misturas que abrandem o problema do esgotamento de parte das reservas (SILVA & PEREIRA, 2021).

Deste modo, surge a necessidade de solucionar a problemática de como continuar mantendo o uso de argilas provenientes da região de Boa Vista em fluidos de perfuração com o esgotamento das reservas da matéria prima mais comumente aplicadas para tal finalidade.

Uma solução para o problema relativo à escassez de reservas e menor qualidade do insumo mineral com reservas disponíveis para exploração em maior escala é o desenvolvimento de misturas adequadas entre as jazidas de maior quantitativo disponível com as das jazidas mais escassas nas cidades paraibanas (RAMALHO, 2021).

Na perfuração de poços de petróleo existem requisições ambientais que se tornam cada vez mais rígidas, tornando assim o seu estudo mais frequente para buscar novos desenvolvimentos para fluidos a base água. Visto que eles se encontram em crescente utilização e estudo (THOMAS, 2001). A pesquisa justifica-se também por contemplar o estudo de matérias-primas e aditivos brasileiros, evitando a importação, trazendo maior para o mercado do país.

Metodologia

Materiais

Foram estudadas três amostras de argilas bentoníticas provenientes de jazidas da região de Boa Vista-PB, denominadas: Bofe (BO), Chocolate (CH) e Verde lodo (VL). Para o preparo dos fluidos foi utilizada além da mistura de argilas propostas também duas amostras de viscosificantes e uma de lubrificante para conferir lubricidade ao fluido.

Métodos

*Caracterização das amostras de argilas esmectitas

-Capacidade de troca de cátions pelo método de adsorção de azul de metileno (CTC)

A capacidade de troca de cátions (CTC) da argila foi determinada a partir do método de adsorção de azul de metileno (FERREIRA *et al.*, 2008).

-Análise térmica diferencial

A análise térmica diferencial (ATD) determina a diferença da temperatura de uma amostra em relação a uma referência inerte, nesse caso, óxido de alumínio (Al₂O₃). As transformações endotérmicas e exotérmicas aparecem como deflexões em sentidos opostos na curva termodiferencial. As análises das amostras foram realizadas no sistema de Análise Térmica modelo RB-3000-20, operando a 12,5°C/min. A temperatura máxima utilizada na análise térmica diferencial foi de 1000°C e o padrão utilizado nos ensaios de ATD foi o óxido de alumínio (Al₂O₃) calcinado, como já citado anteriormente.

-Difração de raios X (DRX)

Para identificação de constituintes mineralógicos das amostras por meio de um estudo qualitativo foi utilizada a técnica de difração de raios X. As análises de difração de raios X (DRX) das amostras, na forma seca e tratadas com etileno glicol, foram realizadas em equipamento difratômetro de raios X da SHIMADZU, modelo XRD-6000 operando com radiação k-alfa de cobre, com voltagem de 40kV e 30mA de corrente e comprimento de onda $\lambda = 1,5406\text{\AA}$. As amostras foram analisadas com varredura entre 2θ (3°) e 2θ (70°), a velocidade do goniômetro foi 2°/minuto.

*Delineamento de Misturas

As composições das argilas obtidas com as argilas Bofe (BO), Chocolate (CH) e Verde lodo (VL) foram formuladas de acordo com a metodologia de modelagem de misturas do planejamento experimental (CORNELL, 2011). O planejamento utilizado para estabelecer as formulações foi utilizado o em rede simplex centróide {3,2} aumentado. As combinações encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Matriz de planejamento de mistura obtidas através do planejamento em rede simplex centróide {3,2}, aumentado para as argilas BO, CH e VL.

Composições	Argila BO (%)	Argila CH (%)	Argila VL (%)
1	100,00	-	-
2	-	100,00	-
3	-	-	100,00
4	50,00	50,00	-
5	-	50,00	50,00
6	50,00	-	50,00
7	33,33	33,33	33,33
8	66,66	16,66	16,66
9	16,66	66,66	16,66
10	16,66	16,66	66,66

***Preparo das composições de fluidos hidroargilosos**

Os fluidos de perfuração hidroargilosos foram preparados segundo a norma N-2605 (Petrobras, 1998), que consiste em adicionar 24,3 g de argila, correspondente a 4,86% em massa, em 500 mL de água deionizada e agitar durante 20 min a uma velocidade entre 16.000 rpm e 19.000 rpm, em agitador mecânico da marca Hamilton Beach, modelo 936. A seguir, o fluido permaneceu em repouso durante 24h. A mesma metodologia foi seguida para os fluidos aditivados com polímeros.

Para preparação dos fluidos de perfuração hidroargilosos, as argilas foram adicionadas nas concentrações definidas na Tabela 1, sob agitação constante a uma velocidade de 13.000 rpm em agitador Hamilton Beach, modelo 936. Após adição da argila, a velocidade do agitador foi aumentada para 17.000 rpm, permanecendo por 20 minutos sob agitação.

***Estudo reológico**

Para determinação das propriedades reológicas os fluidos hidroargilosos desenvolvidos foram agitados durante 5 minutos em agitador mecânico Hamilton Beach modelo 936, na velocidade de 17.000rpm. Após a agitação, o fluido foi transferido para o recipiente do viscosímetro Fann modelo 35A. O viscosímetro será acionado na velocidade de 600rpm durante 2 minutos e efetuada a leitura. Logo após, a velocidade foi mudada para 300rpm, efetuando a leitura após 15 segundos.

A viscosidade aparente (VA) é dada pelo valor obtido na leitura a 600rpm dividido por 2, dada em cP, e a viscosidade plástica (VP) é a diferença das leituras obtidas a 600 rpm e a 300rpm, dada também em cP de acordo com a norma 13 B-1 da API (2003).

***Determinação do volume de filtrado (VF)**

Foram utilizados filtros-prensa API para determinação do volume de filtrado. Os fluidos foram submetidos a uma pressão de 100 psi por 30min à temperatura ambiente, segundo a norma API. Em seguida, foi coletado o volume de filtrado.

***Levantamento e obtenção de resultados de acordo com a matriz de planejamento elaborada**

A regressão dos dados experimentais para o estudo do comportamento das fluidos foi realizada utilizando-se o programa STATISTICA™10.0. O tratamento dos dados neste programa propiciou a obtenção dos modelos matemáticos codificados (equações de regressão) para as variáveis de resposta propostas. Assim, foram definidas as formulações ótimas de mistura de argilas para melhor desempenho do fluido a partir da determinação dos modelos empíricos codificados de regressão linear dos dados experimentais indicando como cada aditivo se comporta em relação as propriedades reológicas analisadas.

Resultados e Discussão

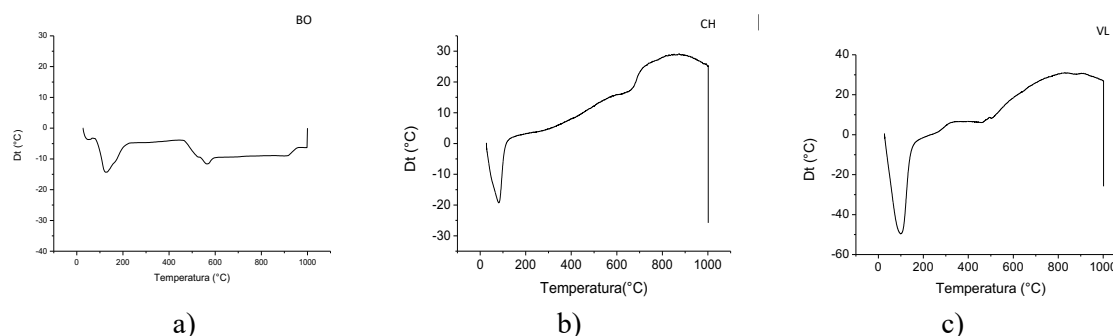
Na Tabela 2 estão apresentados os resultados da CTC, determinada através do método de azul de metileno, das amostras de argilas bentoníticas policatiónicas: bofe (BO), chocolate (CH), e verde lodo (VL) Cinza e Bofe. De acordo com Sousa Santos (1992) a esmectita apresenta valores de CTC na faixa de 80-150 meq/100g de argila. Uma análise dos resultados indica que as amostras estudadas apresentam CTC da ordem de 68 a 92 meq/100g de argila seca, sendo assim, as argilas CH e VL apresentaram valores típicos de argilas montmoriloníticas no estudo de CTC, o que pode ser um indicativo de se apresentarem desempenho satisfatório como componentes de formulações de fluidos de perfuração.

Tabela 2- Capacidade de troca de cátions (CTC) para as amostras estudadas.

NOME DA AMOSTRA	CTC (meq/ 100 g)
Bofe (BO)	68
Chocolate (CH)	92
Verde lodo (VL)	80

Na Figura 1 observa-se as curvas das ATD das amostras de argilas BO, CH e VL.

Figura 1 - Curvas de análise térmica diferencial para as amostras de argilas: a) BO, b) CH e c) VL.



Analisando-se a Figura 1a) observa-se pico endotérmico a cerca 125°C caracterizando provavelmente a presença de água adsorvida. Observa-se também a presença de uma banda exotérmica com pico a cerca de 520°C, que geralmente relaciona-se à presença de hidroxila. Para a curva apresentada na Figura 1c) pode-se observar uma inflexão endotérmica relativa à presença de água em temperatura por volta de 100°C, além disto, observa-se em seguida inflexão endotérmica por volta de 720°C que provavelmente relaciona-se à presença de hidroxila.

Os difratogramas das amostras estudadas podem ser observados na Figuras 2. Os ensaios de difração de raios- X foram realizados com as amostras sem a presença e com a presença de etileno glicol. Para este último, as amostras apresentam a sigla EG após sua nomenclatura normal.

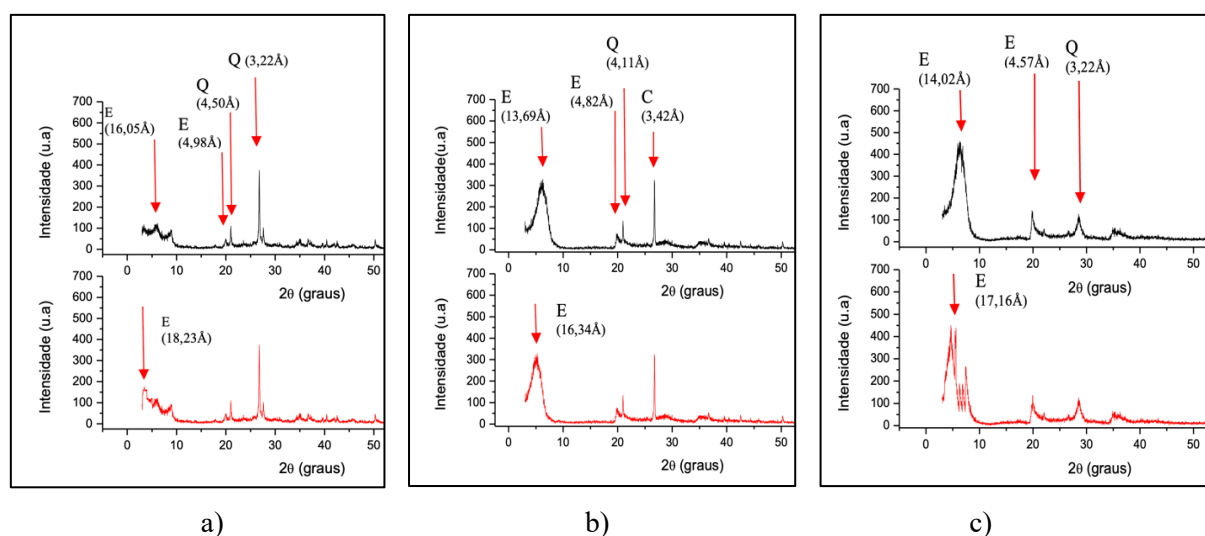
Analisando-se o difratograma da Figura 2a) da argila BO, pode-se observar pico a 16,05 Å com mudança para 18,23Å, após o tratamento com etileno glicol. Visualiza-se também pico a 4,98Å referente à esmectita, picos a 4,50Å e 3,22Å também são destacados e eles devem estar relacionados à presença de quartzo na amostra analisada. A simbologia existente nos gráficos é referente aos seguintes minerais: E - Grupo da Esmectita; C – Caulinita e Q – Quartzo.

O DRX da amostra CH presente na Figura 2b) indica a presença de argila do tipo esmectita e quartzo, tal fato evidencia a característica de que se trate difratogramas típicos de argilas bentoníticas com base em estudos realizados Menezes *et al.*, (2009).

A análise do difratograma da argila VL presente na Figura 2c) evidencia claramente picos característicos da esmectita (deslocamento de 13,69Å para 16,34 Å e pico a 4,82Å). A presença da caulinita fica evidenciada pelos picos a 23,42 Å e 1,82Å e observa-se também picos a 4,11Å relativo ao quartzo.

Os resultados de caracterização indicam que as argilas estudadas apresentam para maior parte dos ensaios características semelhantes às argilas bentonitas amplamente utilizadas em formulações de fluidos de perfuração. A presença, dentre outros, de quartzo e argilomineral esmectítico nas amostras confirmam as suspeitas de que são estas argilas bentoníticas.

Figura 2- Difratoograma de raios X para as amostras de amostras de argilas: a) BO, b) CH e c) VL, com e sem etileno glicol.



Após a caracterização das amostras foi realizada a avaliação de melhor viscosificante a ser aplicado nas formulações. Para isto, foram desenvolvidos fluidos com 100% de cada uma das argilas propostas fazendo uso de viscosificantes de baixa (CMC-BV) e de alta viscosidade (CMC-AV). Os resultados obtidos estão listados na Tabela 3.

Tabela 3- Propriedades reológicas e de filtração dos fluidos de perfuração preparados com as argilas BO, CH e VL, para o fluido de perfuração sem a presença do viscosificante e com a presença do viscosificante de baixa viscosidade (CMC-BV) e de alta viscosidade (CMC-AV).

ARGILA	VISCOSIFICANTE	VA (cP)	VP (cP)
BOFE (BO)	-	6,0	3,0
	CMC-BV	9,0	4,0
	CMC-AV	16,0	5,5
CHOCOLATE (CH)	-	10,0	4,0
	CMC-BV	7,5	5,5
	CMC-AV	21,5	7,5
VERDE LODO (VL)	-	6,5	3,5
	CMC-BV	7,0	4,0
	CMC-AV	19,0	7,5
Especificação da Norma 13 B-1 da API (2003):		VA $\geq$ 15,0 cP e VP $\geq$ 4,0 cP	

Os resultados apresentados na Tabela 3 para os fluidos preparados com as argilas BO, CH e VL sem aditivação, mostram que as viscosidades aparentes (VA) e plásticas (VP) não atendem ao mínimo exigido pela norma para a maioria dos parâmetros (para os valores de VA nenhum deles atendeu o exigido pela norma), observa-se assim a necessidade de aditivação de tais argilas para que seja possível obter uma formulação eficiente em desempenho reológico. Analisando conjuntamente os resultados dos fluidos preparados com as argilas BO, CH e VL observa-se que a aditivação polimérica resulta em melhoria nas propriedades reológicas. Constata-se também diferentes comportamentos para os fluidos aditivados com os CMCs de alta e baixa viscosidade.

Para as formulações em que foi utilizado o CMC de alta viscosidade, observa-se que a ação viscosificante foi mais eficaz e atendimento aos valores especificados pela norma para as formulações

dos três tipos de argila estudados, enquanto para o de baixa viscosidade, alguns parâmetros reológicos ainda se apresentam como insatisfatórios.

Outra análise muito importante é o volume de filtrado (VF). O valor obtido está diretamente relacionado ao volume de fluido de perfuração que invadiria a formação rochosa, em determinadas condições de temperatura e pressão. Assim, esta propriedade foi avaliada na segunda etapa quando a matriz de planejamento foi aplicada para melhor avaliação das composições de misturas das argilas.

Tabela 4- Comportamento reológico das composições baseadas no planejamento de misturas aditivados com viscosificante CMC-AV.

Composições	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
1	16,0	5,5	13,2
2	21,5	7,5	10,6
3	19,0	7,5	11,8
4	18,5	7,0	11,6
5	20,5	7,5	11,0
6	17,5	6,5	12,4
7	18,0	7,0	11,8
8	16,5	6,0	12,8
9	21,0	7,5	11,0
10	19,5	7,0	11,4
Especificações (Norma 13 B-1 da API (2003): $VA \geq 15,0$ $VP \geq 4,0$ $VF \leq 18,0$			

A Tabela 4 apresenta os resultados de VA, VP e VF para os fluidos formulados com as composições de argilas BO, CH e VL. Com análise dos resultados obtidos observa-se que todos os valores atenderam os parâmetros estabelecidos pela Norma 13-B11 da API, sendo os melhores resultados apresentados pelos fluidos 1 e 9, pois apresentam melhor comportamento reológico e menores valores de VF.

A partir dos resultados obtidos foi possível gerar equações de regressão de acordo com vários modelos, correlacionando as proporções das argilas na composição com os parâmetros VA, VP e VF, escolhendo-se as equações que apresentem significância estatística ao nível de 95% de confiança.

Os modelos matemáticos correlacionando os valores de VA, VP e VF com as proporções das argilas organofílicas BO, CH e VL são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Equações correlacionando os valores de VA, VP e VF com as frações mássicas das argilas organofílicas BO, CH e VL.

$VA = 14,99.BO^* + 9,06.CH^* + 18,01.VL^* + 15,82.BO.CH^* + 15,71.BO.VL^* + 4,26.CH.VL$
$VP = 7,2.BO^* + 4,15.CH^* + 6,01.VL^* + 7,63.BO.CH^* + 6,16.BO.VL + 2,45.CH.VL$
$VF = 6,89.BO + 2,79.CH + 2,49.VL + 2,10.BO.CH + 1,33.BO.VL + 2,10.CH.VL - 6,55.BO.CH.VL$

*Todos os coeficientes são estatisticamente significativos ao nível de 95,0% de confiança.

Analisando os termos estatisticamente significativos dos modelos ajustados para VA e VP observa-se que as argilas em isolado, e suas misturas interagem sinergicamente contribuindo para aumentar os valores dessas propriedades, pois, todas apresentam sinal positivo em seus termos das equações.

Para a propriedade de VF os modelos ajustados referente à esta propriedade observam-se que as argilas BO, CH e VL interagem sinergicamente contribuindo para aumentar VF, o mesmo acontece para

interação entre BO e CH e entre Chocolate BO e VL e entre CH e VL. As argilas BO, CH e VL interagem contrariamente, isto é, contribuem para diminuir VF.

Conclusões

Os resultados mostram a importância do estudo de composições de argilas da região de Boa Vista na obtenção de fluidos com comportamento reológico satisfatórios. As composições de argilas apresentam comportamento reológicos em muitas das suas composições de acordo com o estabelecido pela Norma, podendo assim, substituir as industrializadas comumente utilizadas para este fim, tais como a Brasgel PA, para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo.

Os fluidos estudados são promissores, com propriedades de filtração que também atendem as restrições da API e ainda apresentam a vantagem de possuírem um maior volume de reserva frente à escassez de grande parte das mais utilizadas.

Agradecimentos

Ao Programa de Apoio Institucional à Pesquisa – Bolsa de Pesquisador do IFPB pelo incentivo financeiro.

Referências Bibliográficas

- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE – API, Standard procedure for testing drilling fluids. API Recommended practice for field testing of oil-based drilling fluids 13B-1, Dallas, Fourth Edition, March, 2003.
- Cornell, J.A., Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixture Data. 3rd edition, September 2011. 649 p.
- FERREIRA, H. C., Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos, *Cerâmica*, v. 54, p. 77-85, 2008.
- 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.56, p.179-187, 2011.
- PETROBRAS, Argila ativada para fluido de perfuração à base de água na exploração e produção de petróleo, Método, N-2605, 1998.
- RAMALHO, W.J.C.R., Avaliação de argilas naturais e organofílicas nas propriedades reológicas de emulsões base óleo para aplicação em fluidos de perfuração. Mestrado em Ciência e Engenharia de, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 2021.
- SILVA, M. DE L., & PEREIRA, F. M. M., Caracterização de argilas provenientes de indústria de cerâmica vermelha do Município do Crato – Ceará, Brasil. *Research, Society and Development*, 10(10), 2021.
- THOMAS, J. E., Fundamentos de engenharia de petróleo, Ed. Interciência, Rio de Janeiro, RJ, 2001.
- TONNESEN, D. D., BERTOLINO, L. C., LUZ, A. B., SILVA, F. T., TIMOTEO, M. M. O., Caracterização mineralógica e beneficiamento das bentonitas da região de Cubati e Pedra Lavrada-PB. *HOLOS*, v. 28, p. 1 - 14, 2012.